



HAL
open science

Étude d'un réformateur de gazole assisté par plasma dédié au post-traitement des NO_x émis par un moteur Diesel

Alexandre Lebouvier

► **To cite this version:**

Alexandre Lebouvier. Étude d'un réformateur de gazole assisté par plasma dédié au post-traitement des NO_x émis par un moteur Diesel. Sciences de l'ingénieur [physics]. école nationale supérieure des mines de Paris, 2011. Français. NNT : 2011ENMP0037 . tel-03767328

HAL Id: tel-03767328

<https://pastel.hal.science/tel-03767328>

Submitted on 1 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité « Énergétique »

présentée et soutenue publiquement par

Alexandre LEBOUVIER

le 14 novembre 2011

**Étude d'un reformeur de gazole assisté par plasma dédié au
post-traitement des NO_x émis par un moteur Diesel**

Confidentiel 5 ans jusqu'au 14 novembre 2016

Directeurs de thèse : **Laurent FULCHERI**
François CAUNEAU

Jury

M. Alain GLEIZES, Professeur des Universités, Université Paul Sabatier
Mme Armelle VARDELLE, Professeur des Universités, Université de Limoges
M. Jean-Marie CORMIER, Professeur des Universités, Université d'Orléans
M. Jose GONZALEZ-AGUILAR, IMDEA Energia, Madrid
Mme Clarisse DELALONDRE, MFEE, EDF R&D
M. François FRESNET, DELT'A, RENAULT R&D
M. François CAUNEAU, Maître de Recherches ENSMP, MINES ParisTech
M. Laurent FULCHERI, Maître de Recherches ENSMP, MINES ParisTech

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

*A Papy,
A mes Parents,
A mes Frangins*

La théorie, c'est quand on sait tout mais que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne mais que personne ne sait pourquoi. Ici on réunit les deux : rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi.

Albert Einstein

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Laurent Fulcheri, Responsable du groupe Plasma du CEP, pour son soutien et ses conseils tout au long de ses 3 années de thèse. Je remercie également François Cauneau, co-directeur de thèse, qui a accepté de superviser cette thèse en cours de route. Ses connaissances en modélisation m'ont beaucoup apporté.

Je remercie Armelle Vardelle et Jean-Marie Cormier qui ont accepté de rapporter cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté au manuscrit. Je remercie aussi Alain Gleizes pour avoir présider mon jury de thèse. Je remercie aussi les autres membres du jury pour avoir juger cette thèse et en particulier José Gonzalez-Aguilar qui fut mon maître de thèse durant la première année.

Mes remerciements vont également à Adeline Darmon, Ingénieur chez Renault, qui a lancé ce projet de thèse et qui l'a suivi avec force et conviction durant les 2 premières années. Je remercie également vivement Jean-Christophe Béziat qui m'a permis de m'intégrer rapidement à l'équipe Carburants Avancés malgré la distance. Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à François Fresnet, Ingénieur de Recherche chez Renault, pour avoir encadré cette thèse du point de vue industriel durant ces 3 années. Ses connaissances tant technologiques que scientifiques m'ont permis d'apprendre énormément sur la dépollution automobile.

J'adresse également de sincères remerciements à Clarisse Delalondre, Ingénieur de Recherche chez EDF, qui m'a généreusement consacré de son temps pour la mise en place du modèle MHD, la relecture de mes articles et de mon manuscrit.

Je tiens à remercier Noël et Fred, technicien et ingénieur de l'équipe Plasma, pour leurs compétences et leurs aides dans la conception et la mise en place du banc expérimental et sans qui la moindre expérimentation aurait pû devenir un calvaire.

Je remercie aussi Guillaume Petitpas (thèse EMP 2005-2008) et Jean-Damien Rollier (thèse EMP 2002-2006) pour leurs travaux qui ont servi de base solide à mon étude.

Je remercie chaleureusement Thierry Ranchin, directeur du CEP de Sophia Antipolis, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli au sein de son laboratoire. Je remercie vivement les permanents qui nous facilitent la tâche tous les jours, les secrétaires : Marie-Jeanne, Lyliane, Christine et Brigitte ; l'équipe informatique : Patrick, Manu et Laurent et enfin les bibliothécaires : Sylvie et Brigitte.

Je tiens à remercier toutes les personnes dont j'ai croisé la route ici et avec lesquelles j'ai passé de très bons moments. Tout d'abord les stagiaires dont l'équipe des coloc' : Arno, Toff et Audrey, Rom et Adrien avec laquelle j'entretiens toujours une forte amitié. Merci pour toutes les soirées et weekends passés ensemble... Je pense également à Cyrielle, Simeon, Erik et Paul. Mes remerciements vont aussi aux doctorants et ex-doctorants du CEP : Pierre, Armel, Didier, Francky, Eduardo, Pierryves. Je n'oublie pas non plus mes collègues de bureau et les personnes avec lesquelles j'ai mangé tous les midis et pris des pauses pendant trois ans, en particulier Nils, Raph, Alexis et Jesus. Merci pour ces moments de détente et de rires. Je tiens à saluer aussi tous les volleyeurs avec lesquels j'ai partagé les plaisirs du ballon rond.

J'ai une pensée aussi pour les doctorants de Renault, avec lesquels j'ai passé de bons moments et qui m'ont intégré malgré que je ne sois pas souvent présent, en particulier Florent, Moez et Alexis. Bon courage pour vos thèses !

Bien sur, je ne peux oublier ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes choix et m'a donné les moyens de réussir. Un énorme Merci donc à mes parents et à mes frangins.

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	v
Abréviations, Notations et Symboles Mathématiques	ix
Contexte et enjeux	1
1 État de l'art	5
1.1 Émissions des oxydes d'azote	5
1.1.1 Généralités	5
1.1.2 Mécanismes de formation des NO _x	7
1.2 Procédés de traitement des NO _x dans l'automobile	9
1.2.1 Moteurs essence	9
1.2.2 Moteurs Diesel	9
1.3 Le reformage	16
1.3.1 Réactions de reformage	16
1.3.2 Reformage assisté par plasma	18
1.3.3 Reformage du gazole	21
1.4 La modélisation MHD des arcs plasmas	26
1.4.1 La modélisation des arcs de forts courants	26
1.4.2 La modélisation des arcs de faibles courants	31
1.5 La modélisation du reformage	31
1.5.1 Modélisation cinétique	32
1.5.2 Modélisation CFD de l'écoulement	35
1.5.3 Couplage CFD / cinétique chimique	36
1.6 Conclusion du chapitre	38

2	Banc expérimental et moyens d'analyse	41
2.1	Dispositif global	41
2.2	Système d'alimentation	43
2.2.1	Alimentation en réactifs	43
2.2.2	Evaporation et préchauffage des réactifs	44
2.2.3	Source électrique	45
2.3	Réacteur plasma	47
2.3.1	Système de décharge	49
2.3.2	Zone post-plasma	53
2.3.3	Douche de refroidissement	53
2.3.4	Système d'extraction et de traitement des gaz	54
2.4	Moyens d'analyse	55
2.4.1	Analyse chimique des gaz	55
2.4.2	Analyse électrique	59
2.4.3	Analyse par caméra rapide	59
2.4.4	Acquisition des données	59
2.5	Conclusion du chapitre	61
3	Etude expérimentale du reformage du gazole assisté par plasma	63
3.1	Paramètres d'estimation des performances du système	63
3.2	Oxydation partielle du gazole	65
3.2.1	Influence du rapport O/C	66
3.2.2	Influence du courant électrique	69
3.3	Reformage autotherme du gazole	71
3.4	Reformage du gazole par les gaz d'échappement : application à la purge d'un NO _x Trap	75
3.4.1	Description des cas d'études	75
3.4.2	Influence of O/C ratio	76
3.4.3	Influence of Input Current	80
3.4.4	Influence of Exhaust Gas Flow Rate	82
3.4.5	Influence of Cathode Length	84
3.4.6	Conclusions and Perspectives	84
3.5	Conclusion du chapitre	85
4	Modélisation MHD de l'arc plasma en conditions non-réactives	87
4.1	Modèle préliminaire : injection axiale des gaz	87
4.1.1	Abstract	87
4.1.2	Mathematical model	88
4.1.3	Results	93
4.1.4	Conclusion	105
4.2	Injection vortex du gaz plasmagène	107
4.2.1	Modélisation de la géométrie de la zone d'entrée	107
4.2.2	Définition d'un profil d'injection vortex en entrée	112
4.3	Reclaquage de l'arc à la cathode	123
4.3.1	Description du modèle	123
4.3.2	Results and discussion	124
4.3.3	Conclusions and perspectives	133

4.4	Conclusion du chapitre	134
5	Modélisation du reformage du gazole assisté par plasma	137
5.1	Modélisation 3D de la zone d'entrée : application à la diminution des pertes de charge du système	137
5.1.1	Présentation du modèle	138
5.1.2	Maillages et conditions aux limites	138
5.1.3	Estimation et optimisation des pertes de charge à l'entrée de la torche	140
5.2	Modélisation thermodynamique	141
5.2.1	Présentation du modèle	141
5.2.2	Influence du ratio O/C	141
5.3	Modélisation cinétique 1D hétérogène	141
5.3.1	Présentation du modèle	143
5.3.2	Choix et validation du schéma cinétique	145
5.3.3	Influence du ratio O/C	147
5.3.4	Influence du rayon de l'arc plasma	150
5.3.5	Influence de la puissance électrique injectée et de la température initiale	151
5.3.6	Influence de la pression	152
5.3.7	Comparaison du modèle cinétique 1D hétérogène avec les résultats expérimentaux	153
5.4	Modèle couplé CFD-cinétique en 2D axisymétrique	156
5.4.1	Abstract	156
5.4.2	Mathematical Model	156
5.4.3	Results and discussion	161
5.4.4	Conclusions	168
5.5	Conclusion du chapitre	168
	Conclusions et Perspectives	171
	Bibliographie	174
	Annexe A : Article publié sur les résultats expérimentaux	191
	Annexe B : Article publié sur la modélisation MHD en injection axiale	205
	Annexe C : Article soumis sur le reclaquage à la cathode	219
	Annexe D : Article publié sur le modèle cinétique 1D	235
	Annexe E : Article publié sur la modélisation couplée CFD/cinétique	243
	Annexe F : Schéma du <i>n</i>-heptane utilisé dans le modèle 2D axisymétrique	253

TABLE DES MATIÈRES

Abréviations, Notations et Symboles Mathématiques

α	Rapport entre la section de l'arc et celle de la tuyère
A	Facteur pré-exponentiel (loi d'Arrhenius)
\vec{A}	Potentiel vecteur
AC	Abréviation pour : <i>Alternative Current</i> (ou courant alternatif)
ATR	Abréviation pour : <i>Autothermal Reforming</i> (ou reformage autotherme)
B	Facteur exponentiel (loi d'Arrhenius)
\vec{B}	Champ magnétique
Γ_ϕ	Coefficient de diffusion du scalaire ϕ
CFD	Abréviation pour : <i>Computational Fluid Dynamics</i> (ou mécanique des fluides numériques)
COV / VOC	Abréviation pour : Composés Organiques Volatils
C_p	Chaleur spécifique
CPG	Abréviation pour : Chromatographie en Phase Gazeuse
ΔP	Pertes de charge
DBD	Abréviation pour : <i>Dielectric Barrier Discharge</i> (ou décharge à barrière diélectrique)
DC	Abréviation pour : <i>Direct Current</i> (ou courant continu)
DMT	Abréviation pour : Débitmètre Massique Thermique
DOC	Abréviation pour : <i>Diesel Oxidation Catalyst</i> (ou catalyseur d'oxydation Diesel)
ϵ	Taux de dissipation
\vec{E}	Champ électrique
E_a	Énergie d'activation
E_c	Champ électrique seuil pour le claquage
EDC	Abréviation pour : <i>Eddy Dissipation Concept</i>

EGR	Abréviation pour : <i>Exhaust Gas Recirculation</i> (ou recirculation des gaz d'échappement)
ETL / LTE	Abréviation pour : Équilibre Thermodynamique Local
ϕ	Richesse moteur ou Chute de potentiel aux bornes de la décharge
FAP	Abréviation pour : Filtre à Particules
\vec{F}_L	Forces de Lorentz
\vec{g}	Champ de pesanteur
GE	Abréviation pour : Gaz d'échappement
η	Rendement énergétique
h	Enthalpie
HC	Abréviation pour : Hydrocarbures imbrûlés
HT	Abréviation pour : Haute Tension
HCCI	Abréviation pour : <i>Homogeneous Charged Compression Ignition</i>
I	Intensité du courant
\vec{J}	Densité de courant
k	Énergie cinétique turbulente ou Vitesse de réaction
λ	Conductivité thermique
$L_{tuyère}$	Longueur de la tuyère
μ_0	Perméabilité du vide ($4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$)
μ_l	Viscosité dynamique laminaire
μ_t	Viscosité dynamique turbulente
\bar{M}	Masse molaire moyenne
MHD	Abréviation pour : Magnétohydrodynamique
M_i	Masse molaire de l'espèce i
ν	Énergie spécifique
\vec{n}	Vecteur normal à une surface
\vec{n}_a	Vecteur normal à l'anode
NEDC	Abréviation pour : <i>New European Driving Cycle</i>
NETL / NLTE	Abréviation pour : Hors Équilibre Thermodynamique Local
Nm^3/h	Débit de gaz en mètres cube par heure, dans les conditions normales
NO_x	Abréviation pour : Oxydes d'azote
NSR	Abréviation pour : <i>NO_x Storage and Reduction</i>
NTP	Abréviation pour : <i>Non-Thermal Plasma</i> (ou plasma non-thermique)
ρ	Masse volumique
P_{plasma}	Puissance électrique dissipée par le plasma
P	Pression
PCI	Abréviation pour : Pouvoir Calorifique Inférieur, molaire ou massique
PCO	Abréviation pour : Pouvoir comburivore
PFR	Abréviation pour : <i>Plug Flow Reactor</i> (ou réacteur piston)
PID	Abréviation pour : Proportionnel Intégral Dérivé
P_k	Taux de production de l'énergie cinétique turbulente
PM	Abréviation pour : <i>Particulate Matter</i> (ou particules en suspension)
PO_x	Abréviation pour : <i>Partial Oxidation</i> (ou oxydation partielle)
P_r	Nombre de Prandtl
PSR	Abréviation pour : <i>Perfectly Stirred Reactor</i> (ou réacteur parfaitement mélangé)
Q_{air}	Débit d'air

Q_i	Débit de l'espèce i
R	Constante des gaz parfaits ($8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) ou Rayon
R_a	Rayon de l'anode
R_c	Rayon de la cathode
RANS	Abréviation pour : <i>Reynolds Average Navier-Stokes</i>
Re	Nombre de Reynolds
REGR	Abréviation pour : <i>Reformed Exhaust Gas Recirculation</i>
RNG	Abréviation pour : <i>ReNormalization Group</i>
$R_{tuyère}$	Rayon intérieur de la tuyère
σ	Conductivité électrique
S	Nombre de <i>Swirl</i>
S_ϕ	Terme source du scalaire ϕ
SCR	Abréviation pour : <i>Selective Catalytic Reduction</i> (ou réduction catalytique sélective)
S_i	Sélectivité de l'espèce i
SR	Abréviation pour : <i>Steam Reforming</i> (ou vaporeformage)
S_{rad}	Pertes par radiation
τ	Taux de conversion
$\bar{\tau}$	Tenseur des contraintes de Reynolds
$\tau_{itération}$	Pas de temps itératif
t	Temps
T	Température
T_{in}	Température d'entrée des gaz
T_e	Température des électrons
T_h	Température des particules lourdes
T_{out}	Température de sortie des gaz
u	Composante radiale de la vitesse
UDF	Abréviation pour : <i>User Defined Function</i>
UV	Abréviation pour : Ultraviolet
V	Volume
\vec{V}	Vecteur vitesse
v	Composante tangentielle de la vitesse
V_b	Tension de claquage
w	Composante axiale de la vitesse
WGS	Abréviation pour : <i>Water Gas Shift</i> (ou réaction de gaz à l'eau)
X_i	Fraction molaire de l'espèce i
Z	Déficiencia en hidrógeno por rapport a la formulacion generala d'un hydrocarbure : $C_n H_{2n+Z}$

Contexte et enjeux

La pollution atmosphérique, engendrée notamment par les secteurs économiques primaires et secondaires ainsi que par le secteur des transports, impacte fortement le climat et la santé publique. Parmi ces polluants, les oxydes d'azote, communément appelés « NO_x » (formules chimiques : NO et NO₂), sont des gaz rejetés lors d'une combustion et sont nocifs pour la santé. Ils sont très irritants, surtout pour les yeux, et pénètrent profondément dans les poumons. Ils peuvent altérer l'activité respiratoire et provoquer des infections microbiennes. Au niveau environnemental, les NO_x provoquent l'acidification et l'eutrophisation des lacs. Ils sont également à l'origine des pluies acides et d'une partie de l'ozone troposphérique.

En 2009 en France, 69 % des rejets de NO_x provenaient du secteur des transports [1]. Les moteurs Diesel, plus émetteurs de NO_x que les moteurs essence, représentaient en 2006 plus de 70 % des ventes de véhicules neufs en France dont les citadines représentaient plus de 40 % [1]. La figure 1 montre bien l'importance d'un traitement efficace des émissions de NO_x surtout en milieu urbain où le trafic routier est plus dense.

Dans le but de limiter l'émission de polluants, des normes anti-pollution au niveau européen, qui deviennent de plus en plus drastiques, ont été mises en place. Dans le secteur des transports, les normes Euro visent à diminuer significativement les rejets polluants des gaz d'échappement (cf. tableaux 2 et 3). La norme Euro 5 est entrée en vigueur en septembre 2009. Le CO₂ n'est pas pris en compte car il n'est pas directement nocif pour la santé. Tous les constructeurs automobiles effectuent actuellement des recherches en vue de respecter la future norme Euro 6 encore plus contraignante, qui sera applicable au 1^{er} septembre 2014. En effet, la norme Euro 5 a été satisfaite par la plupart des constructeurs en généralisant les filtres à particules sur les véhicules Diesel. Les seuils de la norme Euro 6 sont sensiblement les mêmes que la norme Euro 5 mis à part pour les moteurs Diesel qui devront réduire de 56 % leurs émissions de NO_x et verront un plafonnement des émissions combinées des HC et des NO_x à 170 mg/km.

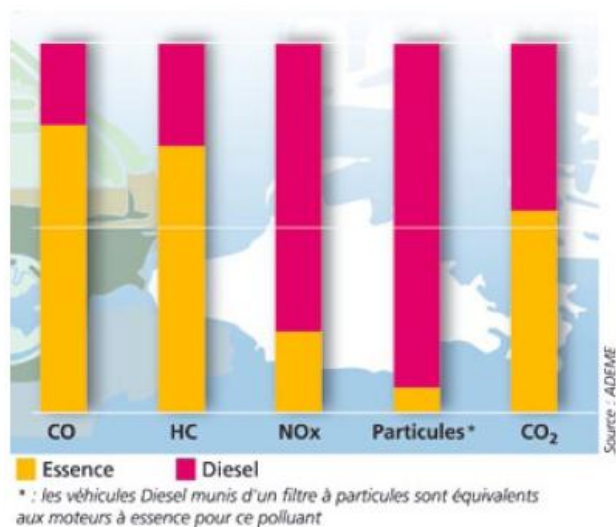


FIGURE 1: Comparaison des émissions polluantes en fonction du type de motorisation [2]

TABLEAU 2: Normes européennes des véhicules à moteur Diesel (en mg/km)

Norme	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Date de mise en application	1993	1996	2000	2005	09/2009	09/2014
Oxydes d'azote (NO _x)	-	700	500	250	180	80
Monoxyde de carbone (CO)	2720	1000	640	500	500	500
Hydrocarbures (HC + NO _x)	970	900	560	300	230	170
Particules (PM)	140	100	50	25	5	5

TABLEAU 3: Normes européennes des véhicules à moteur essence, GPL ou GNV (en mg/km)

Norme	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Oxydes d'azote (NO _x)	1000	500	150	80	60	60
Monoxyde de carbone (CO)	2800	2200	2200	1000	1000	1000
Hydrocarbures (HC + NO _x)	1000	500	200	100	100	100
Particules (PM)	-	-	-	-	5	5

Pour réduire les émissions de NO_x émis par les moteurs Diesel, une technologie de piège à NO_x (ou *NO_x trap*) a été mise au point par les constructeurs automobiles. Dans les conditions normales de fonctionnement du moteur Diesel, le NO_x trap stocke les NO_x émis par le moteur sous forme de nitrates. La capacité de stockage du NO_x trap étant limitée, il est nécessaire de purger le piège périodiquement afin d'éliminer ces nitrates. Cette purge consiste à élever la richesse de l'échappement par contrôle moteur, ce qui permet d'apporter des réducteurs chimiques et ainsi de convertir les nitrates en azote. La purge des pièges à NO_x par contrôle moteur présente plusieurs inconvénients. D'une part, la purge entraîne une surconsommation en gazole de 2 à 3 %, d'autre part elle conduit au passage de gazole dans l'huile moteur (phénomène dit de « dilution d'huile » qui accentue les contraintes sur la vidange de l'huile).

En alternative à la stratégie de purge par contrôle moteur, il est possible d'utiliser un reformeur pour assister le piège à NO_x . Un reformeur est un dispositif qui permet de transformer un hydrocarbure en un mélange, appelé reformat, riche en hydrogène (H_2) et en monoxyde de carbone (CO). Grâce à ses propriétés réductrices, le reformat permet de purger les NO_x stockés dans le NO_x trap. Par rapport à une stratégie par contrôle moteur, l'utilisation d'un reformeur a les avantages :

- de supprimer l'impact du post-traitement des NO_x sur le fonctionnement du moteur
- d'obtenir une grande « souplesse » d'utilisation grâce à la possibilité de faire la purge du NO_x trap pratiquement dans toutes les conditions de roulage du véhicule
- de s'affranchir du problème de la dilution d'huile

Ce système de purge par action d'un reformeur est étudié au sein de Renault par voie catalytique. Pour éviter la mise en place d'une pompe à air additionnelle qui augmenterait considérablement le coût de la ligne d'échappement, le reformage du gazole est directement réalisé par les gaz d'échappement. Le Centre Energétique et Procédés de MINES ParisTech, situé à Sophia Antipolis, dispose d'une technologie de reformeur plasma. Ce procédé de reformage par voie plasma a été développé précédemment durant deux travaux de thèse : *Etudes théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors-équilibre* de J.-D. Rollier [3] et *Étude du reformage d'hydrocarbures liquides assisté par plasma hors-équilibre pour la production de gaz de synthèse* de G. Petitpas [4]. Ce procédé est basé sur une technologie plasma d'arc non-thermique, de type pointe-cylindre, à faible courant et haute tension. Bien qu'il nécessite une consommation électrique et un pilotage particulier, un reformeur plasma apporte un certain nombre d'avantages par rapport au reformage catalytique par son coût, sa mise en température instantanée, sa compacité et son cycle d'allumage et d'extinction rapide.

Objectifs de la thèse

Les objectifs de ces travaux de thèse sont d'étudier expérimentalement le reformage du gazole par les gaz d'échappement pour la production de gaz de synthèse. Ces conditions représentent une contrainte très sévère d'un point de vue énergétique. Cette étude devra donc déterminer tout d'abord la faisabilité du reformage de gazole

dans de telles conditions. Ensuite, l'étude déterminera les paramètres optimaux en vue de l'application embarquée pour deux points de fonctionnement moteur fournis par le constructeur. Enfin, la viabilité du reformeur plasma à bord d'un véhicule doit être analysée.

Ce travail devra aussi permettre une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques dans ces conditions particulières de reformage par voie plasma, ainsi qu'une meilleure compréhension des phénomènes physiques du plasma lui-même. Pour cela, un important travail de modélisation hydrodynamique, cinétique et MHD (MagnétoHydroDynamique) sera effectué en parallèle des expérimentations.

Ces travaux de recherche ont été financés par Renault S.A.S. (site du Technocentre à Guyancourt) sous convention CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche). En conséquence, une partie de la thèse a été réalisée chez l'industriel.

Présentation du manuscrit

Ce mémoire de thèse se décompose selon 5 chapitres :

Le chapitre 1 permet d'introduire le contexte scientifique et technique dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Il permet également d'établir un état de l'art des outils expérimentaux pour l'étude du reformage d'hydrocarbures par voie plasma. Un état de l'art des outils numériques a également été réalisé en différenciant les modèles MHD (pour l'étude des phénomènes plasmas), des modèles cinétiques et CFD/cinétique couplés (pour l'étude du reformage d'hydrocarbures et des interactions avec les phénomènes hydrodynamiques).

Le chapitre 2 détaille le banc expérimental qui a été adapté dans le but d'étudier l'application de purge d'un NO_x trap. Le système d'injection, le réacteur plasma, le post-réacteur ainsi que les moyens d'analyse associés sont développés dans cette partie.

Le chapitre 3 synthétise les résultats expérimentaux obtenus dans des conditions réactives avec un gaz de complexité croissante. L'oxydation partielle du gazole, le reformage autotherme et le reformage du gazole par les gaz d'échappement ont été successivement étudiés. Ce chapitre permet de trancher sur la faisabilité et la viabilité du procédé plasma à bord d'un véhicule.

Le chapitre 4 s'intéresse à la mise en place d'un modèle 3D MHD instationnaire pour l'étude de notre torche à arc non-transféré à faible courant et haute tension dans des conditions de fonctionnement non-réactives. Ce modèle, développé sous *Code_Saturne*[®], est de complexité croissante. Dans un premier temps, l'injection des gaz est considérée axiale puis vortex. Enfin, un modèle de reclaquage à la cathode a été implémenté. Chacun de ses 3 modèles a subi une étude paramétrique sur le courant et le débit.

Enfin, le chapitre 5 s'attache à la modélisation cinétique et CFD pour comprendre les écoulements réactionnels dans la torche. Un modèle 3D non-réactif a tout d'abord permis d'étudier les pertes de charge en entrée de torche. Un modèle 1D réactif a aussi permis de décrire avec précision les réactions intervenant dans le reformage du *n*-heptane avec les gaz d'échappement. Enfin, un modèle couplant la CFD et un mécanisme réactionnel réduit du *n*-heptane nous a donné les moyens de décomposer avec précision les différentes phases réactionnelles du reformage.

CHAPITRE 1

État de l'art

1.1 Émissions des oxydes d'azote

1.1.1 Généralités

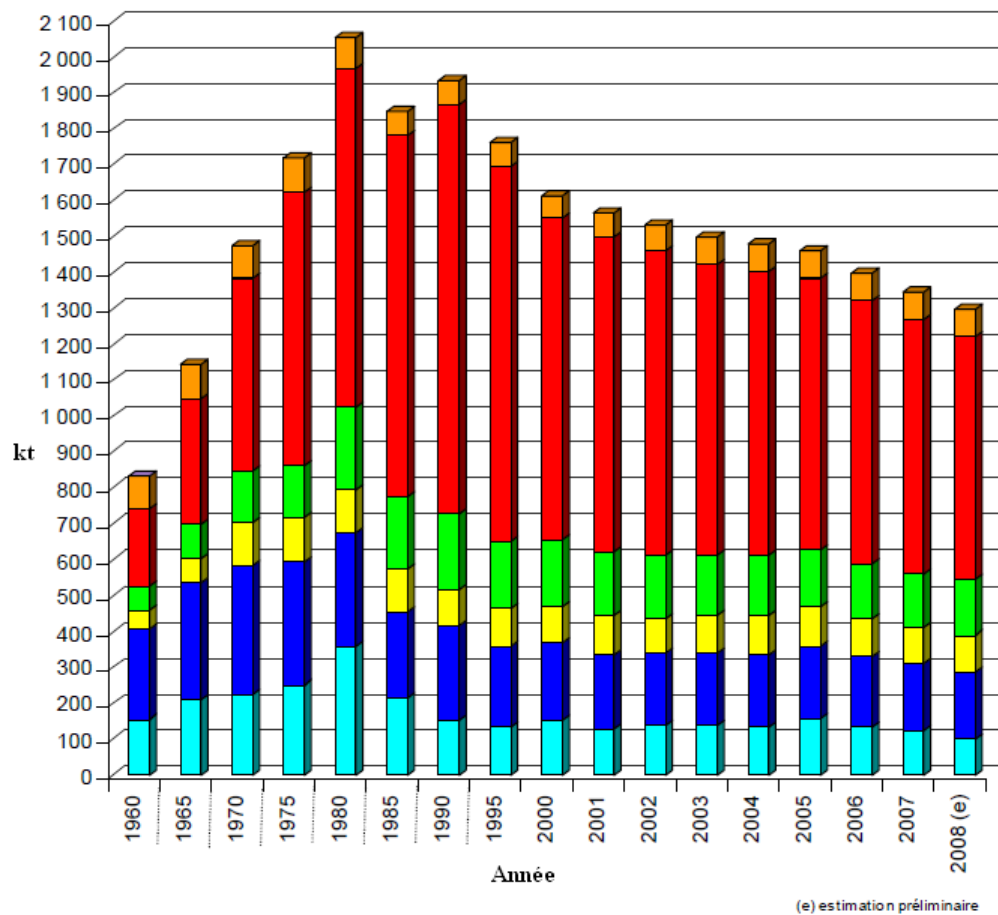
Les oxydes d'azote sont : le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), le peroxyde d'azote (N₂O₄, forme dimère du dioxyde d'azote), le trioxyde d'azote (N₂O₃), le pentoxyde d'azote (N₂O₅) et enfin le protoxyde d'azote (N₂O). Seuls NO et NO₂ sont communément appelés sous une forme abrégée « NO_x ».

NO, aussi connu sous le nom d'oxyde nitrique, est un gaz inflammable et incolore à température ambiante. Son odeur est perceptible à partir de 0,3 ppm et il est toxique à partir de 13 ppm. NO est facilement oxydé par l'oxygène de l'air pour former NO₂. NO₂ est un gaz oxydant très puissant de couleur brune rougeâtre, ininflammable, et possédant une odeur âcre déplaisante.

La principale source d'émission des NO_x provient de la combustion d'hydrocarbures. En France métropolitaine, en 2007, le secteur des transports était le plus important émetteur de NO_x avec environ 60 % des émissions. L'industrie manufacturière représentait 14 % des émissions de NO_x, l'agriculture 11%, le secteur de la transformation d'énergie environ 9 % et enfin le secteur résidentiel et tertiaire avec 7 % (cf. fig. 1.1).

Les effets sur la santé sont essentiellement provoqués par NO₂ qui réagit instantanément avec l'eau de la muqueuse des poumons pour former de l'acide nitrique (HNO₃). Il pénètre dans les plus fines ramifications respiratoires et entraîne une dégradation de la respiration, une hyperréactivité des bronches chez les asthmatiques et une augmentation de la sensibilité des bronches aux infections microbiennes chez les enfants. Les seuils de toxicité des oxydes d'azote définis par l'OMS recommande de ne pas dépasser 400 µg/m³ de moyenne sur 1 heure et 150 µg/m³ de moyenne

1.1 Émissions des oxydes d'azote



(e) estimation préliminaire

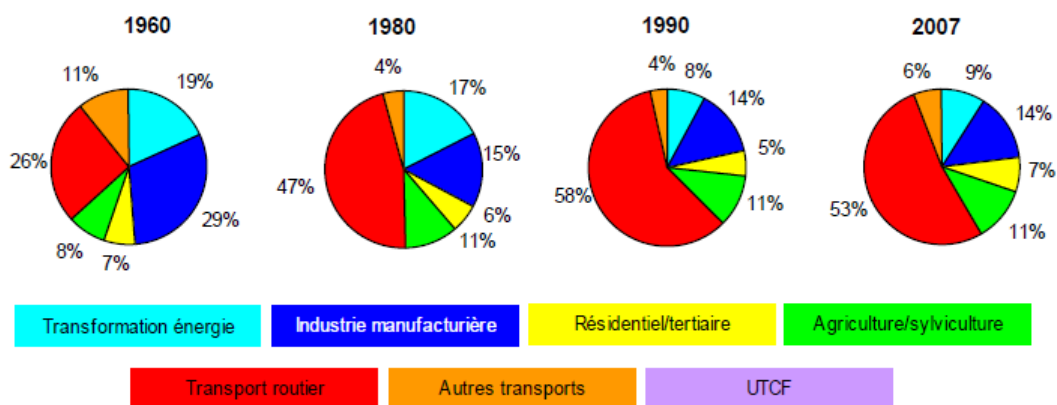


FIGURE 1.1: Évolution des émissions de NO_x en kt par secteur en France métropolitaine [5].

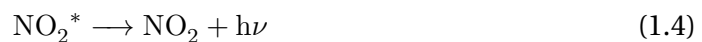
sur 24 heures. De plus, la toxicité des NO_x est exaltée en présence d'autres polluants atmosphériques.

Au niveau environnemental, les oxydes d'azote interviennent dans le processus de formation de l'ozone troposphérique par voie photochimique. En effet, le NO_2 est décomposé en NO et O sous l'action d'un rayonnement ultraviolet. L'oxygène atomique O se recombine ensuite avec l'oxygène pour former de l'ozone (O_3) :



Cet ozone produit à basse atmosphère provoque également des difficultés respiratoires, mais il ne doit pas être confondu avec l'ozone à haute atmosphère (stratosphérique) qui nous protège des rayons UV. Les oxydes d'azote contribuent également aux pluies acides et à l'acidification des lacs car l'ion nitrate NO_3^- est très soluble dans l'eau. Par apport de nitrates, ils provoquent aussi l'eutrophisation des lacs, c'est-à-dire l'apport excessif de substances nutritives provoquant une forte production d'algues et de plantes aquatiques. Cette biomasse créée conduit à un appauvrissement critique des eaux en oxygène et à une asphyxie de l'écosystème.

La détection des NO_x est essentiellement effectuée par chimiluminescence qui constitue la méthode de référence en Europe. Tout d'abord, un premier échantillon mélangé avec O_3 , produit par un générateur interne, provoque une réaction de chimiluminescence entre NO et O_3 pour former NO_2 à l'état excité (NO_2^*) (cf. eq. 1.3). La désexcitation de NO_2^* engendre l'émission d'un rayonnement détecté par un photomultiplicateur, proportionnel à la quantité de NO présent (cf. eq. 1.4). La deuxième partie de l'échantillon passe dans une deuxième voie où NO_2 est d'abord converti en NO , par un convertisseur à molybdène par exemple, avant de subir les mêmes réactions que précédemment. Par ces deux voies, on est capable de déterminer la concentration en NO et en NO_x dans l'échantillon. La concentration en NO_2 est déduite par le calcul de la différence.



1.1.2 Mécanismes de formation des NO_x

Les NO_x issus de la combustion ont trois origines qui seront abordées dans cette partie :

- Les NO_x thermiques
- Les NO_x rapides
- Les NO_x carburants

Les NO_x thermiques

Le premier mécanisme de formation des NO_x a été mis en évidence par Zel'dovich en 1946 [6]. Il est basé sur une production thermique des NO_x. Cette formation de NO_x est favorisée par les hautes températures, supérieures à 1800 K, que l'on retrouve lors de la combustion. Le mécanisme de Zel'dovich est encore couramment utilisé comme base des schémas réactionnels faisant intervenir les NO_x. Les trois réactions principales peuvent s'écrire comme suit [7] :



D'où la réaction globale :



La quantité de NO produit dépend donc de la quantité de N₂ et de O₂ présente, mais ne dépend pas de la nature du combustible. La vitesse de production de NO varie exponentiellement avec la température, et augmente avec la concentration d'oxygène atomique et d'azote. Ainsi, la formation de NO_x thermique est rapide dans les zones de flamme où la température est élevée et où la concentration en hydrocarbures est faible. Le mécanisme radicalaire en chaîne de Zel'dovich est celui qui est majoritairement à l'origine de la formation des NO_x dans les conditions classiques de fonctionnement des moteurs Diesel.

Les NO_x rapides

Un second mécanisme régulièrement utilisé est celui de Fenimore, identifié en 1971. Il fait référence aux NO_x créés spontanément dans la zone de flamme, appelés aussi *prompt NO_x*, avant que les mécanismes thermiques ne prennent place, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 1800 K. Les temps de réaction sont plus faibles que dans le cas de Zel'dovich. Ce mécanisme se développe en présence de zones riches en hydrocarbures et passe par des intermédiaires hydrocarbonés tel que le HCN. Les réactions prépondérantes sont les suivantes [7] :



Les NO_x carburants

Les *Fuel NO_x* ou « NO_x » carburants ont été constatés lors de certains procédés de combustion comme étant prépondérants mais ils sont encore mal connus. Un combustible peut contenir jusqu'à 2 % en masse d'azote. Cette source d'azote peut provoquer la formation de NO_x lors de la combustion par oxydation avec l'oxygène de l'air. La formation des *Fuel NO_x* passe par la formation d'intermédiaires azotés comme HCN et NH_3 , mais on peut également rencontrer des espèces radicalaires comme CN^* , NH ou bien encore le radical N^* .

1.2 Procédés de traitement des NO_x dans l'automobile

Pour lutter contre l'émission des NO_x , deux stratégies ont vu le jour. La première concerne les méthodes dites primaires qui luttent à la source contre la formation des NO_x . La seconde se rapporte aux méthodes dites secondaires qui traiteront en aval les NO_x déjà formés (post-traitement). Cette partie s'intéresse à l'application de ces méthodes de traitement des NO_x dans l'industrie automobile qui sont des applications mobiles requérant des procédés compacts et autonomes.

Le traitement des NO_x , provenant en grande partie des moteurs Diesel, est devenu un enjeu majeur des constructeurs automobiles. Il est nécessaire de différencier les moteurs essence, fonctionnant à mélange stœchiométrique, des moteurs Diesel, fonctionnant en excès d'air.

1.2.1 Moteurs essence

Le catalyseur trois voies (traitement simultané des NO_x , CO et HC) est la solution de traitement des NO_x la plus utilisée sur les moteurs essence et quasiment la seule. Il utilise un substrat céramique ou métallique pourvu d'un revêtement actif composé d'alumine, de cérine et d'autres oxydes en association avec des métaux précieux : platine, palladium et rhodium. Les moteurs à essence fonctionnent avec un rapport air / carburant stœchiométrique précis de 14,6/1 pour permettre une combustion optimale, et limiter la formation de polluants (cf. fig. 1.2). Les catalyseurs trois voies sont extrêmement efficaces pour en traiter les gaz d'échappement si la stœchiométrie est parfaitement respectée. Une sonde lambda, appelée aussi sonde à oxygène, reliée à un calculateur électronique permet de gérer la bonne tenue de ce rapport. Le catalyseur peut ainsi oxyder simultanément le CO et les HC en CO_2 et H_2O tout en réduisant les NO_x en azote.

1.2.2 Moteurs Diesel

Méthodes primaires

Nous avons vu précédemment que les NO_x sont formés, en majeure partie, par simple effet d'augmentation de la température et que leurs émissions sont maximales pour une richesse allant de 0,9 à 0,95. Par conséquent, les procédés de réduction de ces émissions consistent à abaisser la température de flamme lors de la combustion et à augmenter la richesse.

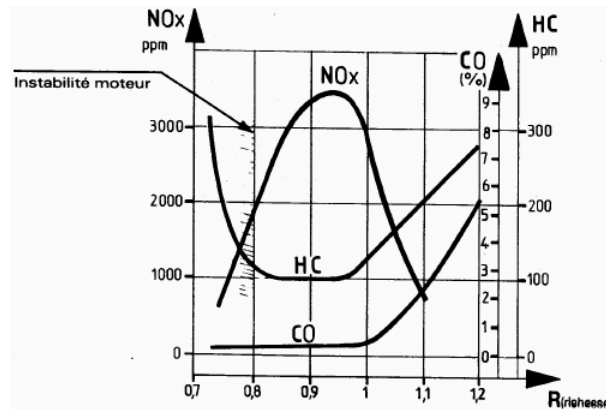


FIGURE 1.2: Teneur en CO, HC et NO_x des gaz d'échappement en fonction de la richesse du mélange à l'admission.

Les motoristes travaillent sans cesse à l'amélioration des techniques d'injection et de combustion de l'hydrocarbure pour créer un mélange plus homogène et ainsi éviter les points chauds, plus favorables à la création des NO_x thermiques. Pour cela, ils développent des injecteurs multipoints, augmentent la pression de pulvérisation et optimisent la géométrie de la chambre de combustion.

Nous allons ici plus spécifiquement détailler l'EGR et la combustion homogène de type HCCI qui constituent respectivement une technique qui a fait ses preuves et une technique d'avenir.

L'EGR : Recirculation des gaz d'échappement L'EGR (pour *Exhaust Gas Recirculation*) a un double effet. Il réduit la concentration en oxygène du mélange et injecte des espèces telles que le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau qui vont absorber une partie des calories de la combustion, d'où une diminution des températures mises en jeu.

Le principe de fonctionnement de l'EGR est présenté sur la fig. 1.3. Dans l'EGR classique (dit « haute pression »), une partie des gaz d'échappement est prélevée en amont du turbocompresseur où la pression est élevée, puis directement redirigée vers l'admission et mélangée avec l'air frais. Des forts taux d'EGR permettent d'obtenir des réductions très importantes des émissions de NO_x. Néanmoins, si le taux d'EGR est très élevé, on observe un accroissement considérable des émissions de suies. Le filtre à particule permet alors de ramener la production de suies sous le seuil réglementaire.

L'EGR basse pression, actuellement à l'étude, permet de récupérer les gaz d'échappement plus en aval après le passage dans le turbocompresseur et dans le filtre à particules, où la pression est proche de la pression atmosphérique. Ils sont refroidis dans un échangeur basse pression, ce qui permet de les faire recirculer dans le turbocompresseur en les mélangeant à l'air et donc d'augmenter la pression de suralimentation. Ils sont ensuite refroidis avec l'air dans le radiateur de suralimentation et participent une seconde fois à la combustion. Cette boucle froide permet d'augmenter le taux de recirculation tout en maîtrisant la température et la pression d'admission. Les émissions d'oxydes d'azote sont réduites plus efficacement qu'avec l'EGR haute pression en conservant un meilleur rendement du moteur.

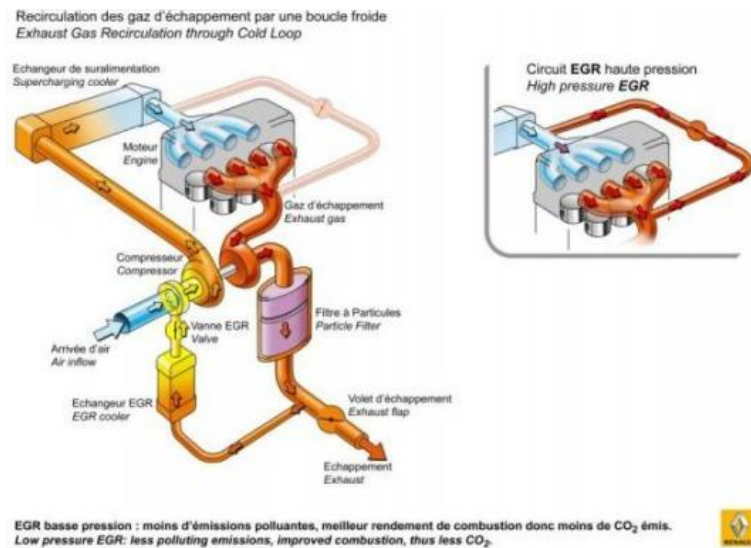


FIGURE 1.3: Schéma de principe de l'EGR basse pression et haute pression.

La combustion homogène de type HCCI La combustion HCCI (pour *Homogeneous Charged Compression Ignition*) est un type de fonctionnement (et non pas un type de moteur comme considéré souvent à tort) utilisé pour provoquer l'auto-inflammation instantanée de l'ensemble du volume de mélange air-carburant de la chambre de combustion (cf. fig. 1.4). Elle peut être utilisée sur des moteurs essence ou Diesel. L'air et le carburant sont prémélangés comme sur un moteur essence pour éviter la formation de suies. Une fois le régime établi, le fonctionnement HCCI ne nécessite plus d'allumage, l'auto-inflammation étant obtenue par la température et la pression, comme sur les moteurs Diesel.

La combustion ne s'effectue plus par la propagation d'un front de flamme mais par une combustion globale homogène. La combustion HCCI est considérée comme froide, car les températures ne dépassent pas les 1300 °C, et empêche donc la formation de NO_x et de suies. Un moteur fonctionnant en combustion HCCI permettrait à terme de répondre aux contraintes réglementaires tout en allégeant la ligne de post-traitement des gaz d'échappement.

Méthodes secondaires

La catalyse d'oxydation était à la base utilisée dans les moteurs essence avant d'être remplacée dans les années 1970 par la catalyse 3 voies. Dans le cas du moteur Diesel, une technologie qui a fait ses preuves est le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC pour *Diesel Oxidation Catalyst*) qui permet d'oxyder simultanément le CO et les HC. Un excès d'oxygène par rapport aux réducteurs est présent dans les gaz d'échappement pour que leur fonction de réduction des NO_x agisse, d'où la nécessité de coupler un DOC avec un moyen de traiter les NO_x.

Deux technologies sont particulièrement étudiées pour répondre à la problématique de réduction des NO_x pour les moteurs Diesel : le catalyseur SCR et le piège à NO_x.

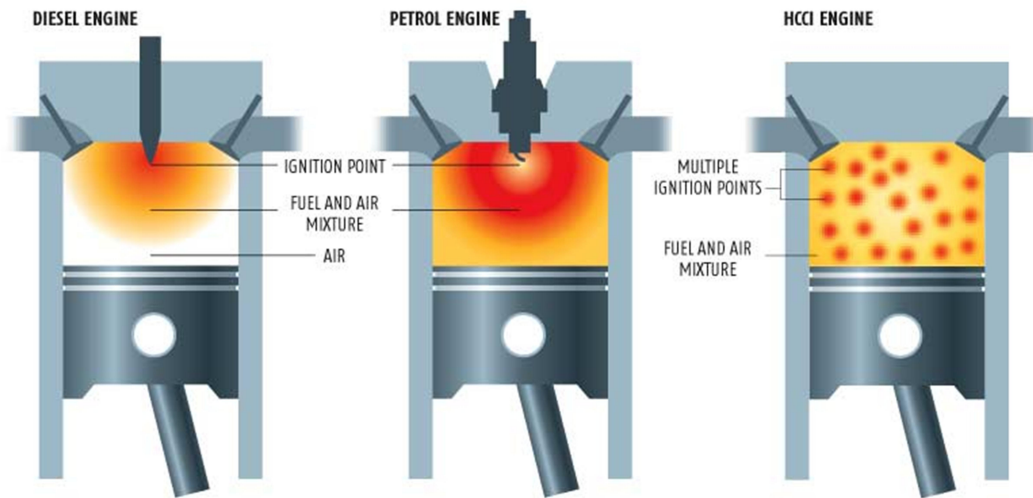
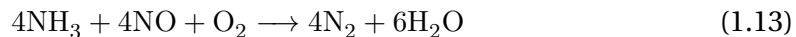


FIGURE 1.4: Comparaison du fonctionnement d'un moteur Diesel, d'un moteur essence et d'un moteur fonctionnant en combustion homogène de type HCCI [8].

La SCR Le procédé SCR (pour *Selective Catalytic Reduction*), ou réduction sélective catalytique, est déjà largement répandu à l'échelle industrielle pour le post-traitement des gaz d'échappement des poids lourds. Cette méthode consiste à injecter de l'ammoniac (NH₃) au contact du catalyseur. Ces espèces vont réduire les NO_x présents dans les gaz d'échappement pour former de l'azote sous sa forme gazeuse et de la vapeur d'eau suivant l'équation de réaction standard :



Dans la pratique, on obtient un rendement de dénitrification d'environ 70 % en fonction du niveau d'usure du catalyseur, de sa désactivation par le soufre, et du temps de séjour du gaz dans le catalyseur. L'ammoniac est un produit très corrosif et très toxique. Il est généralement apporté par un précurseur liquide : l'urée (CO(NH₂)₂). Cette technologie nécessite d'être adaptée pour l'application sur véhicules légers, qui fonctionnent plus souvent en régime transitoire. La Mercedes Classe E Bluetec, commercialisée par Daimler, bénéficie déjà d'un dispositif de traitement des NO_x par NH₃-SCR. Mercedes utilise comme réducteurs une solution aqueuse d'urée, de dénomination commerciale *AdBlue*, qui contient 32,5 % d'urée. La décomposition de l'AdBlue en ammoniac s'effectue par 3 étapes successives : l'évaporation de l'eau, la thermolyse de l'urée et l'hydrolyse de l'acide isocyanique créé. L'AdBlue reste un composé très corrosif qui demande des matériaux appropriés pour son stockage. La difficulté de cette application est de maintenir une activité importante du catalyseur sur une large gamme de température, et plus particulièrement à basse température. De plus, elle engendre un coût additionnel et un entretien spécifique.

Pièges à NO_x

Principe Le principe a été décrit pour la première fois par Toyota au milieu des années 90 [9]. En 1997, Toyota dresse un premier bilan de ses connaissances sur le sujet [10] et travaille sur un catalyseur 3 voies permettant de stocker les NO_x sous atmosphère oxydante et de le régénérer sous atmosphère légèrement réductrice ou stœchiométrique. On parle à l'époque de technologie NSR pour *NO_x Storage Reduction Technology*. Les NO_x traps ont d'abord été étudiés pour les moteurs essence à injection directe avant d'être adaptés aux moteurs Diesel, qui fonctionnent à plus basse température (cf. fig. 1.5).

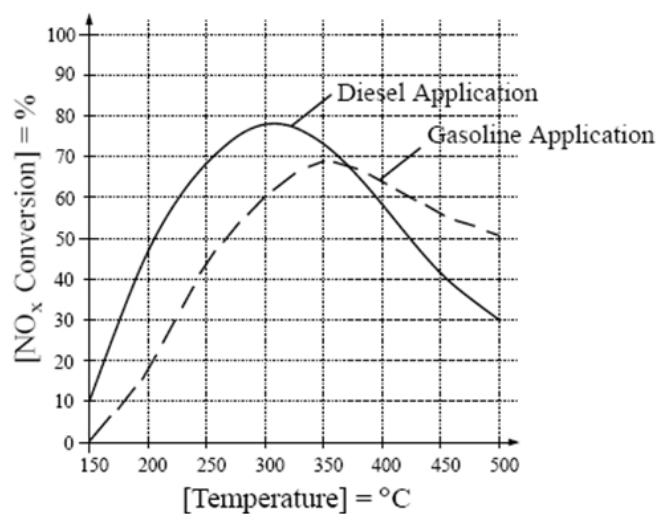


FIGURE 1.5: Exemple de fenêtres de températures de fonctionnement d'un piège à NO_x obtenu par simulation pour une application essence et Diesel [11].

Le piège à base d'alumine convertit tout d'abord NO en NO_2 par oxydation catalytique sur un métal noble comme le platine (Pt). Le NO_2 créé réagit ensuite avec l'oxygène et le matériau de stockage, généralement un métal alcalino-terreux comme le baryum (Ba), qui est ensuite adsorbé sur ce matériau de stockage sous forme de nitrates. Cette première étape constitue la phase de stockage en régime pauvre.

Le NO_x trap ayant un nombre de sites de stockage limité, l'efficacité du piège diminue au cours du temps. Une sonde à NO_x en aval du piège permet d'estimer le remplissage du piège et de déterminer lorsqu'une phase de purge est nécessaire. La phase de purge consiste à passer, pendant un temps relativement court (au maximum 10 s par contrôle moteur), en atmosphère réductrice qui permet de désorber les nitrates et de réduire les NO_x en azote comme sur un catalyseur 3 voies (cf. fig. 1.6). Les réducteurs sont soit apportés par contrôle de la richesse moteur soit par injection de réducteurs en amont du piège.

Ce procédé a l'avantage de fonctionner sur une plage de températures allant typiquement de 150 à 450 °C [11] et d'éviter la génération d'oxyde nitreux (N_2O) qui est un gaz à effet de serre. En dessous de 200 °C, la réaction d'oxydation de NO en NO_2 devient trop lente et au dessus de 500 °C le baryum ne parvient plus à stocker les NO_x .

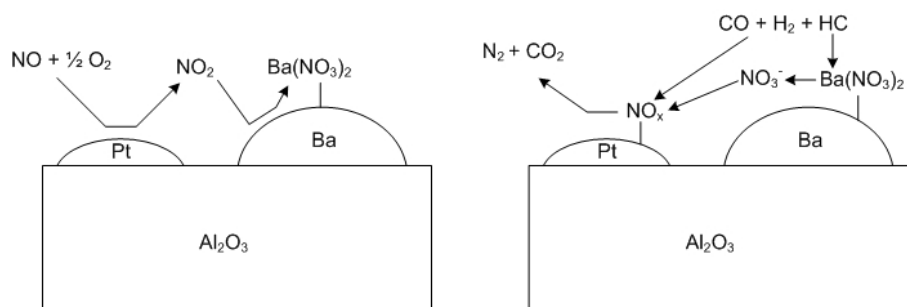


FIGURE 1.6: Principe de fonctionnement d'un piège à NO_x .

En plus de la température, deux facteurs déterminants pour le bon fonctionnement du piège à NO_x sont la fréquence de purge et la concentration des gaz d'échappement en NO_x .

Purge par contrôle moteur La purge par contrôle moteur consiste à élever la richesse du moteur pendant quelques secondes, *i.e.* augmenter la quantité d'hydrocarbures dans le mélange carburant/air afin d'obtenir, en sortie de moteur, des espèces réductrices très actives comme CO , H_2 et les HC qui vont réduire les NO_x . Ce passage en mélange riche doit être imperceptible pour le conducteur.

Deux méthodes sont couplées pour passer en mélange riche : la réduction de la quantité d'air injectée (taux d'EGR élevé) et l'augmentation de la quantité d'hydrocarbures injectée (post-injection tardive dans le moteur). La post-injection tardive dans un piston après son point mort haut enrichit les gaz d'échappement en espèces réductrices (H_2 , CO et HC) mais provoque un passage du gazole dans l'huile moteur, appelé dilution d'huile, à la redescende du piston. Les propriétés lubrifiantes de l'huile moteur s'en trouvent diminuées. Pour maintenir un intervalle de vidange identique, les qualités lubrifiantes de l'huile doivent être améliorées.

Le temps de purge se trouve être un élément très important. Yuejin Li *et al.* ont étudié des temps de purge de 1,5 s [12], Takahashi *et al.* de 3 s [13], Choi *et al.* de 4 s [14] et enfin Epling *et al.* de 5 s [15]. Pour J.P. Breen *et al.* [16], un temps minimum de 2,5 s de purge pour 60 s de fonctionnement en mélange pauvre est nécessaire à une bonne efficacité. Au dessus de 2,5 s, l'augmentation d'efficacité est faible. Avec des cycles de 45 s en mélange pauvre puis 1,5 s en mélange riche, Yuejin Li *et al.* [12] obtiennent des résultats compris entre 80 et 100% de conversion. La réduction des NO_x dépend fortement du temps passé en mélange pauvre et en mélange riche, dépendance d'autant plus forte si la température est comprise entre 250 et 400 °C.

Il est également montré que le rôle du réducteur utilisé est important. Breen *et al.* [16] concluent que H_2 est l'espèce qui obtient les meilleurs résultats, suivi d'un mélange de $\text{CO} + \text{H}_2$ et enfin de CO seul pour des températures allant de 310 à 400 °C. Ces résultats sont confirmés par les expériences de Takahashi *et al.* [13] qui concluent que l'activité réductrice de H_2 est supérieure à CO , elle-même supérieure à C_3H_6 en dessous de 400 °C.

Purge par action d'un reformeur Dès les années 90, Guth *et al.* [17] et Boegner *et al.* [18] ont eu l'idée d'utiliser H_2 comme gaz réducteur des NO_x mais ils n'avaient pas encore de sources convenables (pas compacte, inefficace, réponse lente...). L'utilisation d'un reformeur remédia à ces problèmes.

L'utilisation d'un reformeur pour la purge des catalyseurs procure un certain nombre d'avantages par rapport au contrôle moteur : la réduction des émissions d'hydrocarbures, la réduction des pertes globales due à une efficacité plus élevée et la réduction du temps de purge due à des capacités réductrices plus importantes du gaz enrichi en H_2 . Il augmente également la fenêtre des températures de fonctionnement (150 - 500 °C). Il peut aussi être utilisé sur un filtre à particules (FAP) en modifiant la richesse et sur une combinaison FAP - NO_x trap [19].

On peut distinguer deux types de reformeurs : catalytique et plasma. Les reformeurs plasmas offrent en sus des reformeurs catalytiques une compacité élevée dans le cadre des applications embarquées, un démarrage rapide et une bonne réponse pendant les régimes transitoires. Ils permettent aussi le reformage de carburants comme le gazole ou les biocarburants qui ont une viscosité plus élevée sans se soucier de l'empoisonnement au soufre. En revanche, les reformeurs plasmas ne sont pas autonomes énergétiquement. Ils ont donc besoin d'une énergie électrique non-négligeable pour fonctionner.

Composition d'un NO_x trap Pour obtenir l'efficacité maximale, le choix des matériaux constituant le NO_x trap est très important. Ils sont généralement sous forme de monolithe en forme de nid d'abeille et sont fait de cordiérite $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ sur laquelle est déposée la phase active appelée *washcoat*.

Les métaux précieux assurent l'oxydation de NO en NO_2 lors de la phase de stockage, et la réduction des NO_x en milieu riche. Les matériaux les plus utilisés dans la formulation du NO_x trap sont le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh), avec en général un chargement en métal de l'ordre de 0,5 à 2 % [20–22]. Les catalyseurs de type $Pt/BaO/Al_2O_3$ ont fait l'objet de nombreuses recherches [9, 10, 16]. L'activité du catalyseur est déterminée par le chargement en platine, la dispersion du métal sur le catalyseur et la distribution des tailles des particules. L'ajout de rhodium permet d'améliorer la réduction des NO_x à basse température et les catalyseurs de type $Pt-Rh/BaO/Al_2O_3$ [12] ont montré les meilleures performances sur toute la gamme de température.

Le matériau de stockage est généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux à cause de leur forte basicité. Le baryum, sur un support d'alumine notamment, a fait l'objet de nombreuses études. Toyota a étudié l'élément de stockage en fonction de son électronégativité et de la température pour voir son influence sur ses capacités de stockage en NO_x [23] (cf. fig. 1.7). En 2004, Toyota étudiait des catalyseurs $Pt/(Ba + K)/(Al_2O_3 + TiO_2 + Rh/ZrO_2)$ pour les motorisations Diesel [24]. Le chargement en baryum est d'environ 10 à 20% en masse.

Les métaux précieux ainsi que le matériau de stockage sont dispersés à la surface du support. Les propriétés de ce support joue un rôle important dans l'activité des matériaux dispersés. L'alumine (Al_2O_3) est généralement utilisée. L'adjonction d'autres oxydes comme CeO_2 , ZrO_2 ou TiO_2 permettrait de renforcer la résistance au soufre du NO_x trap [25–28].

1.3 Le reformage

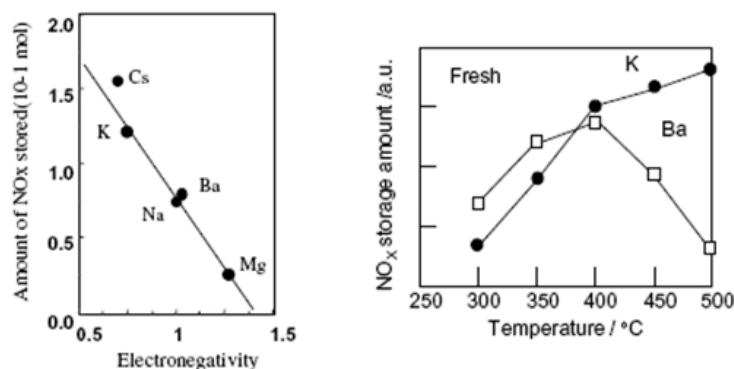


FIGURE 1.7: A gauche : NO_x stockés par un catalyseur $\text{Pt}/\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. A droite : Taux de NO_x stockés en fonction de la température pour Ba et K comme éléments de stockage [23].

Le couplage NO_x trap / NH_3 -SCR Il est également possible de coupler les deux technologies précédemment citées. Bosch a développé pour la Mercedes E320 la technologie BlueTec qui réunit au sein d'un même système un catalyseur d'oxydation, un NO_x trap, un filtre à particule et un catalyseur SCR via une génération in-situ d'ammoniac par le NO_x trap (cf.fig. 1.8). Ce fût le premier véhicule Diesel commercialisé en Californie après la mise en place de règles très strictes en matière de pollution (normes Tier) il y'a une dizaine d'années. En effet, si la phase de purge continue après la purge du NO_x trap, il se forme alors du NH_3 . De nombreux constructeurs ont donc proposé de placer le NO_x trap en amont du catalyseur SCR qui permet d'alimenter ce dernier en espèces réductrices [29–32].

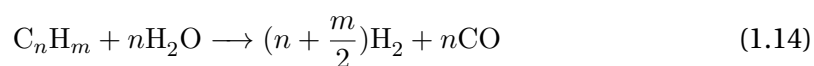
1.3 Le reformage

Le reformage désigne l'opération qui consiste à produire un gaz de synthèse à partir du craquage d'un hydrocarbure. Les réactions de reformage, qui se déroulent en milieu oxydant, sont de 3 types : oxydation partielle, vaporeformage et reformage à sec. Une composition des deux premières réactions de reformage amène au reformage autotherme, étudiée dans deux thèses précédentes [3, 4]. Une composition des trois réactions produit ce que l'on appellera le reformage d'hydrocarbure par les gaz d'échappement qui sera étudié dans le cadre de cette thèse.

1.3.1 Réactions de reformage

Vaporeformage

Le vaporeformage est communément appelé SR pour *Steam Reforming*. Son équation-bilan est la suivante :



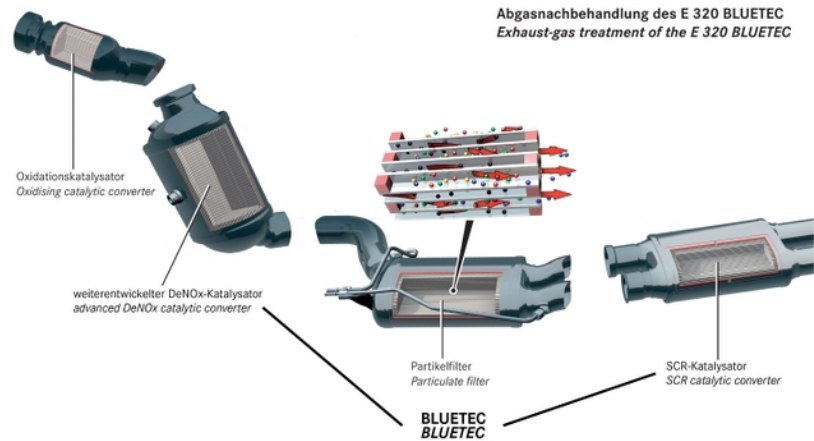


FIGURE 1.8: Système de post-traitement Bluetec conçu par Bosch pour la Mercedes E320 commercialisée aux Etats-Unis.

Le vaporeformage est le procédé le plus couramment utilisé dans l'industrie. La plupart des installations sont maintenant alimentées en gaz naturel, composé majoritairement de méthane (typiquement entre 83 et 97 %). Cette réaction est endothermique car elle possède une enthalpie positive. Par exemple, l'enthalpie est de 206 kJ/mol pour le méthane et de 1780 kJ/mol pour le gazole. Les réacteurs de vaporeformage sont donc des très énergivores et nécessitent un apport extérieur d'énergie. Leur fonctionnement s'effectue donc dans un domaine de température compris entre 800 et 1000 °C et de pression compris entre 20 et 40 bars [33]. Comme une proportion importante de l'hydrogène produit provient de l'eau, ce procédé est celui qui présente les taux de production d'hydrogène les plus élevés.

Le vaporeformage est désormais réalisé à l'aide de catalyseurs, principalement à base de nickel (Ni) sur un substrat d'Alumine (Al_2O_3) [34, 35] qui permettent d'abaisser la température de fonctionnement des réacteurs, d'accélérer la cinétique des réactions mises en jeu et ainsi de réduire les coûts énergétiques.

Oxydation partielle

L'oxydation partielle est aussi connue sous le nom de PO_x pour *Partial Oxidation*. Son équation-bilan est donnée ci-dessous :



L'oxydation partielle est une réaction exothermique. L'enthalpie est négative et égale à -37 kJ/mol pour le méthane et -1195 kJ/mol pour le gazole. Les réactifs doivent être préchauffés à environ 300 °C. Dans les réacteurs de reformage classiques (non-catalytiques), pour assurer une conversion totale de l'hydrocarbure et éviter la forma-

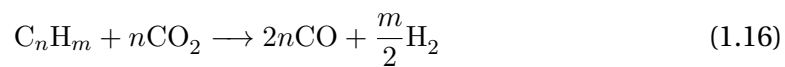
1.3 Le reformage

tion de suies, les réacteurs fonctionnent à des températures comprises entre 1300 et 1500 °C et des pressions comprises entre 30 et 100 bars [36]. Des hydrocarbures plus lourds que dans les réacteurs de vaporeformage peuvent être utilisés. Les cinétiques de réaction de l'oxydation partielle sont plus rapides que le vaporeformage.

L'utilisation de catalyseurs, là aussi à base de Ni / Al₂O₃ [37], permet d'éviter la décomposition à haute température de l'hydrocarbure mais rencontre d'importants problèmes de cokéfaction.

Reformage à sec

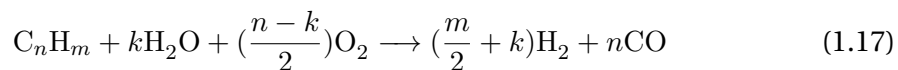
Le reformage à sec, aussi appelé *Dry Reforming* (DR) en anglais, a pour équation-bilan :



Cette réaction, comme la réaction de vaporeformage, est une réaction fortement endothermique (247 kJ/mol pour le méthane et 2887 kJ/mol pour le gazole). Cette réaction prend de l'intérêt du fait de la valorisation possible du CO₂. Elle permet aussi de valoriser directement le CO₂ présent dans le gaz naturel qui peut excéder 10 %. Cette réaction présente comme inconvénient majeur un dépôt de suies qui désactive les catalyseurs à base de nickel. Les études se tournent donc vers le développement de catalyseurs, toujours à base de nickel, mais incorporant des éléments permettant de d'éviter ce dépôt de coke (*coke free nickel catalyst*) [38, 39].

Reformage autotherme

Il est également possible de mélanger plusieurs réactifs des réactions précédentes pour exploiter leurs points forts. C'est le cas du reformage autotherme (ATR pour *AutoThermal Reforming*) que l'on peut écrire de la façon suivante :



Elle utilise l'exothermicité de la réaction d'oxydation partielle pour fournir ensuite une énergie suffisante à la réaction de vaporeformage qui possède de meilleurs rendements. L'enthalpie de cette réaction peut être contrôlée en agissant sur le rapport H₂O / O₂. L'avantage principal de ce procédé est son allumage et son extinction rapide. La cokéfaction est également réduite par la présence d'eau [40, 41]. Le reformage autotherme peut également être réalisé avec O₂ et CO₂ comme réactifs pour améliorer les rendements du reformage à sec.

1.3.2 Reformage assisté par plasma

Cette partie a pour but de donner les récents développements des procédés plasmas destinés au reformage d'hydrocarbures depuis la publication de l'article de synthèse de G. Petitpas *et al.* [42] en 2007. Des études récentes portent aussi sur le couplage d'un réacteur plasma avec un catalyseur pour en accroître ses performances [43–49]. Elles ne seront pas présentées ci-dessous. En 2011, Tao *et al.* ont publié un

article de synthèse sur les réacteurs de reformage développés pour l'étude du reformage à sec du méthane [50], domaine de recherche qui prend de l'ampleur grâce à la valorisation possible du CO₂.

Arcs tournants

Le « Magnetic blow out Glidarc » du GREMI est basé sur la génération d'une décharge entre une cathode en tungstène, reliée à la masse, et 3 électrodes en cuivre disposées régulièrement autour de la cathode, soumises à une haute tension (15 kV, 50 Hz). Ces électrodes sont insérées dans un tube en quartz. La décharge est soufflée par le gaz plasmagène. Un champ magnétique, créé par un aimant, met en rotation la décharge. La décharge possède une forme hélicoïdale autour de l'électrode axiale et son diamètre visible observé est inférieur à un millimètre. Les dernières études ont concerné le vaporeformage du propane [51] et les auteurs obtiennent jusqu'à 50 % de H₂ et jusqu'à 20 % de CO dans le gaz en sortie pour une puissance injectée inférieure à 2 kW à 420 K.

Le Centre Énergétique et Procédés de MINES ParisTech, situé sur le site de Sophia Antipolis, a développé une torche plasma qui visait le reformage autotherme de l'essence en collaboration avec Renault [3, 4]. Le réacteur est de type pointe - cylindre et est alimenté par une source électrique délivrant une tension jusqu'à 15 kV et un courant compris entre 100 et 600 mA. L'arc électrique s'initie à la distance inter-électrode la plus faible et est ensuite soufflé par le gaz plasmagène. Le gaz plasmagène est injecté tangentiellement près de l'électrode pointe donnant un effet vortex au gaz. Ce mouvement tangential stabilise l'arc, permet de couvrir un volume réactionnel plus important par la rotation de l'arc et enfin permet de limiter l'érosion des électrodes. Le réacteur est suivi d'une chambre de post-réaction où ont lieu la majorité des réactions. Le procédé a prouvé son caractère versatile en produisant du gaz de synthèse à partir de divers carburants : SP95, E85, éthanol et gazole. Les rendements énergétiques sont compris entre 40 et 47 % pour l'essence, avec un taux de conversion de 80 à 95 % et une puissance électrique injectée de 1200 W.

L'équipe du *Environmental System Research Center* [52], en Corée, travaille sur une torche similaire à celle développée au CEP. Après avoir démontré en 2007 que le coût énergétique de leur système diminuait avec la longueur de l'arc, l'équipe s'est intéressée en 2010 aux réactions cinétiques intervenant dans le réacteur [53].

Arcs glissants

Le Gliding Arc in Tornado (GAT) développé par A. Fridman à l'université de l'Illinois à Chicago puis au Drexel Plasma Institute de Philadelphie, est basé sur la création d'un vortex inverse comme ceux que l'on rencontre dans les tornades. Une partie des réactifs est injectée axialement tandis que l'autre partie est injectée tangentiellement. Ce réacteur, très compact, mesure 40 mm de diamètre intérieur et 50 mm de hauteur [54]. Le GAT possède un post-réacteur permettant de récupérer une partie de l'énergie thermique pour chauffer les réactifs. La dernière étude a porté sur l'oxydation partielle d'un hydrocarbure lourd : le *n*-tetradécane (C₁₄H₃₀) [55]. Son design a été récemment repris par une équipe ukrainienne pour le reformage de l'éthanol [56].

La société ECP - GlidArc Technologies est basée à la Ferté Saint-Aubin près d'Orléans depuis 1997 et est spécialisée dans la technologie plasma à arc glissant (*Gliding Arc* ou encore *Glidarc*). Le réacteur est composé de deux électrodes divergentes. Un champ électrique alternatif haute tension et faible courant (jusqu'à 30 kV, 0,05 - 5 A, 0 - 20 kHz) est appliqué entre les deux électrodes [57]. Le plasma est initié à la distance inter-électrodes la plus faible où le champ électrique est maximal. La décharge est soufflée par un flux rapide de gaz, jusqu'à disparaître avant de se réamorcer. Ce réacteur a été utilisé avec un large éventail d'hydrocarbures et plus récemment avec du glycérol ($C_3H_8O_3$), des déchets de graisses animales et d'huile d'os [58].

Bo *et al.* [59] ont adapté un réacteur Glidarc, utilisé pour la décomposition des COV (Composés Organiques Volatils) et le traitement des déchets organiques présents dans l'eau, pour étudier le reformage à sec du méthane. Ce réacteur a été développé avec l'aide du CORIA. Les réactifs sont préchauffés à 450 K. Les réactions sont effectuées à pression atmosphérique avec un débit de gaz d'environ 13 L/min et une tension comprise entre 6 et 10 kV. Le rapport CH_4 / CO_2 a été particulièrement étudié en fonction de la puissance électrique injectée. Des teneurs de 10 % pour CO et pour H_2 ont été obtenus pour une tension de 6kV.

Une équipe coréenne de l'université de Chosun utilise une décharge à arc glissant, couplé à un catalyseur, pour l'étude des 3 réactions principales de reformage du méthane (PO_x , SR, DR) [52]. Le réacteur Glidarc est composé de 3 électrodes disposées à 120° à l'intérieur du réacteur. Un catalyseur a été ajouté par la suite [60]. Nous citerons également les travaux de Rueangjitt *et al.* [61] qui ont porté sur le reformage à sec du gaz naturel avec un réacteur Glidarc.

Décharges DBD

Le reformeur à décharge DBD (*Dielectric Barrier Discharge*) développé à Séville par Sarmiento *et al.* [62] est constitué d'une électrode cylindrique en Inox, entourée d'un tube en quartz recouvert d'une couche d'Inox constituant l'électrode externe. Les tuyaux sont chauffés à $110^\circ C$ pour éviter toute recondensation de l'eau. L'alimentation électrique fournit un courant alternatif à une fréquence comprise entre 1 et 6 kHz et une tension comprise entre 10 et 30 kV. Les principales applications de ce réacteur sont l'étude du reformage du méthane et d'alcools (méthanol, éthanol) avec H_2O et CO_2 comme oxydants.

Wang *et al.* [63] ont réalisé un réacteur DBD comprenant une électrode centrale en Inox, un tube en quartz comme diélectrique, et un fil, relié à la masse, enroulé autour du tube comme électrode externe. L'électrode centrale est soumise à une tension pouvant atteindre 30 kV. Les études visent le reformage à sec du méthane. Pour la même application, Lee *et al.* [64] ont développé également un réacteur DBD mais avec une couche d'argent déposée sur le tube comme électrode externe. Deux sources électriques sont utilisées : une source unipolaire délivrant jusqu'à 20 kV de tension à 4 kHz et une source bipolaire délivrant jusqu'à 15 kV à 20 kHz.

Nous pouvons également citer Futamura *et al.* [65, 66] au Japon qui ont développé deux réacteurs DBD pour l'étude du reformage d'hydrocarbures et d'alcools légers comme le méthane, le propane et le méthanol. Plus récemment, Wang *et al.* [67], de l'université de Tianjin, ont spécialement développé un réacteur DBD fil-cylindre pour l'étude du vaporeformage de l'éthanol avec une puissance électrique de 40 W.

Décharges Corona

Le reformage à sec du méthane est également étudié avec des réacteurs de type Corona. Li *et al.* [68] disposent d'un réacteur avec des électrodes de type pointe - plan en Inox, séparées de 10 mm et enfermées dans un tube en quartz. Le plasma est amorcé par une source haute tension AC à une fréquence de 20 kHz. Les résultats montrent un meilleur taux de conversion du méthane pour les expériences précédemment réalisées avec une source DC négative.

Décharges luminescentes

Li *et al.* [69, 70] de l'université de Sichuan en Chine travaillent sur un design particulier d'une décharge lumineuse à pression atmosphérique dans le but d'étudier le reformage à sec du méthane. Il est composé d'une électrode centrale de 8 mm de diamètre en Inox et d'une électrode cylindrique de 30 mm de diamètre intérieur, reliée à la terre, par laquelle sort le gaz. Les électrodes sont englobées dans un tube en quartz. La distance inter-électrode est de 7 mm.

Décharges pulsées

Pour l'étude du reformage à sec, Yan *et al.* [71] ont développé un réacteur à décharges pulsées à pression atmosphérique. La fréquence des impulsions (jusqu'à 250 Hz) et la puissance injectée (jusqu'à 220 W) ont été étudiées et montrent qu'à puissance constante, les performances augmentent avec la fréquence des impulsions. Néanmoins, les auteurs concluent que le réacteur à courant continu procure de meilleurs résultats.

Ghorbanzadeh *et al.* [72] étudient une décharge pulsée à faible énergie (< 40 W) fonctionnant à une fréquence de 5 kHz. Les auteurs obtiennent jusqu'à 50 % d'efficacité énergétique pour un rapport $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$.

1.3.3 Reformage du gazole

Caractéristiques du gazole

Le gazole (ou gasoil ou encore gas-oil), comme la plupart des hydrocarbures lourds est composé d'une multitude d'espèces hydrocarbonées comme les paraffines ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$: classe des alcanes), les naphènes (C_nH_{2n} : classe des alcènes), les aromatiques (mono-, di- et tri-aromatiques)... Un moyen de représenter efficacement la composition d'un hydrocarbure est le pourcentage massique de chaque espèce en fonction de sa classe, c'est-à-dire le nombre d'atomes de carbone présents. On différencie ensuite le nombre d'atomes d'hydrogène par le nombre Z qui représente la déficience en hydrogène par rapport à la formulation générale d'un hydrocarbure : $\text{C}_n\text{H}_{2n+Z}$. Un exemple de représentation, obtenu par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, est montré sur la fig. 1.9. Le tableau 1.1 identifie le nom de chaque composé en fonction de son nombre Z.

A partir de ces résultats, il est possible de remonter à une formule moyenne du gazole ($\text{C}_{15.4}\text{H}_{28.9}$ pour le cas précédent). Les propriétés du gazole sont fortement réglementées par des normes européennes (EN 590) et internationales. Les propriétés

1.3 Le reformage

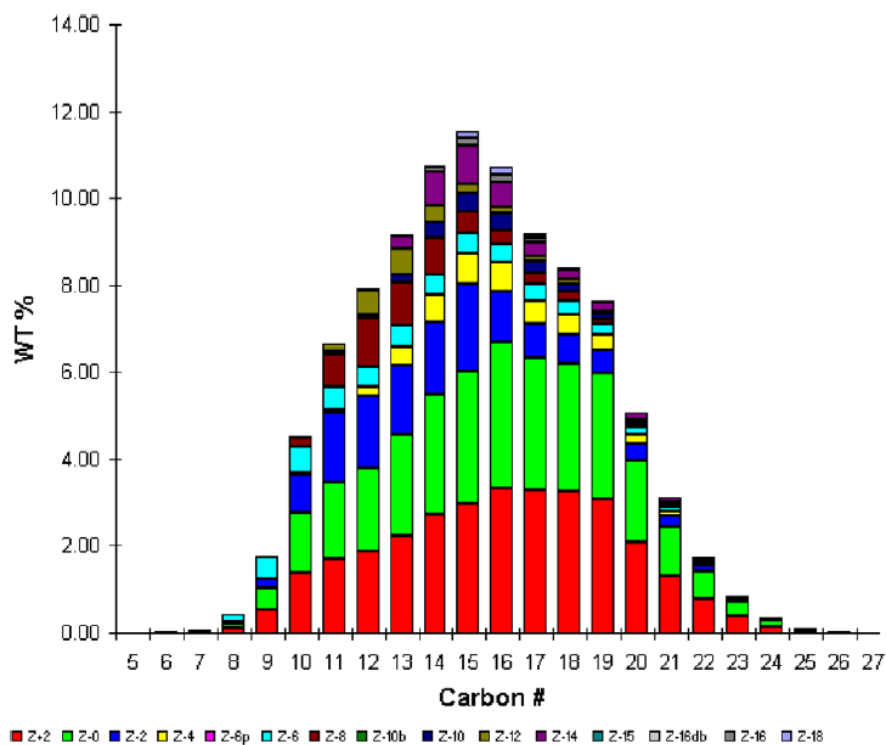


FIGURE 1.9: Pourcentage massique en fonction du nombre de carbone et du nombre Z pour un gazole commercial américain en 2008 [73].

TABLEAU 1.1: Récapitulatif de la composition d'un gazole en fonction de son nombre Z [73].

Nombre Z	Série	% massique	Classe organique	% massique
+2n	n-Paraffines	14.74	Paraffines	31.29
+2i	iso-Paraffines	16.55		
+0	Mono-naphthènes	30.23	Naphthènes	48.40
-2	Di-naphthènes	13.62		
-4	Tri-naphthènes	4.54		
-6	Benzènes	5.44	Monoaromatiques	13.13
-8	Tétralines	5.46		
-10	Di-naphthénobenzènes	2.22		
-12	Naphthalènes	2.47	Diaromatiques	6.68
-14	Acénaphthènes, Biphényles	3.55		
-16db	Dibenzothiophènes	0.01		
-16	Fluorènes	0.66		
-18	Anthracènes, Phénanthrènes	0.47	Triaromatiques	0.50
-20	Naphthénophénanthrènes	0.02		
-22bn	Benzonaphthothiophènes	0.00		
-22	Pyrènes, Fluoranthènes	0.01		
Total		100		100

du gazole peuvent toutefois légèrement changer en fonction des saisons, du fabricant, du lieu... Le tableau 1.2 montre les principales caractéristiques d'un gazole commercial français en 2007.

TABLEAU 1.2: Caractéristiques d'un gazole commercial français.

Indice de Cétane	54
Point Eclair	60 °C
Point de trouble	-19 °C
Masse volumique à 15 °C	833 kg/m ³
Viscosité à 40 °C	2,5 cSt
PCI	43.7 MJ/kg
Distillation : 50 % en vol.	272 °C
Distillation : 95 % en vol.	348 °C
Soufre	7 mg/km
Teneur en cendres	< 0.01 % en masse
Teneur en HAP	4 % en masse
Teneur en eau	136 mg/kg
Teneur en EMAG	5.1 % en masse
Teneur en sédiments	23 mg/km
Teneur en peroxydes	< 10 ppm
Pouvoir lubrifiant à 60 °C	280 μm
Corrosion à la lame de cuivre (3 h à 50 °C)	Classe 1

Reformage plasma du gazole

D'après la littérature, le reformage du gazole assisté par plasma a été étudié principalement par l'équipe de L. Bromberg du MIT jusqu'en 2005, A. Czernichowski *et al.* du ECP avec la torche à arc glissant et le CEP avec la torche à arc non-thermique dans le cadre de travaux de thèses. Plus récemment, Lee *et al.* ont également étudié le reformage plasma du gazole avec leur torche à arc glissant.

En 1999, L. Bromberg *et al.* s'intéressaient déjà au reformage du gazole assisté par plasma thermique [74]. Le plasmatron GEN 1 utilisé pour le reformage du gaz naturel a été adapté pour le reformage d'hydrocarbures liquides plus lourds. En 2003, des tests concluants ont visé la purge de deux NO_x trap montés en parallèle sur un bus fonctionnant avec un moteur Diesel pour ArvinMeritor (équipementier automobile américain) [75, 76]. Le débit de gazole était de 0,8 g/s, avec un rapport O/C égal à 1,1 et une puissance électrique de 250W. Le reformat était composé de 7,6 % de H₂, correspondant à un débit de 20 L/min, et 13 % de CO pour une efficacité énergétique de 70 %. En 2004, des tests ont été effectués avec un débit de gazole de 2 g/s [76, 77] et ont permis d'atteindre un débit de H₂ de 90 L/min pour faciliter la purge d'un seul NO_x trap. Les auteurs annoncent un cycle d'allumage et d'extinction de 3 à 5 secondes toute les 30 s ce qui montre le comportement très dynamique du procédé. Les auteurs n'observent pas de formation de suies.

Les études menées par A. Czernichowski sur le reformage du gazole [78, 79] ont montré des résultats satisfaisants. Le gazole était préchauffé entre 140 et 200 °C et

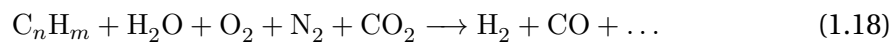
injecté avec un débit compris entre 11 et 30 g/min, un débit d'air compris entre 48 et 146 L/min et une puissance électrique de 300 à 400 W [80]. Ils atteignent des taux de H₂ et de CO proches de 20 % chacun. Ici non plus, les auteurs n'observent pas de présence de suies.

Petitpas *et al.* [4] ont étudié le reformage du gazole avec une torche à arc non-thermique. Le gaz plasmagène était préchauffé et le gazole évaporé jusqu'à 400 °C à l'aide de fours à colliers chauffants avant l'injection dans la torche. Les tests ont révélé une production importante de suies et une recondensation du gazole avant l'entrée dans la torche. Des résultats intéressants ont néanmoins été obtenus et serviront de base à cette étude.

Lee *et al.* [81] ont étudié en 2010 l'excès d'oxygène pour l'oxydation partielle du gazole avec une torche à arc tournant. Le gazole est atomisé sous forme liquide à l'aide d'une buse d'injection qui est ensuite rapidement vaporisé grâce aux fortes températures de la zone de décharge. Les auteurs obtiennent un rendement énergétique d'environ 20 % pour une puissance électrique comprise entre 140 et 215 W.

Reformage d'hydrocarbures par les gaz d'échappement

Le reformage d'un hydrocarbure par les gaz d'échappement ou *exhaust gas fuel reforming* peut être interprété comme une combinaison des 3 réactions principales de reformage que l'on peut écrire qualitativement :



Une présence importante d'oxygène dans les gaz d'échappement Diesel (jusqu'à 20 % au ralenti) devrait permettre de limiter l'apport d'énergie nécessaire au déroulement des réactions de vaporeformage et de reformage à sec. L'apport d'énergie est un point essentiel de l'application embarquée car il est directement lié à la consommation en carburant et en électricité.

Les températures des gaz d'échappement ne permettent pas toujours, en fonction du régime moteur ou en fonctionnement à froid, d'atteindre les températures nécessaires pour obtenir une bonne efficacité du catalyseur de reformage. Dans ce cas, par exemple, il est nécessaire d'effectuer une oxydation partielle ou totale de l'hydrocarbure en amont pour monter le catalyseur en température.

Exemple du reformage catalytique en ligne Bien que l'EGR entraîne une diminution significative des NO_x (cf. chap. 1.2.2), il entraîne également une augmentation du nombre de particules rejeté. Afin de diminuer simultanément les taux de NO_x et de particules, Megaritis *et al.* [82–86] étudient pour Shell le REGR (pour « Reformed EGR ») consistant en un dispositif de reformage catalytique incorporé dans le circuit EGR qui permet, à l'injection, d'obtenir un gaz composé d'air frais, de gaz d'échappement et de gaz de synthèse (cf. fig. 1.10). La présence de H₂ et CO à l'injection permet d'améliorer la combustion tandis que le gaz d'échappement aura le même effet que dans un système EGR classique, c'est-à-dire abaisser la température de combustion et diluer le mélange.

Le reformeur est un catalyseur prototype sans nickel, contenant une faible charge en métaux précieux sur un oxyde métallique destiné à promouvoir toutes les réactions

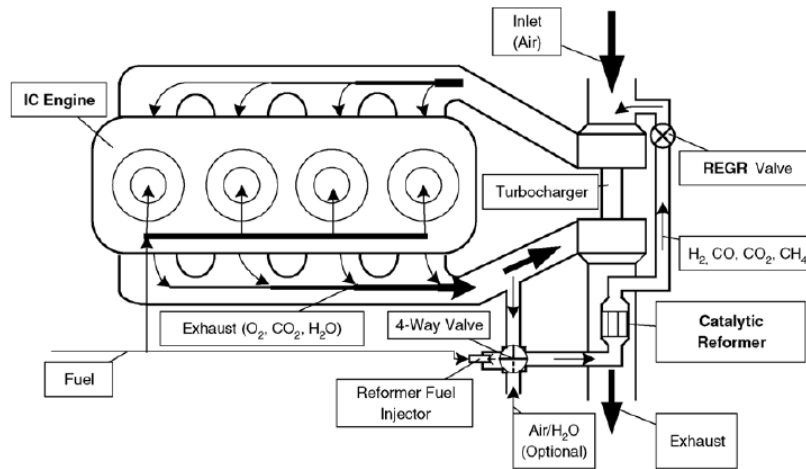
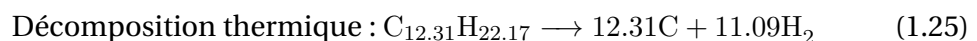
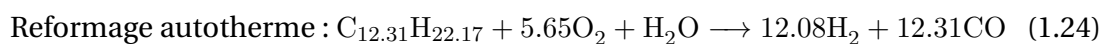
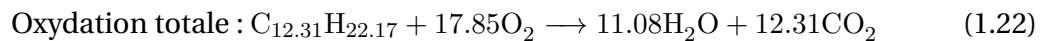
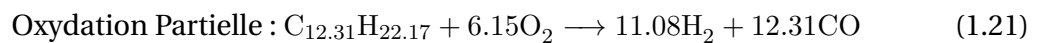
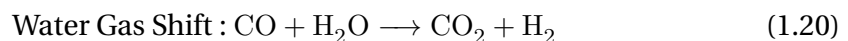
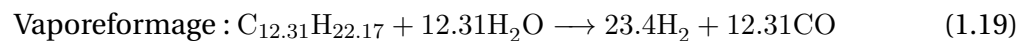


FIGURE 1.10: Principaux composants d'un circuit REGR [87].

souhaitées : l'oxydation, le vaporeformage, le reformage à sec et la réaction de gaz à l'eau, tout en évitant la cokéfaction [83].

Les auteurs ont étudié le reformage du gazole à faible teneur en soufre (*ULSD : Ultra Low Sulfur Diesel fuel*) de type B0 [83, 88], B20 [89], B50 [90] et B100 [85, 91], c'est-à-dire respectivement 0, 20, 50 et 100 % de biogazole en volume mélangé à du pétrogazole. Le biogazole est fabriqué à partir d'huile de colza (RME : *Rapeseed Methyl Ester*). Des tests ont aussi été réalisés avec du gazole synthétique de type GTL (Gas-To-Liquid) [83, 92].

Les réactions prépondérantes prenant place dans ce type de systèmes sont au nombre de 7 pour un gazole typique de formule moyenne $C_{12.31}H_{22.17}$ [88] :



Le vaporeformage prend place lorsque de fortes températures sont atteintes dans le réacteur (eq. 1.19). La présence d'eau en excès et de CO est favorable à la réaction de gaz à l'eau, ou *Water Gas Shift* (eq. 1.20), qui produit H₂ pour un coût énergétique quasiment nul en dessous de 750 ° C. En fonction du taux d'oxygène dans l'EGR, il peut se produire localement une oxydation complète du carburant, défavorable à la production de gaz de synthèse (eq. 1.22). Au contraire, au dessus de 800 ° C, il peut apparaître le reformage à sec du gazole (eq. 1.23) favorable à la production de H₂. Si localement la température devient trop importante, il peut se produire une décomposition thermique du combustible produisant également de l'hydrogène (eq. 1.25).

Les auteurs ont concentré leurs études sur la réduction des NO_x et des particules, l'amélioration des performances du moteur et sur la consommation en carburant [84, 86, 91]. Certaines expériences ont été réalisées pour une unité de post-traitement, contenant un catalyseur HC-SCR [84, 93, 94]. Les études ont concernées essentiellement le taux d'EGR, les températures d'entrée du réacteur, la configuration du reformeur, le rapport O/C et la richesse moteur. Les performances du système de post-traitement ont été améliorées par la présence de H₂, mais inhibée par CO. La réf. [93] contient une composition de gaz d'échappement très similaire à un des points de fonctionnement étudié dans cette thèse. Les auteurs ont atteint une fraction molaire humide de gaz de synthèse de 18 %. Ils ont tenté de promouvoir la production d'H₂ par SR et WGS pour cette application. Une forte teneur en CO₂ a été produite.

1.4 La modélisation MHD des arcs plasmas

1.4.1 La modélisation des arcs de forts courants

Depuis de nombreuses années, la modélisation numérique est devenue un outil puissant pour le développement et l'optimisation des procédés plasma. Avec l'augmentation des capacités de calcul, les modèles deviennent de plus en plus sophistiqués et plus proches des conditions réelles ce qui permet, aujourd'hui, la simulation de systèmes en 3D instationnaire avec une description détaillée de la géométrie. La modélisation MHD des arcs est très complexe à cause des forts gradients régnant au sein du plasma et de la variété des échelles spatio-temporelles.

De nombreux modèles MHD ont été rapportés dans la littérature principalement concernant les décharges d'arc à courant continu (DC) pour des courants supérieurs à 100 A [95, 96] qui sont de trois types : arcs libres (*Free burning arc*) [97, 98], arcs transférés [99–101] et arcs non-transférés [102–105]. Dans les torches à arc non-transféré, l'anode sert à étriquer l'arc (cf. fig. 1.11) et possède un diamètre généralement compris entre 6 et 10 mm. Dans les torches à arc transféré, l'anode constitue le matériau à traiter (cf. fig. 1.12).

Les modèles MHD ont été développés pour des applications très différentes [106] telles que : la découpe [107], le soudage [108], le dépôt et la pulvérisation [68, 102–105, 109, 110], la sidérurgie [101], l'élimination de déchets [111] ou encore la production de particules ultra-fines [112]. Ces plasmas thermiques fonctionnent généralement sous faible tension comprise entre 30 et 500 V, mais développent des puissances comprises entre 10 et 100 kW.

Les premiers modèles développés étaient en 2D ou en 2D axisymétrique ainsi l'injection vortex et le déplacement du pied d'arc ne pouvaient pas être parfaitement re-

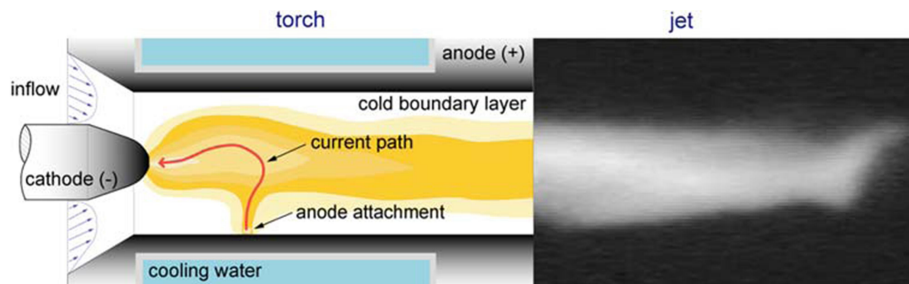


FIGURE 1.11: Schéma du plasma à l'intérieur d'une torche à arc non-transféré et à courant continu et photographie du dard plasma par caméra rapide [96].

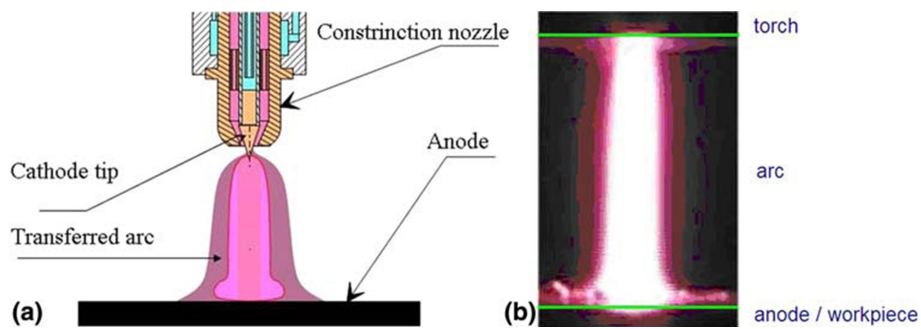


FIGURE 1.12: Schéma d'un arc électrique formé par une torche à arc transféré et photographie typique [96].

produits [101, 113, 114]. Avec l'augmentation de la puissance de calcul, les équipes de recherche se sont tournées vers des modèles en 3D qui sont plus proches des configurations réelles [98]. Les calculs sont souvent réalisés dans un gaz simple, principalement l'argon [68, 98, 112, 114], mais aussi dans l'azote [99], l'oxygène pur [107], ou un mélange de gaz : air [111], Ar / H₂ [102], Ar / N₂ [103–105]. Les débits de gaz utilisés sont généralement compris entre 20 et 150 L/min.

Bien que le régime d'écoulement laminaire soit couramment utilisé pour la modélisation des torches à plasma [100, 102, 104, 111, 115], la littérature rapporte quelques études utilisant des modèles de turbulence de type $k-\epsilon$ [68, 112], $R_{ij}-\epsilon$ et $k-\epsilon$ bas-Reynolds [116], ou comparant plusieurs modèles : laminaire et *standard* $k-\epsilon$ [117] ; ou encore la comparaison de plusieurs modèles de turbulence : *standard* $k-\epsilon$, RNG $k-\epsilon$ et *realizable* $k-\epsilon$ [107]. Néanmoins, la comparaison du comportement de l'arc dans différentes conditions de fermeture des équations de Navier-Stokes ne serait pertinente qu'avec une confirmation expérimentale bien établie pour les régimes d'écoulement concernés. Ce point implique des opérations très complexes et constitue une perspective à terme.

Les principaux axes de recherche actuels concernant la modélisation MHD des torches à plasma d'arc sont le déplacement et l'attachement du pied d'arc [109, 111], et l'évaporation des électrodes métalliques [108, 109]. En 2005, Gleizes *et al.* [95], puis en 2009, Trelles *et al.* [96] ont publié des articles de synthèse sur la modélisation des arcs thermiques qui font état des principaux modèles développés (équations, propriétés des gaz, turbulences, conditions aux limites, hypothèses, ...).

Nous nous intéressons plus spécifiquement dans la suite de cet état de l'art des modèles MHD de torches à courant continu aux modèles de reclaquage, qui seront utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse, et aux modèles à deux températures qui en constituent une perspective.

Les modèles de reclaquage

Dans les torches à arc non-transféré, le comportement de l'arc peut généralement être classé selon trois modes de fonctionnement : *steady*, *takeover* et *restrike mode* [96]. Le mode *steady* correspond à une position fixe du pied d'arc, généralement non désirée à cause de l'érosion importante de l'électrode, tandis que le mode *takeover* correspond à une fluctuation quasi-périodique de la tension, donc du mouvement du pied d'arc qui est voulu. Le reclaquage ou *restrike mode* est caractérisé par un mouvement très instable, voire imprévisible, de l'arc où le phénomène de rattachement joue un rôle important. Le passage du mode *steady*, au mode *takeover* puis au mode *restrike* s'effectue en augmentant le débit et/ou diminuant le courant.

Même si le phénomène de rattachement du pied d'arc n'est pas encore complètement connu, la présence d'un fort champ électrique, couplée avec la présence d'espèces excités (par UV), et d'une échelle de temps très réduite du processus rappelle le phénomène de claquage rencontré avec les *streamers* [96]. Ce *streamer* connecterait l'arc à l'anode et provoquerait l'extinction de l'arc présent en aval car il est thermodynamiquement plus favorable grâce à sa chute de potentiel inférieure. Une représentation du processus de reclaquage, et les photographies correspondantes, sont montrées sur la fig. 1.13.

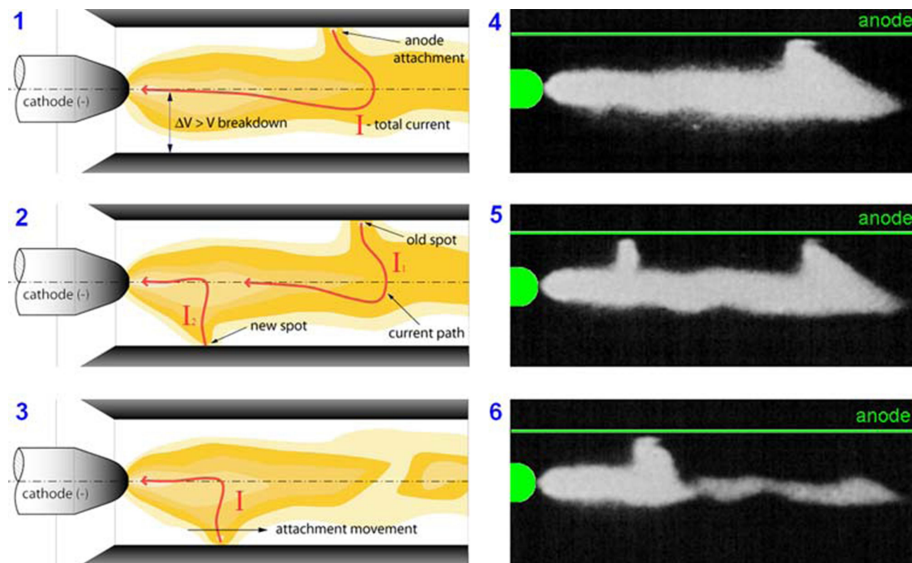


FIGURE 1.13: Représentation du processus de rattachement (à gauche) et photographies prises par caméra rapide (à droite) [96].

Pour simuler le *restrike mode* dans les torches à arc non-transféré, c'est-à-dire le reclaquage à l'anode, il est nécessaire d'implémenter un modèle de rattachement du pied d'arc. Il en existe deux types : le rattachement par canal conducteur ou par canal chaud.

Dans le premier modèle, développé par Trelles *et al.* [118], le claquage intervient lorsque le champ électrique local dans la direction normale à l'anode ($\vec{E} \cdot \vec{n}_a$) dépasse une valeur seuil (E_b). Ensuite, un canal de forte conductivité électrique est artificiellement créé pour connecter l'arc à l'anode.

Dans le deuxième modèle de rattachement, basé sur les travaux de C. Baudry [109, 110] et C. Chazelas [102, 119], le claquage intervient dans la couche limite froide de l'arc lorsque la tension de claquage sur la distance à la paroi dépasse une valeur seuil du champ électrique (E_b). Ensuite, un canal de forte température est imposé artificiellement pour connecter l'arc à l'anode.

Les modèles hors-équilibre à 2 températures

L'hypothèse de l'ETL est souvent erronée à l'interface entre le plasma et le gaz froid environnant ou les murs, proche des électrodes et lors de l'injection de particules liquides ou solides dans le plasma. Ces zones en fort déséquilibre nécessitent des modèles fluides plus poussés dans lesquels la température des particules lourdes (T_h) n'est plus identique à la température des électrons (T_e), mais inférieure. La figure 1.14 illustre bien ce phénomène.

Bien que la plupart des modèles développés supposent l'équilibre thermodynamique local (ETL), quelques modèles ont vu le jour pour l'étude de la région d'ionisation à la cathode [121, 122]. Plus récemment, Trelles *et al.* [120] et Park *et al.* [123] ont développé des modèles non-ETL (NETL) dans l'argon. Le modèle est cohérent dans le sens où, lorsque $T_e = T_h$, les équations du modèle NETL sont identiques à celles du

1.4 La modélisation MHD des arcs plasmas

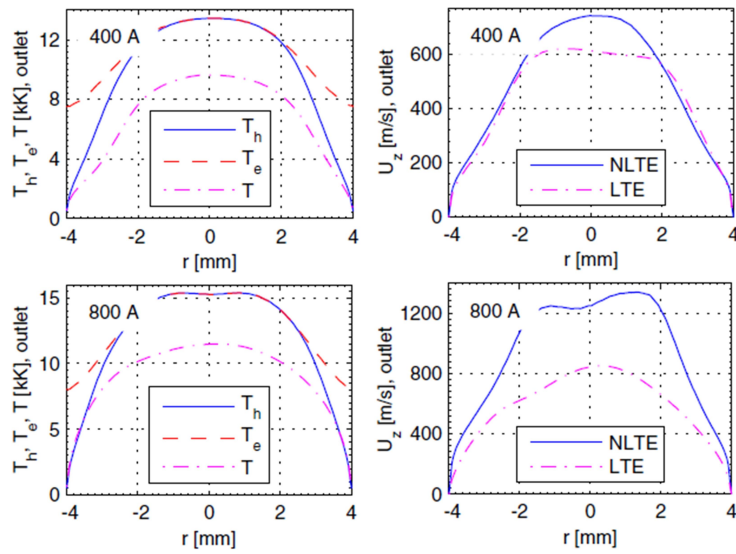


FIGURE 1.14: Comparaison des profils de température et de vitesse en sortie de torche entre un modèle ETL et NETL [120].

modèle ETL. La fig. 1.15 présente les distributions de températures pour un modèle ETL et NETL. Ce modèle hors-équilibre a montré qu'en fonctionnement *steady* et *takeover*, un modèle de rattachement du pied d'arc n'était pas nécessaire mais il le sera néanmoins dans un régime de type *restrike mode*.

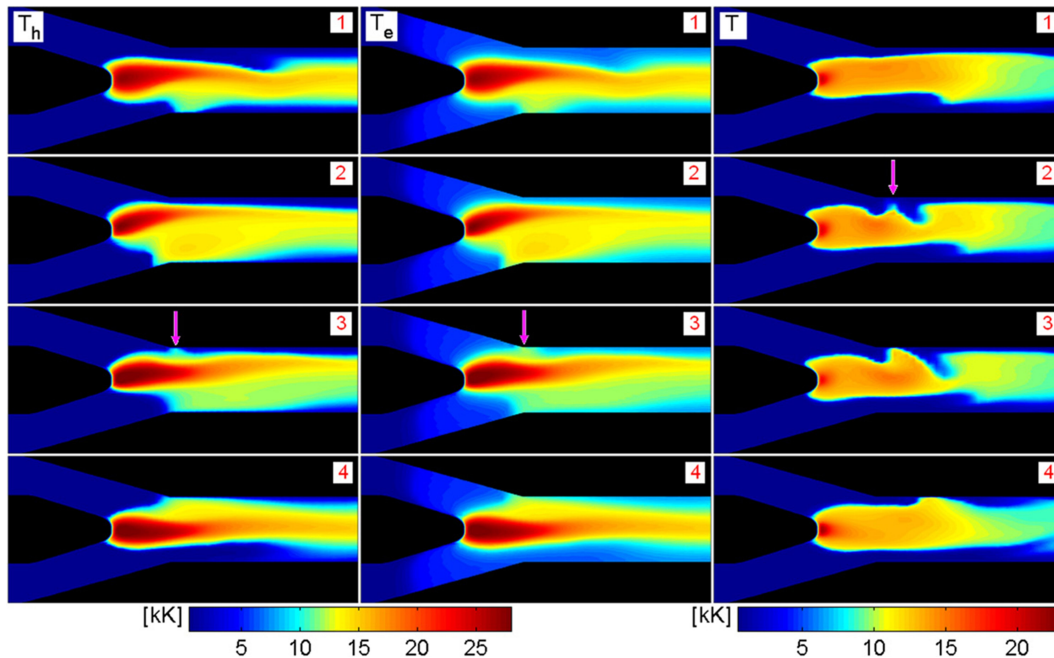


FIGURE 1.15: Comparaison de T_h (à gauche) et T_e (au centre) du modèle NETL avec T du modèle ETL (à droite). $I = 400$ A [120].

Une des caractéristiques principales de fonctionnement d'une torche à arc est la chute de potentiel entre les électrodes. Le modèle de Trelles *et al.* a aussi permis de démontrer que cette chute de potentiel, pour un modèle NETL, pouvait être 50 % inférieure à celle d'un modèle ETL. Le modèle NETL se rapproche ainsi des mesures expérimentales (cf. fig. 1.16). La différence restante entre le modèle NETL et les résultats expérimentaux est probablement due aux vapeurs métalliques près des électrodes qui provoquent une forte augmentation de la conductivité électrique et des pertes radiatives dans cette zone [124].

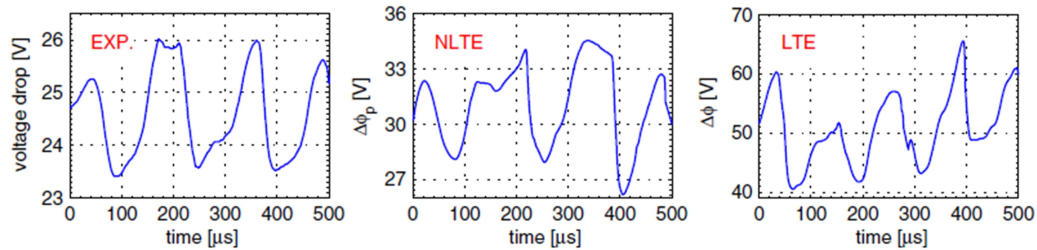


FIGURE 1.16: Différence de potentiel expérimentale et numérique (modèle NETL et ETL) en fonction du temps. $I = 800 \text{ A}$ [120].

1.4.2 La modélisation des arcs de faibles courants

Depuis plusieurs années, les recherches effectuées au CEP dans le domaine du reformage d'hydrocarbures ont conduit au développement d'une technologie de torche plasma DC très particulière de type faible courant et haute tension : typiquement dans la gamme 400 mA et 2 kV respectivement. La modélisation MHD des torches à arc de faible courant est un domaine qui reste peu exploré. En effet, à faible courant, le champ magnétique auto-induit devient négligeable et les effets de convection induisent un mouvement très irrégulier de la colonne d'arc. Ces instabilités du mouvement de l'arc impliquent des phénomènes physiques très instables. Ainsi, l'une des difficultés majeures est d'être capable de simuler un arc à très faible courant en raison des importantes instabilités numériques découlant de ces instabilités physiques.

Le régime de fonctionnement de la torche à arc tournant du CEP que l'on nomme quasi-continu rappelle le fonctionnement des arcs à fort courant en régime *takeover*. Dans certaines conditions de courant et de débit d'air, un régime d'arc glissant, caractéristique de ce type de torche, apparaît. La mise en place d'un modèle de reclaquage permet de simuler le régime de fonctionnement *glidarc* de ce type de torche.

1.5 La modélisation du reformage

Avec le développement des moteurs HCCI, un nombre important d'études s'intéressent désormais à la CFD pour modéliser la formation de polluants notamment les suies et les NO_x [125–127], les phénomènes chimiques en présence de turbulences ou encore la modélisation des chambres de combustion.

Cette section sera composée de trois parties. La première concernera les schémas cinétiques utilisés pour représenter le gazole ainsi que les méthodes de réduction de

schémas. La deuxième partie se rapporte à la modélisation des écoulements fluides et enfin la dernière partie s'intéressera aux limites actuelles du couplage entre la dynamique des fluides et la cinétique chimique ainsi que les solutions mises en œuvre pour les surmonter.

1.5.1 Modélisation cinétique

Schémas cinétiques

La modélisation cinétique est basée sur le logiciel CHEMKIN-II [128], référence dans son domaine. Il est très utilisé dans la combustion pour résoudre des équations contenant un nombre important d'espèces et de réactions. Chaque réaction est définie à l'aide des coefficients d'Arrhenius. La constante de réaction k s'exprime en fonction des coefficients A , B et E_a qui sont respectivement le facteur pré-exponentiel, le facteur exponentiel et l'énergie d'activation, suivant la loi d'Arrhenius :

$$k = A.T^B.exp(-E_a/RT) \quad (1.26)$$

où T représente la température en Kelvins et R la constante des gaz parfaits. Les réactions sont supposées d'ordre 1, c'est-à-dire que pour une équation de type :



les exposants a et b sont égaux à 1 :

$$-\frac{d[X]}{dt} = k[X]^a[Y]^b \quad (1.28)$$

Pour pleinement définir un schéma cinétique, il faut donc disposer d'une matrice $N \times 4$ où N est le nombre de réactions du schéma. La première colonne contient la réaction chimique et les 3 suivantes les coefficients d'Arrhenius. Un schéma cinétique contient toutes les espèces intermédiaires (molécules, atomes, radicaux...) nécessaires au passage des réactifs aux produits finaux.

Les coefficients d'Arrhenius peuvent être déterminés expérimentalement ou par calcul. Ils sont ensuite disponibles dans la littérature ou dans des bases de données. Expérimentalement, les coefficients peuvent être déterminés de manière directe, par exemple, dans des tubes à chocs ou des réacteurs à écoulements. Par calcul, la détermination des constantes de vitesse peut passer par des analogies, des estimations, des lois d'additivité...

Le logiciel Exgas, développé au INPL à Nancy, est un générateur automatique de schémas cinétiques [129]. Celui-ci fonctionne pour l'oxydation des alcanes, alcènes, éthers, cyclanes et des mélanges d'hydrocarbures. Cette génération automatique se produit en trois parties. D'abord, les réactions comprenant des espèces C_0 , C_1 et C_2 sont extraites de la littérature et incorporées dans le logiciel. Ensuite, celui-ci génère un mécanisme primaire à partir de mécanismes d'initiation, de décomposition, d'oxydation, d'isomérisation, de métathèse... ; qui est ensuite partiellement réduit.

Enfin, seulement certains produits (pour limiter la taille du schéma) du mécanisme primaire serviront à créer un mécanisme secondaire.

Méthodes de réduction de schémas

Les méthodes de réduction de schémas cinétiques complexes peuvent être classifiées en 4 catégories que sont : le *lumping*, l'élimination des espèces et réactions non prépondérantes, la réduction par l'état quasi-stationnaire (QSSA : *Quasi Steady State Assumption*) et la tabulation [130]. Le *lumping* et l'élimination d'espèces et de réactions diminuent la complexité du schéma, à la suite desquels les méthodes QSSA et la tabulation peuvent être employées.

Le *lumping* consiste à regrouper plusieurs espèces en une seule. Par exemple, des hydrocarbures de même formule moyenne mais avec des ramifications différentes ou encore des hydrocarbures de différentes tailles mais possédant des groupes fonctionnels identiques (carboxyl, carbonyl, hydroxyl...) peuvent être regroupés. Cette méthode peut être purement mathématique ou basée sur des résultats expérimentaux.

La réduction du nombre d'espèces et de réactions passe par la recherche des espèces et réactions redondantes [131]. Les espèces redondantes sont identifiées en observant si l'élimination des réactions consommatrices de l'espèce, ou le changement de sa concentration, influe sur les espèces importantes. Ensuite, on s'intéresse aux réactions redondantes. Une réaction est considérée redondante lorsque son influence sur le taux de production des espèces prépondérantes est faible.

Le principe d'utilisation du QSSA repose sur la séparation temporelle des variables. Il implique que les concentrations des espèces à faible durée de vie atteignent rapidement un état stationnaire et peuvent être exprimées en fonction des autres espèces [132]. Un critère d'application de la méthode QSSA a été défini par David A. Frank-Kamenetskii dans [133].

Le but de la tabulation est de donner une approximation précise d'une fonction d'ordre élevée, très coûteuse à résoudre en temps de calcul [134]. La tabulation est le plus souvent basée sur un algorithme ISAT pour *In Situ Adaptive Tabulation* dans les problèmes de combustion. Ce qui différencie l'algorithme ISAT de la tabulation classique est qu'au début du calcul, la table est vide. Elle se construit au fur et à mesure en fonction de la zone de l'espace traitée.

Choix d'une molécule représentative du gazole

Le gazole est constitué d'environ un millier d'espèces hydrocarbonées différentes. Il est donc impossible de le représenter numériquement par l'ensemble de ces molécules considérées individuellement. Pour représenter au mieux l'ensemble des caractéristiques du gazole, un certain nombre de molécules et de schémas cinétiques sont à l'étude. Ils peuvent être composés d'une seule molécule de base ou d'une association de molécules. Elles sont appelées *surrogate molecule* en anglais. Dans les schémas cinétiques, cette, ou ces molécules, sont souvent oxydées ou pyrolysées en un certain nombre de molécules hydrocarbonées plus petites.

Pour représenter le gazole, on trouve des molécules telles que le *n*-décane ($C_{10}H_{22}$) [135], le *n*-hexadécane [136], l'iso-octane (C_8H_{18}), le α -méthyl-naphtalène... Mais la molécule la plus petite et la plus répandue est le *n*-heptane (C_7H_{16}). Le *n*-heptane est

un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes linéaires. Le fait d'avoir une petite molécule de base permet d'avoir des schémas cinétiques plus petits, car sa décomposition possèdera moins d'étapes.

Le *n*-heptane représente bien le gazole du point de vue des critères de combustion. On entend par critères de combustion : le délai d'auto-inflammation, la vitesse de combustion et les émissions de polluants. De plus, ses propriétés d'évaporation et sa température d'ébullition sont proches du gazole [137]. Son indice de cétane, déterminant la capacité d'auto-inflammation du carburant, est de 54 [138] et donc similaire à celui du gazole. Le rapport H/C du *n*-heptane (2,1) est proche de celui d'un gazole commercial (env. 1,84). Ce rapport est déterminant car, dans notre étude, le rapport H/C affectera directement le rapport H₂/CO en sortie. Les défauts qui sont reprochés à cette molécule (avance à l'allumage, mauvaise estimation des polluants...) n'impactent en rien notre étude. Elle constitue également la chaîne hydrocarbonée pour laquelle les schémas détaillés sont les plus nombreux et précis [139]. Ceux-ci servent donc généralement de bases à la réduction de schémas.

Schémas réduits représentatifs du gazole

Dans l'optique de coupler la CFD à la cinétique chimique (cf chap. 1.5.3), cette partie ne s'intéressera qu'aux schémas réduits. Dans le cadre de la CFD appliquée à la combustion, une multitude de schémas réduits sont apparus. Les schémas réduits sont généralement valables sur une faible plage de conditions opératoires (température, pression, concentration...) [140].

On peut citer pour le *n*-heptane le schéma de Liu *et al.* [141] à 18 réactions globales et celui de Tanaka *et al.* [142], contenant 22 espèces et 42 réactions, développé pour les moteurs HCCI. Zheng *et al.* [143] travaillent sur la modélisation de la combustion HCCI avec un schéma réduit du *n*-heptane (42 espèces et 58 réactions), en incluant les NO_x. Ce schéma a été adapté à partir d'un schéma détaillé provenant du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) (544 espèces et 2446 réactions) [144].

Katsourinis *et al.* [139] modélisent une flamme froide stabilisée (SCF : *Stabilized Cool Flame*) à l'aide de modèles très réduits du *n*-heptane appelés S5 et S7 comprenant respectivement 5 et 7 espèces « lumpées » ainsi que 5 et 7 réactions. Le modèle S5 contient 3 réactions globales traduisant les phénomènes à basse température et 2 à haute température. Ces schémas sont, en revanche, très sensibles aux conditions initiales à basse température et basse pression.

Une autre molécule à l'étude est le *n*-décane [135, 145], plus proche du point de vue des critères de combustion, et permettant d'affiner les propriétés d'évaporation. Des études de flamme prémélangée dans des tubes à choc ont mis en évidence une vitesse de combustion légèrement trop rapide. Les études se portent donc maintenant sur un mélange de *n*-décane et de α -méthyl-naphtalène dans des proportions permettant de ralentir l'inflammation.

Cas reformage

La majorité des mécanismes cinétiques sont développés pour des applications de combustion, *i.e.* pour un rapport O/C > 2, où de fortes températures et pressions sont mises en jeu. Les réactions de reformage possèdent un rapport O/C proche de

1. Il faut donc être prudent dans l'utilisation des schémas, surtout des schémas réduits. Il est nécessaire de les tester dans le cas de reformage en comparant, par exemple, les résultats thermodynamiques aux résultats cinétiques à l'équilibre. Par exemple, le schéma de l'iso-octane développé à l'ENSIC (353 espèces, 1480 réactions) [146], qui répond correctement dans le cas de la combustion pour lequel il a été développé, ne converge pas, en revanche, vers la thermodynamique dans le cas du reformage par les gaz d'échappement, comme montré sur la figure 1.17.

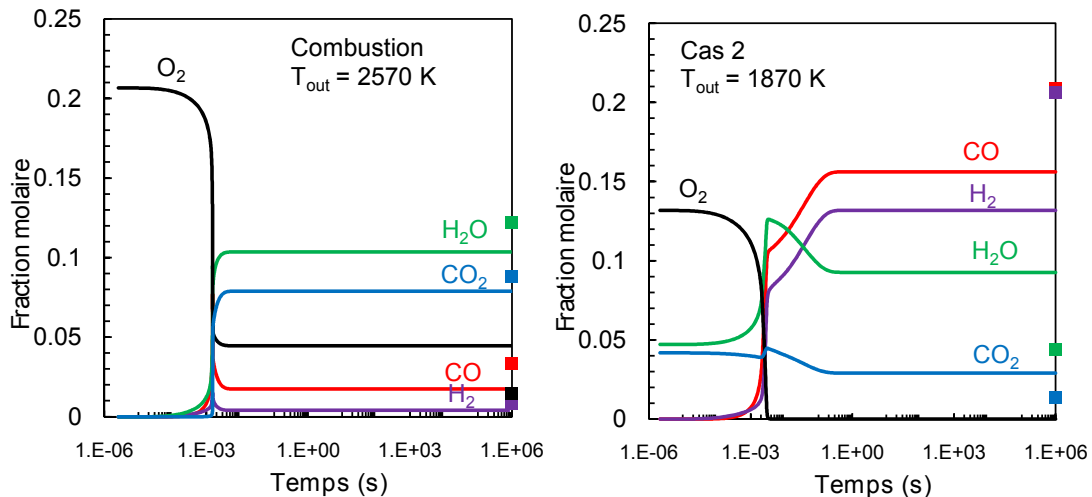


FIGURE 1.17: Exemple du schéma cinétique de l'iso-octane de l'ENSIC ne pouvant être utilisé dans le cadre du reformage par les gaz d'échappement. (—) Modèle cinétique 1D. (■) Base de données T&TWinner.

Les mécanismes cinétiques destinés au reformage ont été principalement développés pour le cas du méthane. Nous en retiendrons 4 : le schéma de Smooke contenant 17 espèces et 48 réactions, de Pederson et Brown avec 31 espèces (dont certaines ionisées) et 86 réactions, de Leeds avec 37 espèces et 175 réactions (validé par Benilov et Naidis pour le reformage assisté par plasma), de Whitehead avec 37 espèces et 142 réactions adapté du schéma de Leeds.

En revanche, les schémas validés pour des hydrocarbures plus lourds que le méthane dans le cas de reformage sont extrêmement rares. Le schéma du n-octane (C_8H_{18}) de l'ENSIC [147] qui contient 146 espèces et 899 réactions a été validé pour le reformage autotherme [148]. H. Ramirez-Lancheros *et al.* [149] utilisent un schéma de combustion du *n*-heptane de 246 espèces couplé à un schéma de 29 espèces pour décrire la formation des NO_x , dédié à l'étude cinétique du reformage.

1.5.2 Modélisation CFD de l'écoulement

La modélisation numérique d'un écoulement permet en théorie d'acquérir des informations à un coût réduit comme les champs de température, de pression, de densité d'espèces ou encore de vitesse. Dans notre cas, la CFD permet en plus d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Les équations de Navier-Stokes sont régulièrement résolues sous leurs formes moyennées (RANS : *Reynolds Average Navier-Stokes*) [127, 140, 150]. Le modèle de tur-

bulence le plus employé reste le modèle $k-\epsilon$, que l'on trouve souvent sous sa forme standard [139, 140, 151, 152] ou RNG (*ReNormalization Group*) [127, 153].

Application à la modélisation non-réactive des torches plasmas de reformage

La littérature est relativement pauvre sur la modélisation CFD de torches à plasma de faible courant et haute tension en conditions réactives [42] alors que le reformage assisté par plasma a été largement étudié expérimentalement [51, 55, 74, 154].

Les modèles CFD développés pour étudier les procédés de reformage assistés par plasma ont été principalement consacrés à la circulation des gaz à l'intérieur de la torche. Les réactions chimiques n'ont pas été prises en compte. Bromberg *et al.* [155] n'ont pas considéré le plasma dans leur modèle et l'étude a été axée sur le mélange méthane / air à l'endroit où le plasma se forme. Chirokov *et al.* [156] ont considéré le plasma comme un terme source de puissance et l'influence du *reverse-vortex flow* sur le plasma a été étudiée.

La modélisation 3D non-réactive de l'écoulement de la torche du CEP [3, 4] a montré l'établissement rapide d'un écoulement à symétrie axiale et d'un mélange homogène dans le réacteur, lié à la présence de forts phénomènes de cisaillement et de turbulence dans la zone d'injection. Ces résultats ont permis par la suite de poursuivre l'étude avec un modèle 2D axisymétrique couplé à la cinétique chimique pour modéliser le réacteur.

1.5.3 Couplage CFD / cinétique chimique

Le couplage CFD / cinétique chimique nécessite des temps de calcul importants, et d'autant plus importants que le schéma cinétique contient un nombre important d'espèces. Le temps de calcul est la principale limite actuelle. En effet, il varie grossièrement avec le nombre d'espèces au carré [152]. La diminution du temps de calcul passe souvent par l'utilisation de schémas squelettiques, voire réduits, par la formulation d'hypothèses comme l'équilibre chimique ou le *mixed-is-burned* [157], et par l'utilisation d'un modèle 2D axisymétrique plutôt que 3D lorsque cela est possible. Cette partie tâchera de donner un aperçu des méthodes mises en œuvre pour réduire les ressources CPU.

Le modèle de couplage EDC (*Eddy Dissipation Concept*) [127, 139, 150, 157] est généralement employé pour les interactions entre la cinétique chimique et la turbulence. Ce modèle, qui est une extension du *Eddy dissipation model* développé par Gran et Magnussen [158, 159], suppose que les interactions se situent au niveau des structures fines du maillage. Il revient à considérer que les réactions chimiques mettent en jeu des interactions et mécanismes se déroulant à des échelles en deçà de la limite de dissipation. Le régime peut donc y être considéré laminaire et la turbulence négligée.

L'approche employée par certaines équipes [143, 160, 161] est de type multizones, introduite par Aceves *et al.* en 2000 [162–164]. A l'instant t , le logiciel de CFD KIVA-3V donne pour chaque cellule un état thermodynamique (de température, pression et composition). Ces cellules sont ensuite regroupées en zones (entre 10 et 100) suivant un algorithme. Une moyenne des températures, pressions et compositions des cellules de la zone permet d'en extraire un état thermodynamique. Cet état est ensuite

injecté dans CHEMKIN-II [128] qui renvoie les espèces créées et les nouvelles données à KIVA-3V. Chaque zone est considérée adiabatique et à volume constant entre t et δt . L'algorithme de regroupement par zone donne un gain de 90 % (30h à 3,5h) avec une très bonne concordance des résultats [160] pour des calculs réalisés avec un PC, cadencé à 2,8 GHz, fonctionnant sous Linux. Avec cette méthode et la parallélisation des processeurs, les chercheurs du LLNL ont réussi à faire tourner un modèle intégrant un schéma cinétique de l'iso-octane de 857 espèces et plusieurs milliers de réactions [161].

Kong *et al.* [153, 165, 166] ont développé un modèle 2D axisymétrique couplant aussi CHEMKIN-II et KIVA-3V. Chaque cellule est considérée comme parfaitement mélangée et la turbulence est négligée sur les vitesses de réactions. Le schéma cinétique du *n*-heptane est faiblement détaillé (30 espèces, 65 réactions) et le domaine de calcul (1900 cellules) est réduit.

Toujours dans le but de diminuer les ressources informatiques nécessaires, Liang *et al.* [167] investiguent une stratégie de réduction dynamique adaptative de schémas cinétiques (DAC : *Dynamic Adaptive Chemistry*). La réduction adaptative consiste en des sous-mécanismes réactionnels stockés dans une librairie et valables dans une certaine gamme de conditions. Le sous-mécanisme le plus adapté est utilisé par le logiciel de CFD pour résoudre les équations différentielles. Wang *et al.* [152], en plus du rezonage et de l'utilisation d'un schéma simplifié, séparent un cycle moteur en 3 parties. Seule la partie combustion du cycle est couplée avec la cinétique, l'admission et l'échappement sont traitées uniquement à l'aide d'un modèle mécanique.

Application au reformage

De nombreux modèles avancés couplant CFD et cinétique chimique ont été développés, principalement pour des applications de combustion. Pour l'application reformage, des modèles couplant CFD et cinétique ont été développés récemment pour étudier l'oxydation partielle, le vaporeformage et le reformage autothermique du méthane [168–171], le reformage autothermique du biogaz [172] ou de l'hexadécane [173] avec des mécanismes cinétiques très simples. Des modèles CFD / cinétique ont également été développés pour différents réacteurs de reformage de type : pile à combustible à oxyde solide [174], reformeur à membrane [175], réacteur à lit fluidisé [176] ou microréacteur [169, 171]. Une étude récente de Serbin *et al.* a mis l'accent sur un modèle CFD / cinétique de gazéification du charbon par plasma [177].

Dans le cadre des travaux de thèse de J.-D. Rollier et G. Petitpas [3, 4], le CEP a couplé le schéma d'oxydation du méthane de Smooke avec un modèle 2D axisymétrique, un modèle de fermeture RNG $k-\epsilon$ et un modèle EDC pour l'interaction entre la turbulence et la cinétique chimique. Le plasma est modélisé par un terme source de chaleur de 1 mm de rayon. Le modèle permet de mieux comprendre les effets liés à la diffusion et à la turbulence. Le rôle de chaque espèce a pu être cartographié avec précision. Les résultats ont montré que la réaction de reformage s'amorçait environ 6 mm en aval de l'entrée des réactifs à une température voisine de 2000 K. Ce modèle a aussi mis en évidence le double rôle thermique et radicalaire du plasma.

1.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre permet de montrer l'avancement des diverses études se rapprochant du sujet et ainsi d'établir les principales problématiques et enjeux dans lesquels s'inscrivent ces travaux de thèse. La première partie de cet état de l'art procure un aperçu des dangers, des mécanismes de formation et des enjeux du traitement des oxydes d'azote.

La deuxième partie donne une première vue d'ensemble des procédés mis en œuvre pour le traitement des NO_x dans l'industrie automobile. Ce chapitre fait état des problèmes liés au traitement des NO_x émis par les moteurs fonctionnant en mélange pauvre (de type Diesel) dont les gaz d'échappements sont plus riches en oxygène que ceux des moteurs essence. Les technologies conventionnelles des moteurs essence ne peuvent donc pas être appliquées. La technologie des pièges à NO_x représente une alternative intéressante de post-traitement des NO_x . Néanmoins, l'apport de réducteurs nécessaires à la purge du NO_x trap représente une des problématiques de cette technologie. Le reformage du gazole par les gaz d'échappement est une des méthodes étudiées pour fournir rapidement suffisamment d'espèces réductrices afin de purger le piège, sans avoir besoin d'une pompe à air additionnelle.

L'état de l'art des procédés de reformage plasma met en évidence un nouvel attrait pour le reformage à sec du méthane. Une diversification des procédés plasma est également notable avec un accroissement des travaux sur les décharges DBD et Glidarc. De récents travaux font aussi état de la mise en place d'un catalyseur en aval du plasma pour en améliorer les performances. Les procédés plasma attirent l'attention par la compacité des réacteurs, l'insensibilité au soufre, la compatibilité avec divers types de carburants et les temps de réponse courts. Cet état de l'art nous informe aussi que l'étude expérimentale qui sera menée n'a jamais été étudiée auparavant. L'apport de cette thèse sera l'étude du reformage assisté par plasma du gazole par des gaz d'échappement Diesel qui constitue des conditions très sévères. Dans le cadre du reformage de gaz d'échappement en ligne, le reformage du gazole par les gaz d'échappement a été étudié par un procédé catalytique. Le reformage du gazole par voie plasma a seulement été étudié dans les cas PO_x , SR et ATR.

La quatrième partie rapporte les principaux développements réalisés concernant la modélisation MHD des torches plasma. La plupart des modèles ont été développés pour l'étude de torches à fort courant qui possèdent déjà de nombreuses applications industrielles. A faible courant, les instabilités engendrées par le champ magnétique extrêmement faible compliquent la modélisation de telles torches. Cette partie révèle également que des modèles de reclaquage à la cathode ont été implémentés afin d'étudier le *restrike mode*. De plus, quelques modèles à 2 températures ont permis d'étudier les effets des zones hors-équilibre, en périphérie de l'arc.

Le couplage CFD / cinétique chimique montre des limites matérielles car il nécessite des ressources CPU importantes. Les schémas cinétiques squelettiques voire réduits ont donc fait leur apparition pour remédier à ce problème. La plupart des schémas ont été développés pour les besoins de la combustion avec des molécules telles que le *n*-heptane ou l'isooctane. Les schémas développés dans le cadre du reformage l'ont été principalement pour le méthane. Les schémas de la combustion ne peuvent pas être utilisés directement pour le reformage sans prendre de précautions car les conditions opératoires sont très différentes, surtout en ce qui concerne

les schémas réduits. Tout l'enjeu de la modélisation de cette thèse repose donc sur le choix d'un schéma cinétique approprié pour l'étude du reformage plasma, ainsi que sur l'implémentation du couplage avec la CFD.

CHAPITRE 2

Banc expérimental et moyens d'analyse

Ce chapitre présente le dispositif expérimental, et les moyens d'analyse associés, développés dans le cadre de ces travaux de thèse. Le procédé plasma utilisé est alimenté par une source de type haute tension et faible courant. La torche plasma est composée de deux électrodes de géométrie pointe-cylindre. Ce banc expérimental permet d'étudier le reformage du gazole par les gaz d'échappement. Ces gaz d'échappement sont reconstitués de manière synthétique à l'aide de bouteilles de gaz, et de l'eau déminéralisée. Les moyens d'analyse permettent de réaliser une caractérisation électrique et optique du plasma et une caractérisation chimique du reformat.

La première partie de ce chapitre décrit une vue d'ensemble du dispositif expérimental. Les 3 parties suivantes décrivent les sous-parties du système global à savoir : le système d'alimentation, le réacteur plasma et les moyens d'analyse.

2.1 Dispositif global

Un diagramme global du dispositif et une photographie du banc expérimental sont présentés respectivement sur les figures 2.1 et 2.2.

La géométrie pointe-cylindre, la source électrique et les outils d'analyse ont été développés dans le cadre de deux thèses précédentes destinées à l'étude de l'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible [3, 4]. Le système d'alimentation en gaz et la zone de post-décharge ont été profondément modifiés pour répondre à l'application de purge d'un NO_x trap.

2.1 Dispositif global

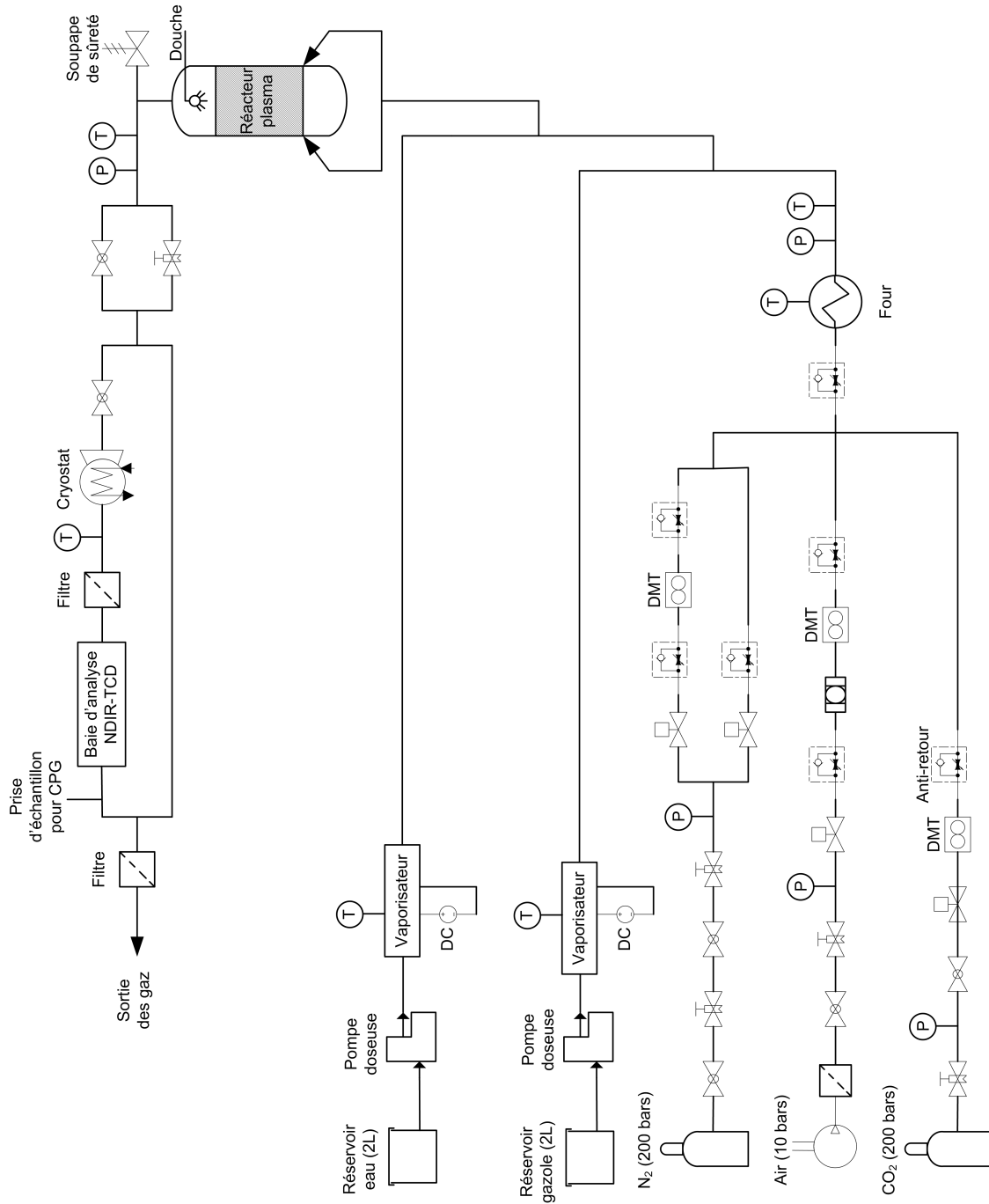


FIGURE 2.1: Schéma global du dispositif expérimental.



FIGURE 2.2: Photographie du banc expérimental modifié pour l'application de purge d'un NO_x trap.

2.2 Système d'alimentation

2.2.1 Alimentation en réactifs

Dans nos conditions de fonctionnement, le gaz plasmagène est constitué d'un mélange de 5 gaz : vapeur d'eau, vapeur de gazole, air, azote et dioxyde de carbone. Le tableau de contrôle de l'alimentation est présenté sur la fig. 2.3.

Le gazole utilisé est un gazole commercial de type *Total Premier* acheté en station. Du gazole « été » et « hiver » a été acheté indifféremment entre 2009 et 2011, correspondant à du gazole de type B7 (7 % en volume de biodiesel). L'eau injectée est de l'eau déminéralisée pour éviter le dépôt de calcaire lors de l'évaporation. Les débits liquides de gazole et d'eau sont contrôlés par deux pompes doseuses de type KNF Stepdos FEM03 TT.18/RC. Cette pompe à membrane possède un débit nominal compris entre 0,03 et 30 ml/min avec une précision de +/- 2 %. La tête de pompe en PVDF est résistante au gazole et la membrane est recouverte de Téflon®.

L'air provient du réseau d'air comprimé du laboratoire. Une bouteille d'azote Air Liquide de qualité U sert à ajuster le ratio O_2 / N_2 . Une voie d'inertage du réacteur par l'azote a également été prévue. Enfin, le CO_2 , contenu dans une bouteille Air Liquide de qualité industrielle, est présent pour reconstituer de manière synthétique les

2.2 Système d'alimentation

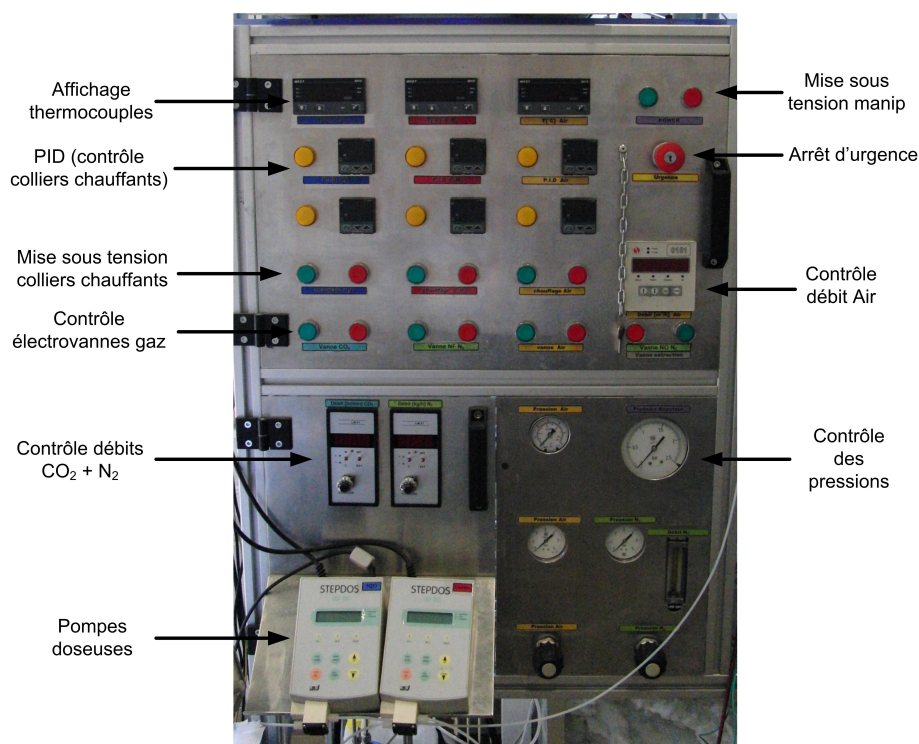


FIGURE 2.3: Photographie du tableau de contrôle de l'alimentation en réactifs.

principaux composants d'un gaz d'échappement issu d'un moteur Diesel.

Les débits de chacun de ces trois gaz sont mesurés à l'aide de débitmètres massiques thermiques (DMT) autorégulés. Le DMT mesure la conductivité thermique de l'écoulement qui est proportionnelle au débit. Ce principe de fonctionnement nécessite l'étalonnage de l'appareil en fonction du gaz injecté. La précision de la mesure est de +/- 1 %. Les spécifications des trois débitmètres sont récapitulées dans le tableau 2.1.

TABLEAU 2.1: Liste descriptive des débitmètres utilisés pour chaque gaz.

Type	Marque	Désignation	Fluide	Gamme
DMT	Brooks	5831 ES	Air	0,3 - 6 Nm ³ /h
DMT	Air Liquide	EL-FLOW	N ₂	0,05 - 15 kg/h
DMT	Bronkhorst	F-201-CV-20K-AAD-33-Z	CO ₂	0,2 - 10 ln/min

2.2.2 Evaporation et préchauffage des réactifs

Les liquides sont évaporés par des résistances chauffantes identiques aux bougies de préchauffage des moteurs Diesel. Ces résistances chauffantes sont au nombre de 3 pour chaque liquide. Elles sont alimentées par une source électrique Microlab power supply MIS-185 pouvant délivrer jusqu'à 25 V et 600 A. La tension d'alimentation des bougies est fixée à 11 V. Elles développent chacune, en régime permanent pour

une tension de 11 V, une puissance d'environ 100 W. Il est nécessaire d'évaporer indépendamment le gazole de l'eau pour éviter des phénomènes de vapocraquage avant l'entrée dans le réacteur. Le vapocraquage du gazole résulterait en une molécule plus légère avec des propriétés différentes et donc moins représentative des conditions réelles.

Les trois gaz sont mélangés puis sont chauffés dans un four à colliers chauffants contrôlé par un PID (Proportionnel Intégral Dérivé) qui limite la puissance fournie par des thyristors. Ce four possède un volume de 1,76 litre pour une puissance maximale de 1680 W. Une mesure de la température en sortie est réalisée à l'aide d'un thermocouple de type K. Les conduites et raccords sont en acier inoxydable 316/316L.

2.2.3 Source électrique

La décharge électrique est alimentée par une source de courant de la société TECHNIX de modèle SR-15-R-10000 (cf. fig. 2.4). Le courant est contrôlé sur une plage allant de 100 mA à 660 mA avec une tension pouvant atteindre 15 kV. Deux résistances de ballast en série de 1 k Ω ont été insérées entre la sortie de la source et l'électrode pointe afin de protéger la source d'éventuelles variations importantes du courant. La source électrique est basée sur la technologie des convertisseurs à résonance série (LLC-SRC) et est constituée de 5 blocs principaux comme présentés sur la figure 2.5.

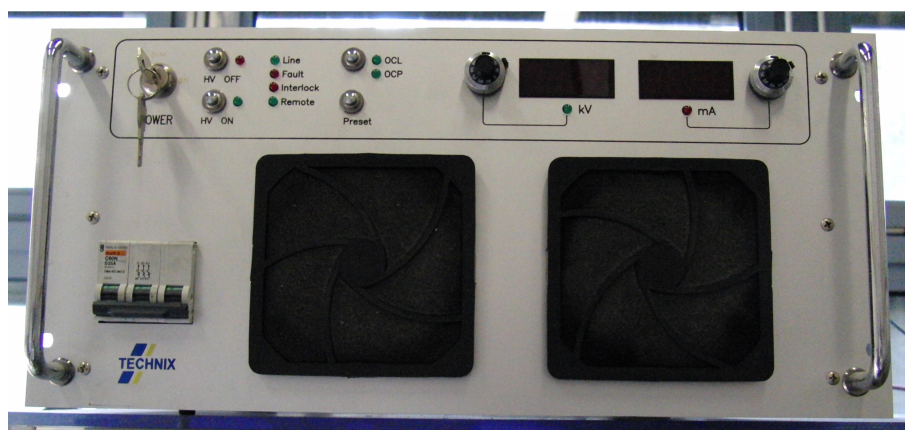


FIGURE 2.4: Photographie de la source électrique haute tension / faible courant.

L'étage de redresseur primaire permet de redresser le signal du réseau afin de fournir une tension continue à l'onduleur. Celui-ci se compose d'un pont de transistors de type IGBT commandé par l'électronique du système. Il produit un signal créneau haute fréquence qui alimente l'étage résonnant constitué d'un filtre LLC caractérisé par deux fréquences propres. La puissance fournie par le transformateur est limitée par l'impédance du filtre. Cette impédance est fonction de la fréquence du signal fournie par l'onduleur. Le signal haute tension fournit par le secondaire du transformateur HT est redressé au niveau de l'étage de redresseur HT. Le système de contrôle adapte la fréquence du signal de l'onduleur pour que le courant moyen mesuré au secondaire soit égal au courant de consigne. La fréquence de régulation varie linéairement avec le courant de consigne comme le montre la fig. 2.6

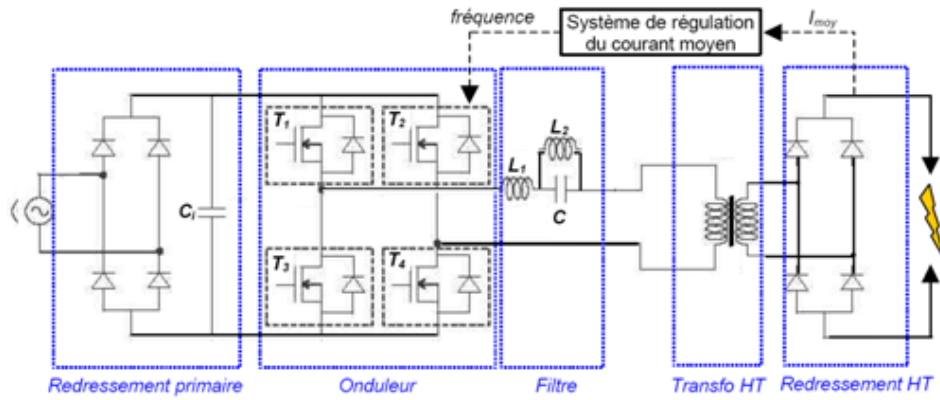


FIGURE 2.5: Schéma électrique simplifié du convertisseur à résonance.

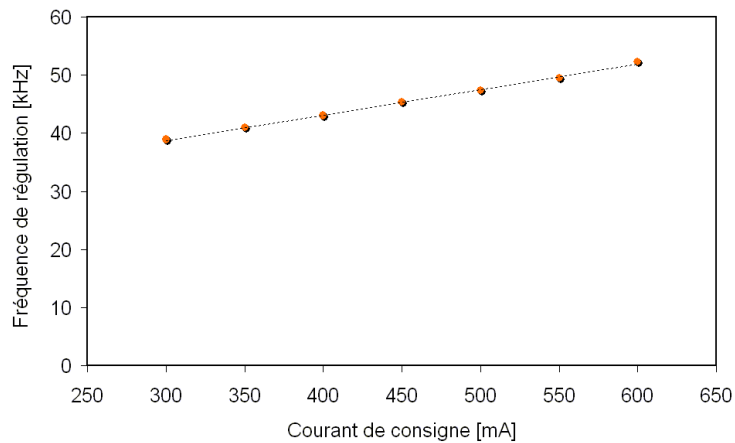


FIGURE 2.6: Fréquence de régulation de la source en fonction du courant de consigne, mesurée sur notre banc d'essai (Pression atmosphérique, $Q_{air} = 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$) [4].

Le convertisseur à résonance série se comporte comme une source de courant, ce qui signifie que le courant moyen de sortie reste constant quelle que soit la valeur de la charge et de la tension de sortie (dans les limites de l'alimentation). Cette propriété très importante persiste lorsque le convertisseur fonctionne dans des conditions sévères telles que des courts-circuits ou des arcs électriques. La polarité étant flottante, il est possible de la commuter à l'arrêt. Contrairement à la plupart des dispositifs pointe-cylindre de torches à plasma thermique, la source sera toujours utilisée en polarité dite « inversée » c'est-à-dire en configuration anode-pointe. Ce mode évite la dégradation de l'électrode pointe par bombardement ionique et s'est avéré le plus approprié pour les décharges à faible courant [4, 178].

2.3 Réacteur plasma

Le réacteur plasma présenté figure 2.7 est composé du système de décharge (A), d'une zone post-plasma (B) et d'une douche de refroidissement (C). Une photographie du réacteur plasma est fournie sur la fig. 2.8.

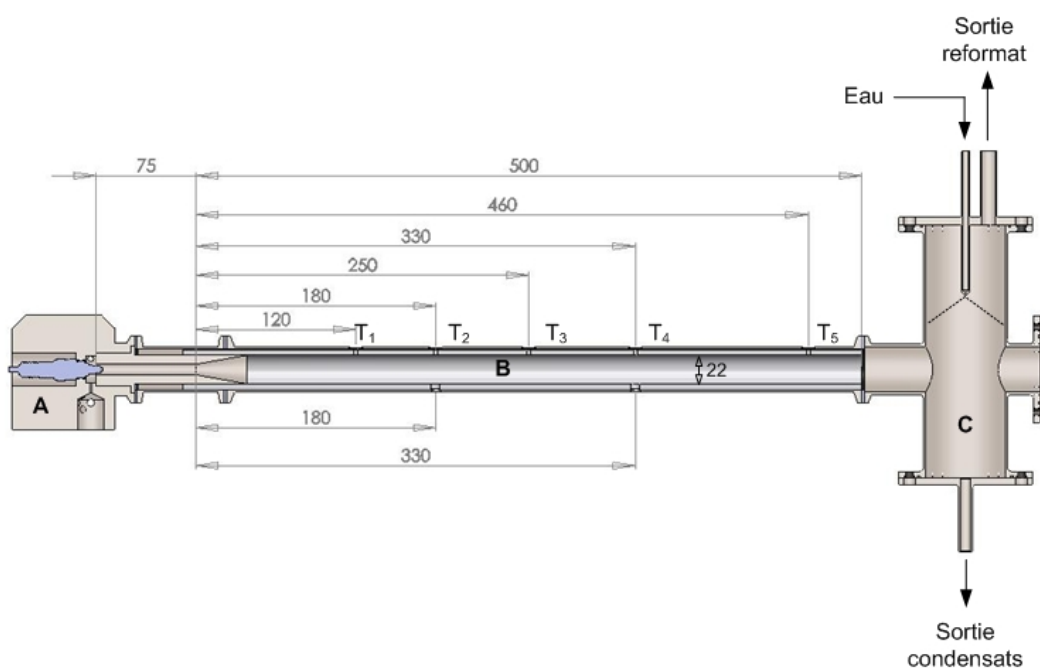


FIGURE 2.7: Plan du dispositif expérimental. A : Vaporisateur d'eau + Réacteur. B : Zone post-plasma. C : Douche de refroidissement. Dimensions en mm.

2.3 Réacteur plasma

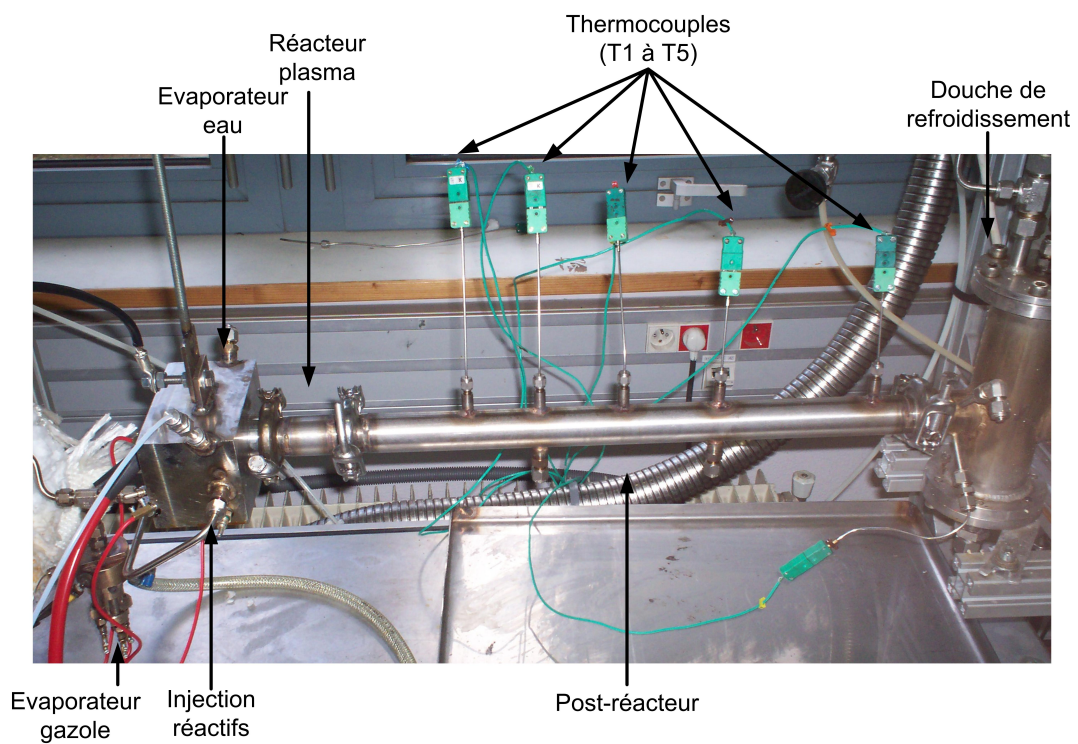


FIGURE 2.8: Photographie du banc expérimental modifié pour l'application de purge d'un NO_x trap.

2.3.1 Système de décharge

Description du dispositif de décharge

Le système de décharge est schématisé sur la figure 2.9. Au sein d'une même pièce en acier inoxydable, le système de décharge est couplé au vaporisateur d'eau pour éviter la recondensation à l'entrée du réacteur. Cette pièce métallique est isolée et maintenue en température par les résistances chauffantes pour éviter également la recondensation du gazole. Le gaz plasmagène est mélangé en amont du réacteur et injecté tangentiellement par 2 tuyaux symétriques. Seule l'eau est injectée juste avant la décharge pour éviter le vapocraquage du gazole.

La décharge est amorcée par claquage entre l'électrode pointe (à laquelle est appliquée la haute tension) et l'électrode cylindrique (tuyère) à la distance inter-électrode la plus courte. Elle est ensuite soufflée par le gaz plasmagène le long de l'électrode cylindrique afin d'obtenir un volume réactionnel plus important. Le gaz plasmagène, injecté en vortex près de l'électrode pointe, permet d'allonger et de stabiliser l'arc par paroi. Un revêtement en céramique est présent autour de l'électrode pointe afin d'isoler les deux électrodes en amont de l'électrode pointe.

La cathode est constituée d'acier inoxydable 316L, matériau facilement usinage et bon marché. Elle possède une collerette afin de la maintenir mécaniquement plaquée dans le réacteur. Un cône de sortie de 10° est usiné en sortie de tuyère afin de diminuer les pertes de charge par onde de choc. La longueur de la tuyère ne tient pas compte de ce cône de sortie. Son diamètre intérieur est de 8 mm. Elle est reliée à la terre dans toutes les expérimentations.

L'anode est une bougie d'allumage de moteur essence de type NGK BP7EFS de 2,5 mm de diamètre. L'électrode de masse est retirée afin de pouvoir laisser l'arc se développer. Elle est principalement composée de nickel (cf. tableau 2.2). Elle est reliée au pôle négatif de la source électrique. En effet, ce mode de fonctionnement permet notamment d'étendre la plage d'existence du régime quasi-continu qui avait montré les meilleures performances lors du reformage d'hydrocarbures [4, 178].

TABLEAU 2.2: Composition chimique de l'électrode pointe.

Eléments	% massique	% atomique
Si	1,39	2,85
Cr	1,33	1,47
Mn	5,72	5,99
Ni	91,56	89,69

Les domaines d'existence sont donnés sur la fig. 2.10. L'arc passe successivement par les régimes filamentaire, glidarc puis quasi-continu. En régime filamentaire, le plasma est très confiné près de l'anode et caractérisé par des fréquences élevées (env. 2kHz) [178]. Lorsque l'on augmente le courant ou que l'on diminue le débit, l'arc reçoit plus de puissance, il est moins refroidi par le gaz environnant et il peut donc s'étirer [4]. En régime glidarc, l'arc s'amorce à la distance inter-électrode la plus faible, où le champ électrique est le plus élevé, puis le pied d'arc cathodique, soufflé par le débit de gaz, glisse le long de la cathode. Lorsque l'arc atteint une certaine longueur pour laquelle il ne peut plus se maintenir, un court-circuit qui reconnecte l'arc à la

2.3 Réacteur plasma

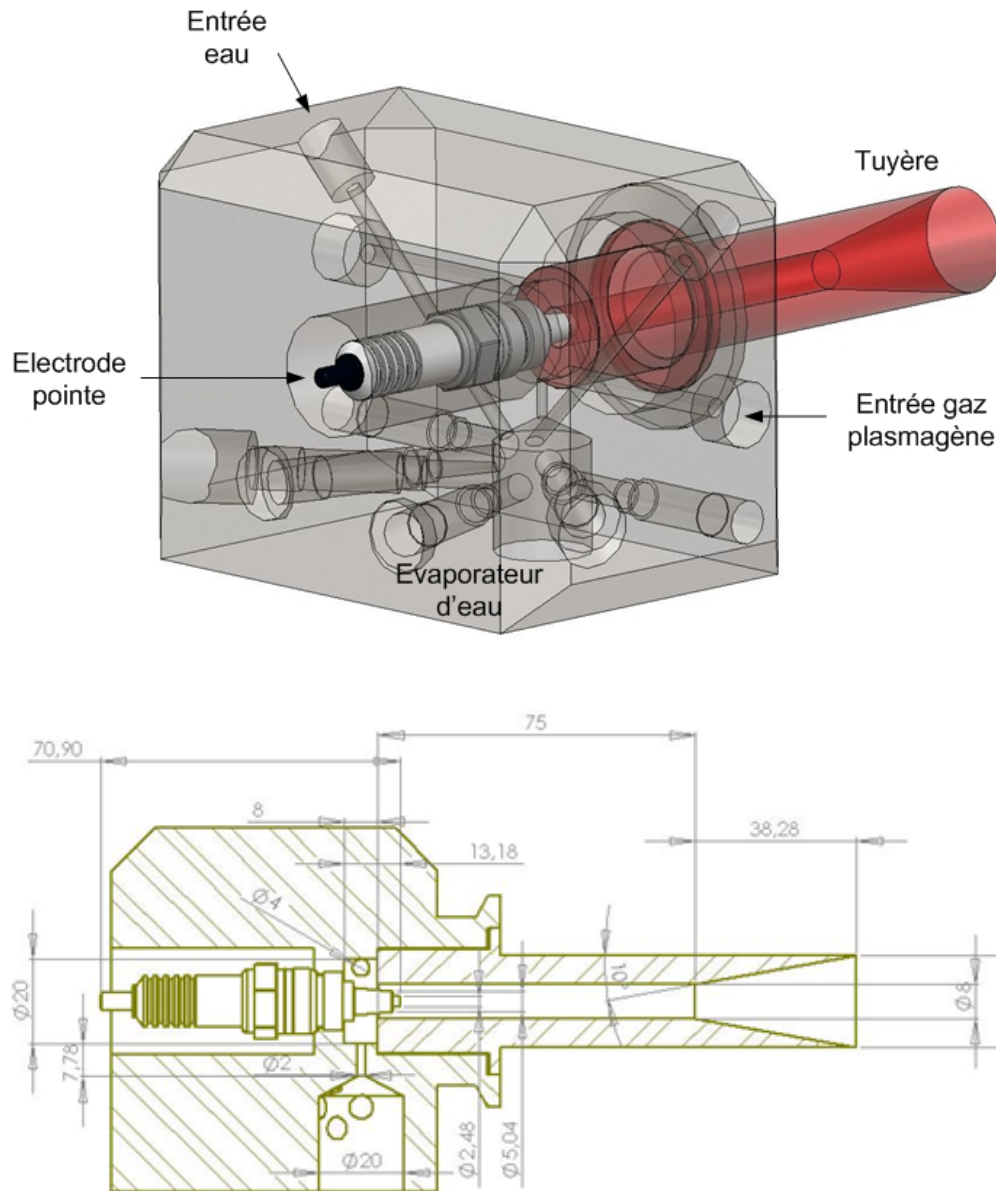


FIGURE 2.9: Description du dispositif de décharge (en haut) et dimensions (mm) du système (en bas).

cathode apparait en amont et provoque l'extinction du premier arc. Il est ensuite à nouveau soufflé par le gaz plasmagène. Ce régime est caractérisé par des fréquences caractéristiques de l'ordre de la centaine de Hz et de fortes variations de tensions. Pour des courants plus élevés, on atteint le régime quasi-continu défini par des fluctuations quasi-périodiques du mouvement du pied d'arc et de la chute de potentiel. L'arc reste accroché au bout de la tuyère.

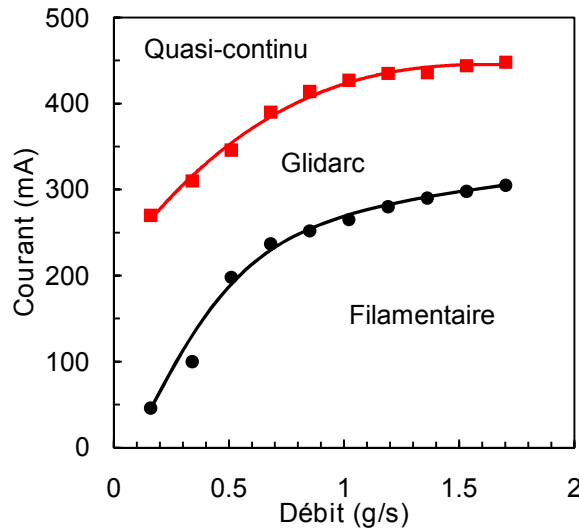


FIGURE 2.10: Domaines d'existence des trois régimes en configuration anode-pointe dans l'air. $L_{tuyère} = 75 \text{ mm}$.

Classification de la décharge

La figure 2.11 montre que les décharges électriques peuvent être classées en 3 catégories suivant leur caractéristique courant-tension. V_B représente la tension de claquage. À très faible courant ($I < 10^{-5} \text{ A}$), on trouve les décharges sombres ou *dark discharge*. Lorsque l'on fait croître le courant de la décharge de Townsend au-delà de 10^{-5} A , on passe dans le régime de décharge luminescente (*glow discharge*) caractérisée par l'apparition de plusieurs zones luminescentes diffuses et une différence de potentiel constante aux électrodes [179]. À partir d'environ 10^{-1} A , on passe par un régime de transition décharge luminescente - décharge d'arc (*Glow-to-Arc transition*). Le courant devient intense et l'émission provient d'une zone très localisée et mobile appelée spot cathodique, où la température y est localement très élevée. En augmentant encore le courant, on passe successivement par les arcs non-thermiques, caractérisés par leur caractéristique courant-tension négative, et les arcs thermiques à caractéristique de pente positive.

La caractéristique typique courant-tension de la décharge électrique est tracée sur la figure 2.12. Compte tenu des ordres de grandeur des valeurs du courant et de la pente négative observée, nous pouvons classer notre décharge dans la catégorie d'arc non-thermique (*non-thermal arc*), plus précisément dans la zone *Glow-to-Arc transition*.

2.3 Réacteur plasma

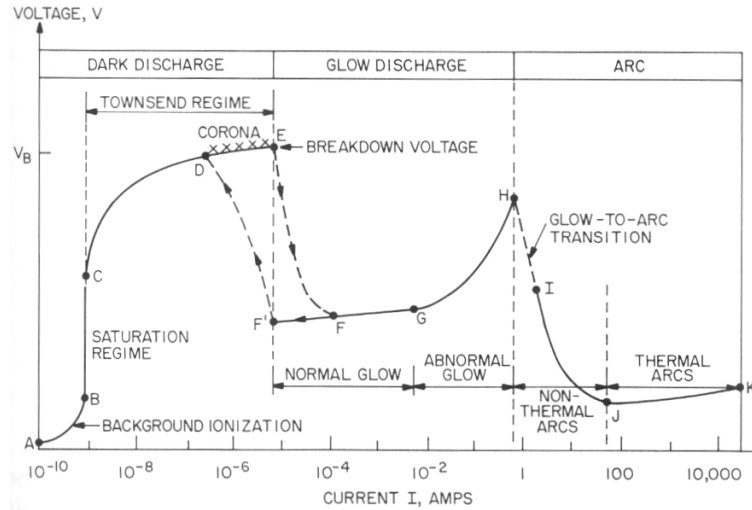


FIGURE 2.11: Caractéristique courant-tension des décharges à courant continu et régimes associés [180].

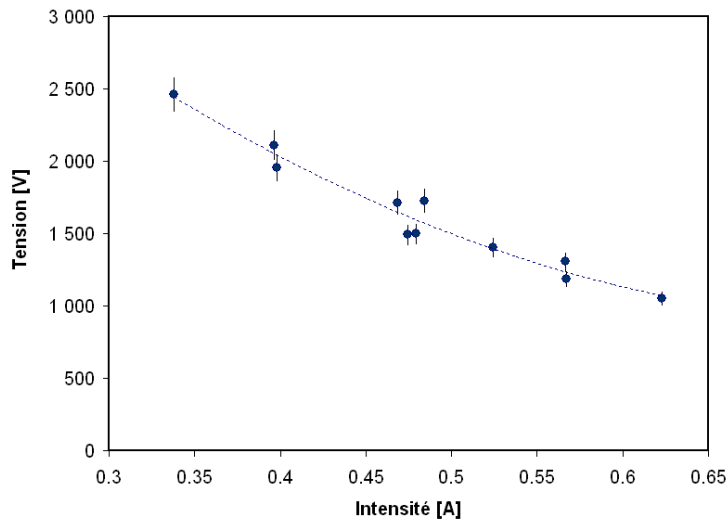


FIGURE 2.12: Caractéristique courant-tension typique de la décharge électrique (Pression atmosphérique, $Q_{air} = 2 \text{ Nm}^3/h$) [4].

2.3.2 Zone post-plasma

La zone post-plasma est a volume réactionnel caractérisé par un diamètre intérieur de 22 mm et une longueur de 500 mm (soit environ 200 cm³) composé de Mullite C530. Ce matériau céramique est composé à 82 % d'alumine (Al₂O₃) et à 15,8 % de SiO₂. Il résiste à une température de 1500 °C avec une très bonne tenue aux chocs thermiques. Cette céramique permet d'isoler thermiquement le post-réacteur. Le diamètre extérieur mesure 30 mm par-dessus lequel un tube en acier inoxydable 316L d'un diamètre extérieur de 33 mm est placé afin de garantir l'étanchéité aux extrémités. Ce réacteur est adaptable à différentes longueurs de tuyère. Le volume du réacteur est similaire au volume de la ligne entre la sortie du catalyseur de reformage et l'entrée du NO_x trap dans le procédé développé par Renault.

La figure 2.13 montre les cinq thermocouples disposés le long du post-réacteur. L'écart entre les thermocouples augmente de façon polynomiale afin de décrire au mieux la courbe de température le long du réacteur (cf. fig. 2.7). Les deux premiers thermocouples sont excentrés afin d'éviter leur dégradation thermique par les fortes températures régnant près de l'arc. Le thermocouple T₁ est placé à fleur de la céramique, le thermocouple T₂ à 5,5 mm de la céramique. T₃, T₄ et T₅ sont sur l'axe c'est-à-dire à 11 mm de la céramique. Deux prélèvements de gaz ont été prévus à 1/3 et 2/3 de la longueur du réacteur afin de pouvoir suivre l'évolution de la formation du gaz de synthèse en fonction du temps.

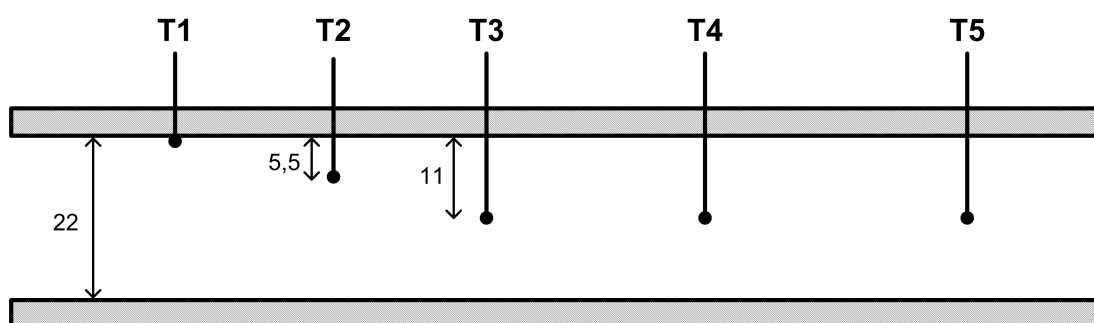


FIGURE 2.13: Positionnement des thermocouples le long du réacteur. Distances en mm.

2.3.3 Douche de refroidissement

Les gaz sont dirigés vers une douche de refroidissement qui évacue les condensats liquides par gravité et effectue une première trempe du reformat. Une partie des gaz est ensuite dirigée vers un cryostat puis un filtre avant d'être analysée. L'autre partie des gaz part à l'extraction où elle est traitée par des filtres à charbon actif. Un thermocouple de type K est présent en amont de la douche et un autre en aval au niveau de l'extraction de gaz. Un troisième thermocouple mesure la température de la partie des gaz déviée vers l'analyse, avant le cryostat. Une soupape de sécurité est présente pour prévenir toute surpression supérieure à 7 bars dans le réacteur.

2.3.4 Système d'extraction et de traitement des gaz

Un système d'extraction des gaz répondant à la norme de sécurité ATEX a été mis en place (cf. fig. 2.14). La réglementation ATEX, pour ATmosphères EXplosibles, oblige les établissements industriels à maîtriser les risques liés aux atmosphères explosives. Dans notre cas, en effet, les gaz produits peuvent former un mélange explosif pouvant comporter jusqu'à 40 % d'espèces explosives (H_2 , CO et CH_4). Pour éviter tout risque d'explosion, un extracteur ATEX aspirant jusqu'à $1000\text{ m}^3/\text{h}$ a été installé. Celui-ci est composé d'une gaine en acier inoxydable relié par des joints étanches en silicone. Chaque partie de la gaine est raccordée à la précédente par une tresse en acier reliée à la terre pour éviter des étincelles électrostatiques. La zone ATEX est dans un rayon de 50 cm autour du point de captation où les rejets sont dilués une première fois. Cette zone peut être déplacée par un bras de captation conducteur au dessus du réservoir de gazole au moment du remplissage pour aspirer les vapeurs d'hydrocarbures.

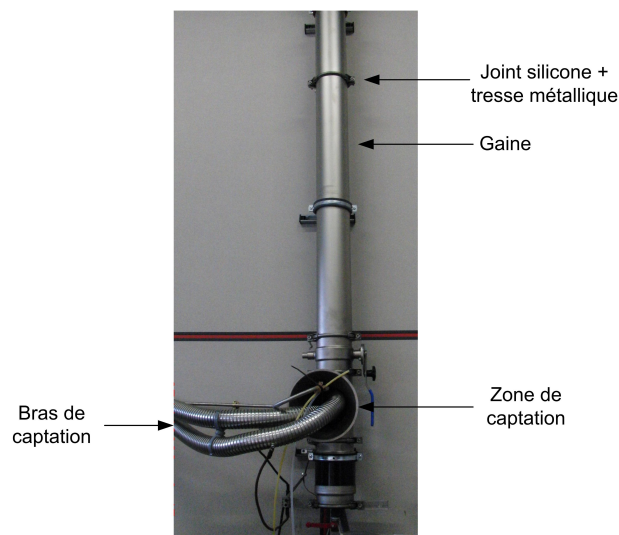


FIGURE 2.14: Gaine et zone de captation des rejets gazeux.

Le banc expérimental est asservi électriquement par un pressostat ATEX 2G qui mesure une différence de pression dans la gaine. Si la dépression est suffisante dans la gaine alors le banc expérimental peut être alimenté en électricité.

Une fois aspirés, les rejets sont dilués une deuxième fois avant le passage dans un caisson de filtres sur le toit du bâtiment. Le caisson de filtres comprend un préfiltre et 16 cellules cylindriques de filtre à charbon actif. Un manomètre à colonne liquide permet le contrôle de l'encrassement des filtres. Les filtres sont changés tous les 6 mois. Les rejets sont ensuite évacués 3m au dessus du toit pour éviter tout risque avec des personnes travaillant sur cette zone.

2.4 Moyens d'analyse

Les équipements utilisés permettent d'effectuer 3 types d'analyse : chimique, électrique et spectroscopique.

2.4.1 Analyse chimique des gaz

L'analyse de la composition des gaz de reformat s'effectue à l'aide de deux appareils disponibles au laboratoire : une baie d'analyse en continu NDIR-TCD et un chromatographe en phase gazeuse (CPG).

Baie d'analyse NDIR-TCD

La baie d'analyse Rosemount NGA 2000 - MLT 4 (cf. fig. 2.15) permet d'analyser en continu les fractions molaires des espèces majoritaires du gaz de reformat. Elle mesure la fraction de H_2 entre 0 et 40 %, CO entre 0 et 24 %, CO_2 entre 0 et 16 % et CH_4 entre 0 et 8 %, en présence de N_2 . Les deux systèmes qui permettent ces mesures sont NDIR pour *Non-Dispersive InfraRed* et TCD pour *Thermal Conductivity Detector*.



FIGURE 2.15: Photographie de la baie d'analyse en continu NDIR-TCD.

Le capteur NDIR est un dispositif infrarouge de type Binos 100 qui mesure le coefficient d'absorption k de la loi de Beer-Lambert à partir de l'intensité du rayonnement infrarouge de l'échantillon. Le faisceau infrarouge est divisé en deux faisceaux par un système de miroirs. L'intensité, provenant de la cellule contenant l'échantillon, est comparée à une cellule de référence, remplie de gaz non-absorbant. Il donne en sortie les pourcentages (molaires ou volumiques) de CO et CO_2 sur une voie et de CH_4 sur une autre voie.

Le capteur TCD effectue une mesure de la conductivité thermique du reformat en supposant que celui-ci est uniquement composé de N_2 et des espèces précédentes

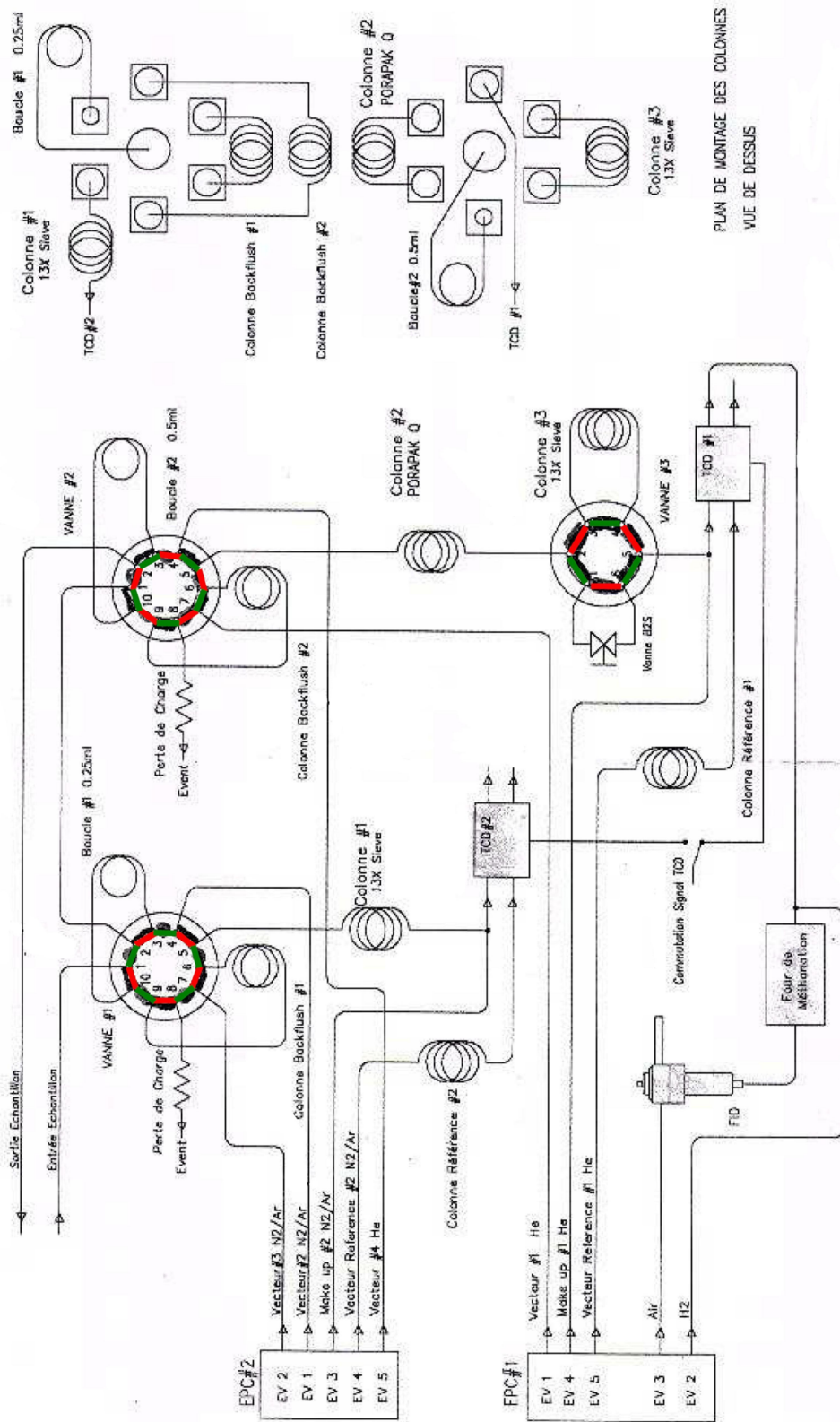
(CO, CO₂, CH₄) mesurées par le capteur NDIR. Cette hypothèse est vérifiée par les mesures CPG. Il est donc important de travailler en présence de N₂ pour obtenir des mesures fiables.

Cet appareil d'analyse est très sensible à la présence d'eau. La baie d'analyse possède donc un refroidisseur de gaz électrique de type ECP 1000, ajusté électroniquement à 5 °C, en plus du cryostat externe situé en amont de la baie afin de condenser au maximum la vapeur d'eau. Une pompe péristaltique M&C permet de prélever un échantillon de gaz en sortie du réacteur avec un débit compris entre 0,5 et 2 L/min. L'étalonnage de l'appareil est effectué tous les mois à l'aide de mélanges (espèce étudiée diluée dans N₂).

Chromatographe en phase gazeuse

L'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) permet de déterminer la composition du reformat à un instant t avec une grande précision (de l'ordre du ppm). La prise de l'échantillon s'effectue en sortie de la baie d'analyse. Le CPG peut déterminer différentes espèces, chacune calibrée au préalable : CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, *n*-C₄H₁₀, O₂, N₂ et H₂.

Le schéma de principe du CPG est fourni sur la fig. 2.16. Le gaz à analyser passe en continu par 2 vannes 10 voies permettant l'analyse simultanée du gaz échantillon dans une boucle He et une boucle N₂ (gaz vecteurs). Dans notre cas, pour l'analyse de H₂, le gaz vecteur est N₂ (boucle 1), et pour toutes les autres, le gaz vecteur est He (boucle 2). Les molécules les plus lourdes sont retenues dans une colonne *back-flush* de type PORAPAK T, qui sont ensuite évacuées vers l'extérieur. Le gaz vecteur utilisé doit posséder la plus grande différence de conductivité thermique possible avec l'échantillon pour obtenir la meilleure résolution : N₂ pour mesurer H₂ et He pour toutes les autres espèces dans notre cas.



PERICHRON

ANALYSE DES HYDROCARBURES LEGERS , H2, CO, CO2, O2, N2

PLAN DE MONTAGE DES COLONNES
VUE DE DESSUS

FIGURE 2.16: Schéma de principe du chromatographe PR2100.

L'appareil utilisé au laboratoire est un chromatographe Perichrom PR2100 (cf. fig. 2.17) équipé de 1 colonne Porapak Q et de 2 tamis moléculaires. Les différentes espèces de l'échantillon sont séparées en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Les molécules parcourent la colonne suivant un temps qui leur est caractéristique appelé temps de rétention.



FIGURE 2.17: Vue d'ensemble du chromatographe.

Dans la boucle N_2 , l'échantillon passe par un tamis moléculaire avant d'être analysé par un détecteur TCD lors des 2 premières minutes d'analyse. Dans la boucle He, l'ensemble de l'échantillon passe par une colonne Porapak Q ce qui permet une première séparation des composés, puis il passe par un tamis moléculaire pendant 2 minutes. Le tamis permet de séparer les espèces les plus légères. Les plus lourdes, qui présentent généralement un temps de rétention plus important, sont séparées après 2 minutes avec l'ouverture de la vanne 3 qui les dirige directement vers les détecteurs TCD et FID pendant que les espèces légères restent bloquées dans le tamis moléculaire. Après 7 minutes, une fois que toutes les espèces lourdes sont sorties, la vanne 3 est refermée et toutes les espèces qui étaient bloquées dans le tamis sont à leur tour dirigées vers les 2 détecteurs. Le temps d'analyse total est de 10 minutes et 10 secondes.

Le détecteur FID (*Flame Ionization Detector*) est couplé à un four de méthanation qui transforme les espèces organiques en CH_4 et permet ainsi l'analyse de CO et CO_2 . Le FID détecte ensuite le débit d'électrons (mesure du courant) émis par la combustion du méthane, apportée par le gaz vecteur, dans une flamme hydrogène/air. Il est plus sensible qu'un capteur TCD mais ne donne pas de réponse aux composés inorganiques.

A la sortie des colonnes, deux détecteurs TCD et un détecteur FID émettent un signal électrique. Chaque pic de tension émis par les détecteurs correspond à une espèce dont l'aire sous la courbe permet de remonter à une valeur précise de sa concen-

tration. Les temps de rétention et les coefficients de calibration utilisés pour l'étude quantitative sont donnés dans le tableau 2.3. Les conditions opératoires sont répertoriées dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.3: *Temps de rétention et coefficient de calibration des espèces analysées*

Espèces	Temps de rétention (min)	Coefficients de calibration (% / u.a.)
H ₂	1,67	0,0082
CO ₂	2,39	0,0044
CH ₄	7,21	0,1310
N ₂	7,37	0,0096
CO	8,64	0,0107

2.4.2 Analyse électrique

Les caractéristiques électriques de la décharge sont recueillies sur un oscilloscope digital HP-54615B possédant une bande passante de 500 MHz. La tension est mesurée à l'aide d'une sonde haute tension Elditest GE3830 1:1000 allant jusqu'à 30 kV. Une pince ampèremétrique à effet Hall Chauvin Arnoux E3N, qui possède une bande passante de 100 kHz en régime continu, mesure le courant injecté.

2.4.3 Analyse par caméra rapide

L'appareil photographique numérique utilisé est de type CASIO EX-F1. Il possède un mode « High Speed » permettant d'acquérir des séquences vidéo ultrarapides à 1200 images par seconde. Son capteur est de type CMOS CCD 1/1,8" et possède 6 millions de pixels. L'objectif utilisé possède une ouverture comprise entre 2,7 et 4,6 et une distance focale comprise entre 36 et 432 mm.

2.4.4 Acquisition des données

Une boîte d'acquisition HP 34970A permet de récolter toutes les données de température, de débit et d'analyse chimique en temps réel. Une interface d'acquisition des données développée sous Agilent Vee Pro 7.5 permet d'enregistrer toutes les secondes les valeurs de 16 données :

- 4 fractions molaires d'espèces dans le reformat (CO, CO₂, CH₄, H₂)
- 3 débits : Air, N₂, CO₂
- 5 températures le long du réacteur
- 1 température en sortie du four
- 3 températures en sortie du réacteur

La boîte d'acquisition permet également de recueillir des oscillogrammes au format numérique pouvant être traités par la suite.

TABLEAU 2.4: Conditions opératoires des analyses par chromatographie en phase gazeuse.

Paramètres	Perichrom PR2100
Pression d'entrée	2 bars abs.
Débit de sortie	30 ml/min
Température du four	90 °C
Temp. four de méthanation	350 °C
Température du FID	255 °C
Gain du FID	12
Pressions d'entrée du FID	H ₂ = 60 kPa Air = 50 kPa Allumage air = 37 kPa
	Boucle 1
Gaz vecteur	N ₂ = 375 kPa
Volume des échantillons	0,25 ml
Prélèvement	1 à 25 s
Colonnes et tamis	- Tamis moléculaire 5Å 100/120 (L = 3,5 m)
Colonnes <i>backflush</i>	PORAPAK T (50 cm)
Pression <i>backflush</i>	50 kPa
Pression de dilution	30 kPa
	Boucle 2
Gaz de référence TCD	He = 96 kPa
Température du TCD	120 °C
Gain du TCD	10
Temps d'analyse	de 2 min 2 s à 10 min 10 s

2.5 Conclusion du chapitre

Suite aux travaux de thèse de G. Petitpas [4], le banc expérimental a été profondément modifié pour, d'une part, l'adapter à l'application de purge d'un NO_x trap et, d'autre part, l'optimiser d'un point de vue thermique avec la conception d'un nouveau réacteur plasma. Ces modifications vont dans le sens de la maximisation des performances dans le but de concevoir un prototype. En revanche, celui-ci ne nous donne plus d'informations qualitatives sur le comportement du plasma. Ce dispositif expérimental reste néanmoins très modulaire (géométrie de l'électrode cylindrique, débits, mélange, pression, nature du carburant, polarité) et proche des conditions embarquées en ce qui concerne le volume réactionnel. Les moyens d'analyse chimique comme le CPG et la baie d'analyse NDIR-TCD en continu permettent d'estimer efficacement les performances du reformage de gazole assisté par torche plasma haute tension et faible courant. Les propriétés des principaux appareils d'alimentation et d'analyse sont récapitulées dans le tableau 2.5.

TABLEAU 2.5: Tableau récapitulatif des appareils utilisés.

	Description	Nom commercial	Propriétés
Système d'alimentation			
Alimentation en gaz	DMT autorégulé : Air	Brooks 5831 ES	Débit : 0,3 - 6 Nm ³ /h
	DMT autorégulé : N ₂	Air Liquide EL-FLOW	Débit : 0,05 - 15 kg/h
	DMT autorégulé : CO ₂	Bronkhorst F-201-CV-20K-AAD-33-Z	Débit : 0,2 - 10 l/n/min
Injection des réactifs liquides	Pompe doseuse : Gazole	KNF FEM03 TT-18/RC	Débit : 0,03 - 30 ml/min
	Pompe doseuse : Eau	KNF FEM03 TT-18/RC	Débit : 0,03 - 30 ml/min
Evaporation des réactifs liquides	Bougie de préchauffage Diesel	BERU 0 100 226 604	Tension : 11 V
	Source électrique	Microlab Power Supply MIS-185	Courant : 0 - 600 A Tension : 0 - 25 V
Préchauffage des réactifs gazeux Mesure de température	Four à colliers chauffants	Vulcanic 4032-44	Puissance : 1680 W
	Thermocouples K	Thermoest KINC20/SCM/100/M3m	Plage de mesure : -250 °C à 1372 °C
Réacteur plasma			
Source électrique haute tension	Source à courant continu	TECHNIX SR-15-R-10000	Courant : 100 à 660 mA Tension max : 15 kV
Electrode pointe	Bougie d'allumage essence	NGK BP7EFS	Diamètre : 2,5 mm Composition : Ni (92 %), Mn(6 %)
Analyse			
Chimique	Baie d'analyse en continu	Rosemount NGA 2000 - MIT 4	3 capteurs NDIR, 1 capteur TCD Plages de mesures : CO (0-24 %) CO ₂ (0-16 %) CH ₄ (0-8 %) H ₂ (0-8 %)
	Chromatographe en phase gazeuse	Perichrom PR2100	Colonne Porapak Q, 2 tamis moléculaires 2 détecteurs TCD, 1 détecteur FID Analyse : C ₁ à C ₄ , O ₂ , N ₂ , H ₂
Electrique	Oscilloscope	HP-5461B	Bande passante : 500 MHz
	Sonde haute tension	Elditest GE3830	Tension max : 30 kV
Optique	Sonde de courant à effet Hall	Chauvin Arnoux E3N	Pont diviseur de tension : 1 : 1000
	Boîtier d'acquisition	Caméra rapide Casio EX-F1 HP 34970A	Bande passante : 100 kHz Jusqu'à 1200 images/s Récupération de 16 données toutes les secondes

CHAPITRE 3

Etude expérimentale du reformage du gazole assisté par plasma

Ce chapitre traite du reformage du gazole assisté par plasma non-thermique avec un gaz d'échappement reconstitué comme gaz plasmagène. Cette étude expérimentale, effectuée dans des conditions réactives, a pour but d'évaluer les performances de la technologie plasma pour l'application envisagée.

Les paramètres utilisés pour l'évaluation de ces performances sont d'abord présentés. L'étude expérimentale a été réalisée avec un gaz plasmagène de complexité croissante afin de faire le lien avec les études précédentes [3, 4] qui ont concerné l'oxydation partielle et le reformage autotherme de différents hydrocarbures (SP95, E100, E85 et gazole). L'étude de l'oxydation partielle, du reformage autotherme puis du reformage du gazole par les gaz d'échappement sont successivement abordées. Une étude de sensibilité des paramètres électriques (courant injecté), chimiques (O/C, débit) et géométriques (longueur de la tuyère) est réalisée pour chacun des cas d'étude.

3.1 Paramètres d'estimation des performances du système

Le carburant est considéré comme une espèce de formule C_xH_y . La formule chimique moyenne considérée dans cette étude pour le gazole est $C_{12,31}H_{22,49}$.

Le rapport O/C est un paramètre largement utilisé dans l'étude du reformage. Il est défini par **le nombre d'atomes d'oxygène (sous forme O_2) injecté sur le nombre d'atomes de carbone (provenant de l'hydrocarbure)**. C'est un paramètre adimensionnel. Il est ainsi défini dans notre cas par un rapport des débits molaires :

$$O/C = \frac{2 \times Q_{O_2}}{12,31 \times Q_{C_{12,31}H_{22,49}}} \quad (3.1)$$

3.1 Paramètres d'estimation des performances du système

De la même façon, le rapport H_2O/C est défini par :

$$H_2O/C = \frac{Q_{H_2O}}{12,31 \times Q_{C_{12,31}H_{22,49}}} \quad (3.2)$$

Pour pouvoir définir la richesse moteur, la notion de PCO ou Pouvoir Combustible doit être définie. Le PCO correspond au ratio air/carburant nécessaire à la combustion complète du carburant c'est-à-dire à la stœchiométrie :

$$PCO = \frac{M_{air}}{0,2095} \times \frac{x + \frac{y}{4}}{12x + y} = \frac{\dot{m}_{air}^{mot}}{\dot{m}_{fuel}^{mot}} \Big|_{stoech.} \quad (3.3)$$

avec M_{air} la masse molaire de l'air égale à 29 g/mol, \dot{m}_{air}^{mot} et \dot{m}_{fuel}^{mot} les débits massiques d'air et de carburant en entrée de moteur. Le PCO est de 14,58 pour le gazole.

La richesse moteur (ϕ) est définie comme le ratio carburant/air que multiplie le PCO :

$$\phi = \frac{\dot{m}_{fuel}^{mot}}{\dot{m}_{air}^{mot}} \times \frac{\dot{m}_{air}^{mot}}{\dot{m}_{fuel}^{mot}} \Big|_{stoech.} = \frac{\dot{m}_{fuel}^{mot}}{\dot{m}_{air}^{mot}} \times PCO \quad (3.4)$$

Le rapport O/C est équivalent à la richesse moteur dans le domaine de la combustion avec lequel il varie inversement. A titre d'exemple, à la stœchiométrie de PO_x , O/C est égal à 1 et la richesse moteur à 2,37. Nous sommes donc en présence d'un milieu très riche et éloigné de la combustion ($\phi \gg 1$). Ce paramètre est essentiel pour orienter les réactions vers la production de gaz de synthèse (CO et H_2) plutôt que vers des espèces oxydées, tels que CO_2 et H_2O , en appauvrissant le milieu en oxygène.

Les performances du reformeur seront évaluées au travers du rendement énergétique η , du taux de conversion τ , de la sélectivité en H_2 S_{H_2} et de l'énergie spécifique ν définis par les équations 3.5 à 3.8.

Le rendement énergétique du reformat représente la puissance thermique qui serait obtenue par la combustion complète de H_2 et CO, par rapport à la puissance thermique apportée par le carburant plus la puissance électrique nette apportée par le plasma.

$$\eta = \frac{Q_{H_2} \times PCI_{H_2} + Q_{CO} \times PCI_{CO}}{Q_{C_xH_y} \times PCI_{C_xH_y} + P_{plasma}} \quad (3.5)$$

Q_i représente le débit molaire de l'espèce i , PCI_i son pouvoir calorifique inférieur et P_{plasma} la puissance électrique injectée. Elle est estimée en faisant la moyenne de tous les points d'au moins 5 oscillogrammes en prenant la base de temps la plus appropriée (généralement 5 ms / division). Le PCI du gazole est pris égal à 43,7 MJ/kg.

Cependant, ce rendement énergétique, défini par J.-D. Rollier dans sa thèse [3] pour l'application d'alimentation d'une pile à combustible, ne prend pas en compte les pertes liées aux rendements internes du moteur lors de l'application embarquée. Le rendement typique d'un moteur Diesel sur cycle NEDC est de 30 %, et celui d'un

alternateur d'environ 80 %. Il faut donc appliquer à la puissance plasma nette un facteur 4 pour obtenir un rendement global et donc prendre en compte les pertes de conversion entre l'énergie chimique du carburant et l'énergie électrique de la batterie. Le rendement énergétique sera tout de même utilisé en grande partie dans notre étude car il est couramment utilisé dans la littérature pour comparer les différents procédés [42]. Nous ferons également appel au rendement global ponctuellement.

Le taux de conversion correspond à un bilan sur le carbone entre l'entrée et la sortie du reformeur. Il permet d'évaluer la décomposition de l'hydrocarbure en des espèces plus légères. Dans les conditions de purge d'un NO_x trap, le CO_2 injecté en entrée CO_2^i est différencié de celui récupéré en sortie CO_2^f .

$$\tau = \frac{Q_{CO} + Q_{CO_2^f} + Q_{CH_4}}{x \times Q_{C_xH_y} + Q_{CO_2^i}} \quad (3.6)$$

Equivalente au taux de conversion pour le carbone, la sélectivité en H_2 permet de faire un bilan sur l'hydrogène.

$$S_{H_2} = \frac{\text{Nombre d'atomes d'hydrogène dans } H_2 \text{ formé}}{\text{Nombre d'atomes d'hydrogène dans le carburant injecté}} \quad (3.7)$$

Enfin, l'énergie spécifique permet d'estimer le coût énergétique nécessaire à la production d'une mole de gaz de synthèse :

$$\nu = \frac{P_{plasma}}{Q_{CO} + Q_{H_2}} \quad (3.8)$$

Une attention particulière est portée sur le débit molaire de gaz de synthèse qui conditionne le temps de purge du piège à NO_x . On estime que pour purger 1 mole de NO_x stockée sur le piège, 5 moles de gaz de synthèse sont nécessaires (données internes Renault). De plus, le pouvoir réducteur de l'hydrogène étant plus important que celui du monoxyde de carbone [16], une attention particulière sera donnée à sa maximisation.

3.2 Oxydation partielle du gazole

L'oxydation partielle du gazole (mélange Air + Gazole) est une réaction fortement exothermique (-1195 kJ/mol) qui entraîne donc des températures importantes en post-décharge. Pour cette étude expérimentale, qui permet de faire le lien avec les thèses précédentes, 2 paramètres ont été étudiés : le rapport O/C et le courant électrique injecté. Les valeurs des paramètres utilisés sont reportées dans le tableau 3.1.

3.2 Oxydation partielle du gazole

TABLEAU 3.1: Valeurs des paramètres utilisés pour l'étude de l'oxydation partielle du gazole.

Paramètres	Valeurs
$L_{tuyère}$	75 mm
$R_{tuyère}$	4 mm
O/C	0,89 à 1,55
Débit gazole	0,13 g/s
Débit air	1,8 à 2,8 Nm ³ /h
Courant électrique	400 mA

3.2.1 Influence du rapport O/C

Les résultats présentés sur la figure 3.1 ont été obtenus en faisant varier le débit d'air à débit de gazole constant pour un courant électrique injecté de 400 mA. La puissance dissipée est comprise entre 570 et 780 W. Les données sont issues de 3 séries de mesures distinctes afin d'affiner les résultats autour de l'optimum. On peut noter que les résultats présentent une très bonne reproductibilité.

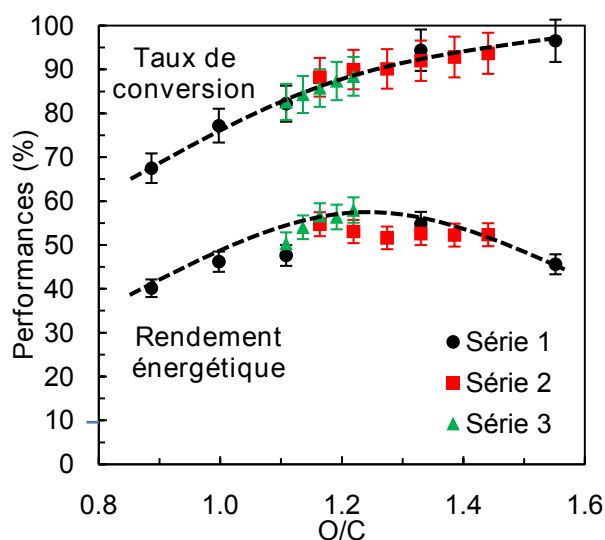


FIGURE 3.1: Influence de O/C en PO_x gazole sur le rendement énergétique et le taux de conversion. $I = 400$ mA. $Q_{gazole} = 0,13$ g/s.

Tout d'abord, on constate que l'allure générale du rendement énergétique est parabolique avec un maximum pour O/C proche de 1,2. Ce maximum est relativement proche de la stœchiométrie (O/C = 1) où la thermodynamique donne le rendement maximal. Le rendement énergétique atteint 58 % pour O/C = 1,2. Pour O/C > 1,2, le taux de conversion est supérieur à 88 % ce qui montre une bonne oxydation du gazole. Le taux de conversion tend vers 100 % lorsqu'on se rapproche des conditions de combustion complète, réaction encore plus exothermique que l'oxydation partielle. La puissance plasma variant relativement peu avec le ratio O/C, on observe la même tendance que le rendement énergétique avec des valeurs légèrement plus faibles.

Sur la figure 3.2, la température croît avec le rapport O/C. En effet, en augmentant

le rapport O/C, on augmente l'énergie apportée au système, au moyen de l'oxygène. L'enthalpie du système augmente grâce à l'exothermicité des réactions. Le confinement de la post-décharge entraîne des températures très élevées en bout de réacteur (jusqu'à 1000 K pour O/C = 1,2). Les thermocouples T₁ et T₂ ne se situent pas au centre du flux des réactifs, contrairement à T₃, T₄ et T₅, d'où leurs températures plus faibles. Ils ont été excentrés afin de ne pas dépasser leur température limite de fonctionnement (1600 K) car ces deux thermocouples sont les plus proches de la décharge, où les températures sont les plus élevées (cf. fig. 2.13).

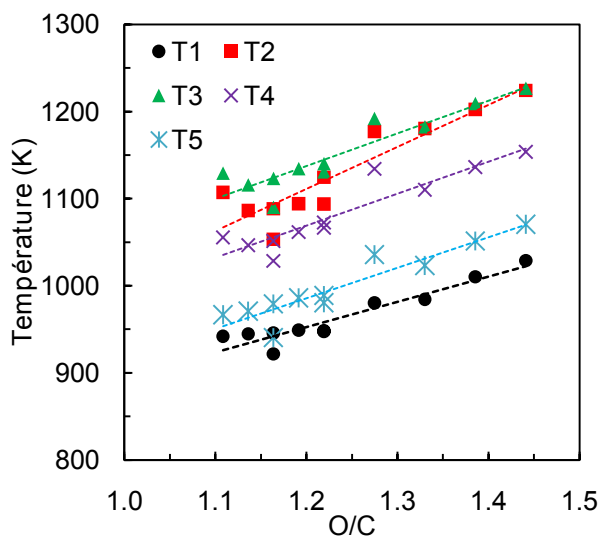


FIGURE 3.2: Températures le long du réacteur (thermocouples 1 à 5). $I = 400 \text{ mA}$. $PO_x \cdot Q_{\text{gazole}} = 0,13 \text{ g/s}$.

Ces fortes températures en post-décharge sont favorables à la production de gaz de synthèse, et en particulier de H₂, très sensible à la température en post-décharge. La figure 3.3 montre que l'on atteint une fraction molaire sèche de gaz de synthèse de 32,8 % pour O/C = 1,2, ce qui correspond à un débit d'environ 11 mmol/s. En revanche, on s'aperçoit sur cette même figure que la fraction molaire de CH₄ est comprise entre 0,7 et 1,6 %. Le méthane est comptabilisé dans les hydrocarbures imbrûlés des réglementations européennes. Cette espèce est difficile à traiter par catalyse et il faut donc porter une attention particulière afin de limiter sa formation. La concentration en CH₄ diminue lorsque O/C augmente car le milieu est plus oxydant par l'oxygène et les hautes températures mises en jeu. Dans le même temps, on observe aussi une augmentation de la fraction molaire de CO₂ car on se rapproche des conditions de combustion.

En 2010, Lee *et al.* ont étudié l'effet de l'excès d'oxygène dans l'oxydation partielle du gazole assisté par plasma [81], avec une géométrie de torche similaire à celle du CEP. Bien que l'augmentation de O/C, pour des valeurs supérieures à 1, ait entraîné une forte augmentation de la sélectivité en CO₂, les auteurs n'ont pas constaté de variations significatives sur H₂ et CO contrairement à ce qu'annonce leur modèle thermodynamique. Le plasma amorcerait donc des chemins réactionnels différents de ceux prévu par la thermodynamique. Les auteurs concluent que le plasma utilise pré-

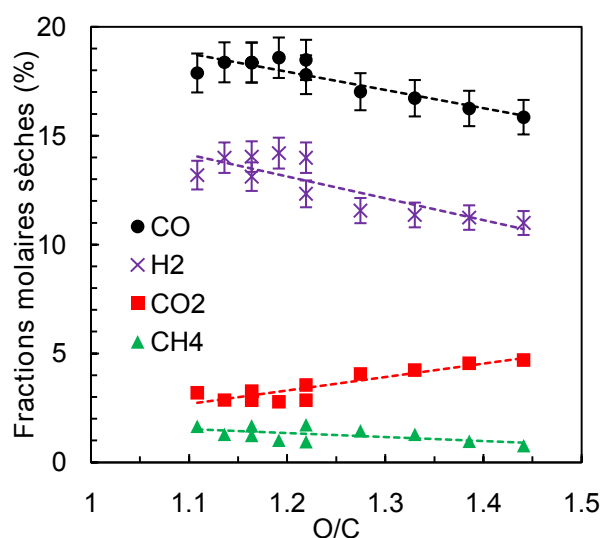


FIGURE 3.3: Fractions molaires sèches du gaz de reformat en fonction de O/C . PO_x . $I = 400$ mA. $Q_{gazole} = 0,13$ g/s.

férentiellement l'excès d'oxygène présent pour le craquage et l'oxydation des espèces hydrocarbonées C_5 et supérieures qui sont en plus grande partie responsables de la forte production de CO_2 à richesse faible. Les résultats que nous obtenons sont donc similaires en ce qui concerne la production de CO_2 . En revanche, nous observons une décroissance de H_2 et CO au dessus de $O/C = 1,2$, indiquant que, dans notre cas, le plasma aurait un effet privilégiant la thermodynamique plutôt qu'une activation des réactions par les radicaux et espèces ionisées. L'énergie spécifique que nous injectons (entre 4 et 6 kJ/L), par rapport à celle de Lee *et al.* qui est plus faible (1,1 kJ/L), peut probablement expliquer cette différence.

Pour un courant de 400 mA, nous nous situons dans le régime glidarc de la décharge comme le montre la figure 3.4. Quelques instabilités sont observées sur la fréquence d'amorçage du glidarc car nous sommes dans un milieu fortement réactif régi par différents phénomènes dont la cinétique chimique. La tension moyenne est d'environ 1,9 kV. Néanmoins, le régime glidarc entraîne de fortes chutes de potentiel de 4 kV à quelques volts. Dans ce cas réactif, la fréquence d'apparition du glidarc est d'environ 500 Hz.

Nous cherchons à atteindre le régime quasi-continu afin d'augmenter les performances du système. Ce régime montrait les performances optimales en termes de rendement énergétique et de taux de conversion pour l'oxydation partielle de l'essence [4]. L'atteinte de ces régimes de fonctionnement dépend essentiellement du courant injecté et du débit de gaz. Néanmoins G. Petitpas *et al.* soulevait la difficulté de l'atteinte du régime quasi-continu lors du reformage du gazole. En effet, il ne nous a jamais été possible d'atteindre ce régime de fonctionnement lors des essais effectués. A noter également que, contrairement au réacteur utilisé par G. Petitpas. Aucune recondensation du gazole en entrée de réacteur n'a été observée avec le nouveau réacteur.

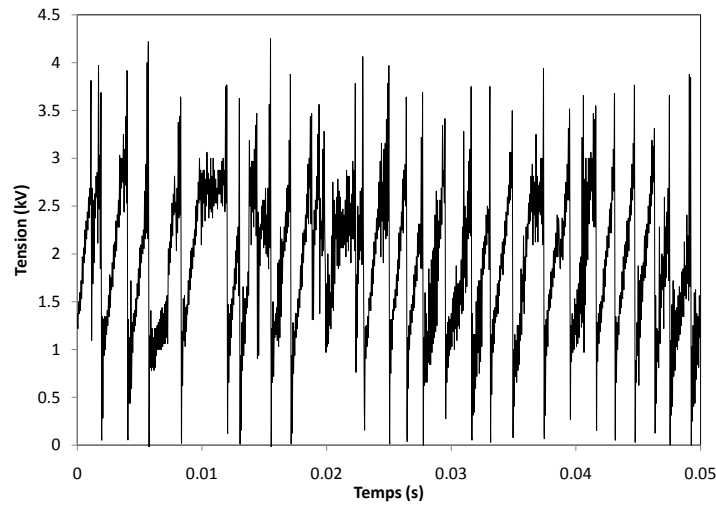


FIGURE 3.4: Oscillogramme type de la décharge pour $O/C = 1,38$. $I = 400$ mA. PO_x . $Q_{gazole} = 0,13$ g/s. $P_{plasma} = 750$ W.

3.2.2 Influence du courant électrique

A partir des considérations précédentes, nous nous plaçons désormais à un ratio O/C de 1,2 qui fournit les meilleurs résultats en termes de performances. Les paramètres sont rappelés dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.2: Valeurs des paramètres utilisés pour l'étude de l'influence du courant.

Paramètres	Valeurs
$L_{tuyère}$	75 mm
$R_{tuyère}$	4 mm
O/C	1,2
Débit gazole	0,13 g/s
Débit air	2,2 Nm ³ /h
Courant électrique	200 à 600 mA

La figure 3.5 montre que le taux de conversion et le rendement énergétique augmentent avec le courant. En revanche, au delà de 400 mA, l'augmentation du courant n'a que peu d'influence. Pourtant, la puissance dissipée dans le système, montrée fig. 3.6, varie avec le carré du courant. L'arc est quasi-résistif et sa longueur quasi-constante, donc sa résistance est quasi-constante également. La puissance électrique dissipée varie donc avec RI^2 . Entre 400 et 500 mA, la puissance dissipée passe de 600 à 1000 W pour un gain quasiment nul. En revanche, le rendement global nous indique qu'un optimum existe entre 350 et 400 mA. Le rendement global relève donc ici son importance pour l'application embarquée de purge d'un NO_x trap. Pour un courant de 400 mA, les taux de conversion et rendement énergétique obtenus sont très élevés et atteignent 94 % et 55 % respectivement pour une puissance dissipée de 570 W. Le rendement global atteint 43 %.

3.2 Oxydation partielle du gazole

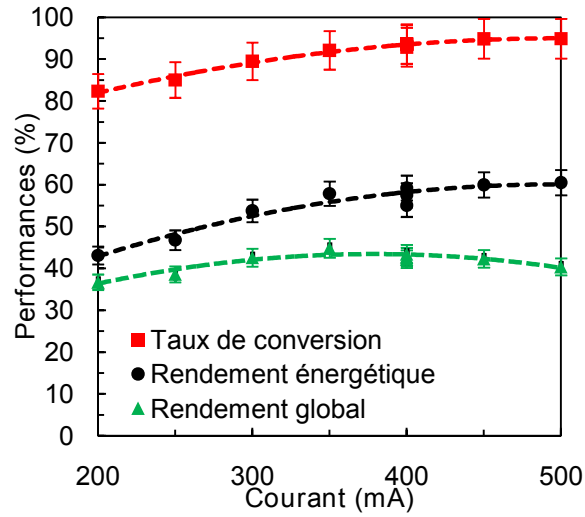


FIGURE 3.5: Rendements énergétique et global ($P_{plasma} \times 4$) et taux de conversion en fonction du courant électrique injecté. PO_x . $Q_{air} = 0,7$ g/s. $Q_{gazole} = 0,13$ g/s.

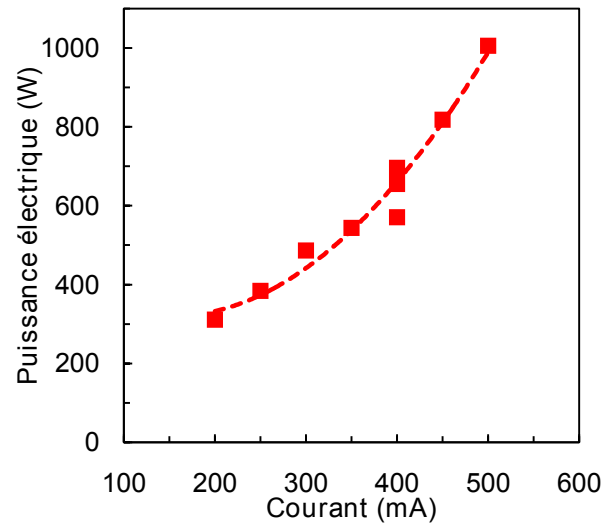


FIGURE 3.6: Puissance dissipée en fonction du courant électrique injecté. PO_x . $Q_{air} = 0,7$ g/s. $Q_{gazole} = 0,13$ g/s.

La fig. 3.7 illustre le fait que CO et H₂ continuent d'augmenter lorsque l'on augmente le courant, au détriment de CO₂ et CH₄. La puissance dissipée est quant-à-elle trop importante par rapport au gain en production de gaz de synthèse. De la même manière que pour le rapport O/C, la température a un impact fondamental. Dans ce cas, l'augmentation du courant induit une augmentation importante de la température du milieu et donc une meilleure oxydation des hydrocarbures.

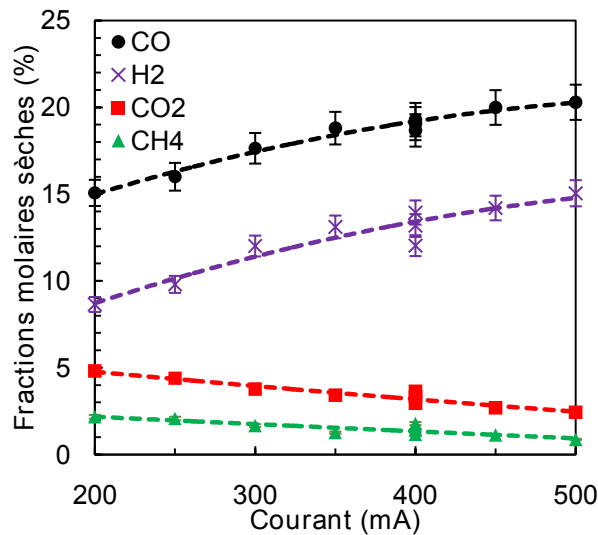


FIGURE 3.7: Fractions molaires sèches en fonction du courant électrique injecté. PO_x . $Q_{air} = 0,7$ g/s. $Q_{gazole} = 0,13$ g/s.

3.3 Reformage autotherme du gazole

Le reformage autotherme permet d'utiliser la chaleur dégagée par l'oxydation partielle pour amorcer, avec l'ajout d'eau, le vaporeformage du carburant, réaction très endothermique. L'ajout d'eau permet d'augmenter la présence d'hydrogène dans le milieu réactif afin d'améliorer la production de dihydrogène. On se place dans les conditions qui ont montré les meilleures performances dans le cas PO_x : O/C = 1,2 ; I = 400 mA.

La fig. 3.8 montre que l'ajout d'eau, même en faible quantité, entraîne une diminution des performances. Un rapport H₂O/C égal à 0 correspond au cas PO_x . Dans sa thèse, G. Petitpas [4] avait montré des résultats identiques sur l'ajout d'eau pour le reformage du gazole. Néanmoins, dans le cadre du reformage autotherme de l'E85, un rapport H₂O/C de 0,2 avait montré les meilleures performances pour un rapport O/C de 1,16. Même si les températures restent relativement stables pour H₂O/C inférieur à 0,6 (cf. fig. 3.9), on observe sur la fig. 3.10 une diminution linéaire de gaz de synthèse. Une partie de la puissance dissipée est absorbée par les molécules d'eau sans pour autant être suffisante pour engendrer le vaporeformage du gazole. La réaction de *Water Gas Shift* n'a pas non plus lieu car elle mènerait à une consommation de CO et une augmentation de H₂, pour un coût énergétique quasiment nul.

3.3 Reformage autotherme du gazole

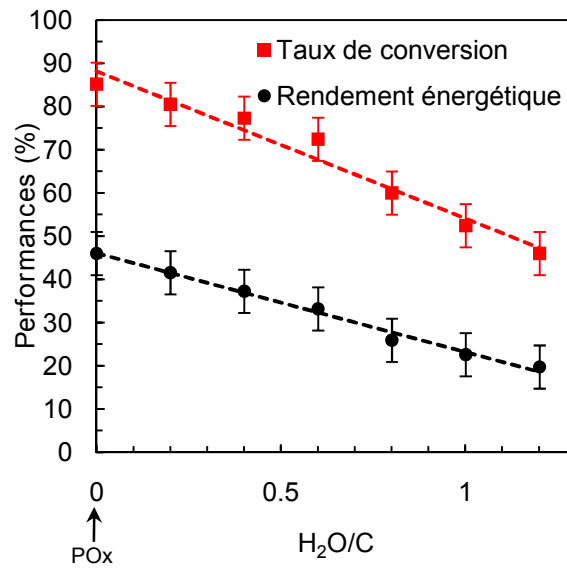


FIGURE 3.8: Rendements et taux de conversion en fonction de H_2O/C . Reformage ATR du gazole. $O/C = 1,2$. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0,7$ g/s. $Q_{gazole} = 0,13$ g/s.

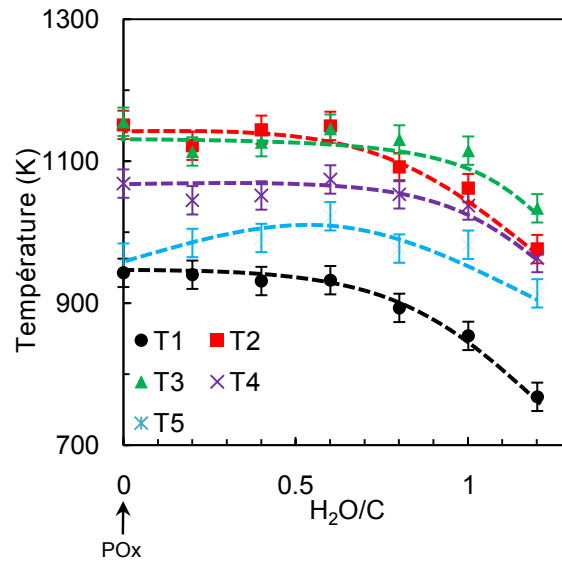


FIGURE 3.9: Températures le long du réacteur en fonction de H_2O/C . $I = 400$ mA. $O/C = 1,2$. $Q_{air} = 0,7$ g/s. $Q_{gazole} = 0,13$ g/s.

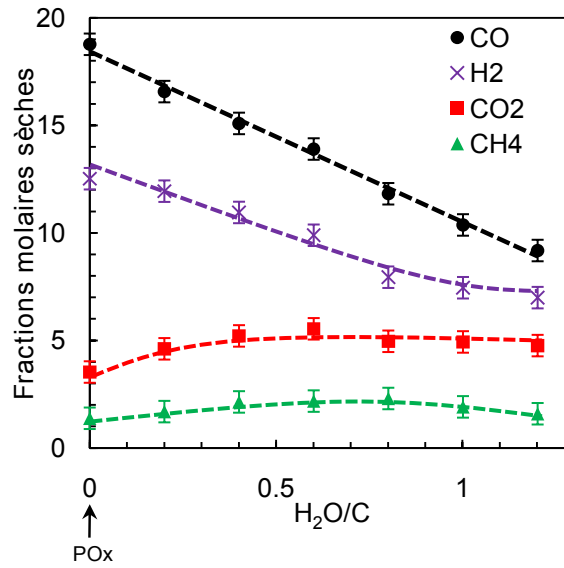


FIGURE 3.10: Espèces majoritaires de sortie. Reformage ATR du gazole. $I = 400 \text{ mA}$. $O/C = 1,2$. $Q_{air} = 0,7 \text{ g/s}$. $Q_{gazole} = 0,13 \text{ g/s}$.

Le reformage d'hydrocarbure, comme la combustion, peut entraîner la production de particules. L'émission de ces particules étant réglementée au niveau européen, le reformeur ne doit pas engendrer une formation supplémentaire de suies qui pourrait endommager le NO_x trap et/ou entraîner un remplissage précoce du filtre à particules. La fig. 3.11 montre une comparaison entre les suies émises par le reformage autotherme du gazole et l'oxydation partielle. Dans le cas PO_x , les suies sont sèches alors qu'elles sont humides à cause de la présence d'eau dans le cas ATR. Néanmoins, leur production dépend des conditions de fonctionnement. Plus la richesse (en hydrocarbures) est élevée et plus on constate de production de suies. Néanmoins, pour des valeurs de O/C proches de 1, leur formation est relativement faible. Elle serait négligeable dans le cadre d'un fonctionnement cyclique du reformeur.

3.3 Reformage autotherme du gazole



FIGURE 3.11: *Filtre présent avant la baie d'analyse montrant les suies lors du reformage de gazole dans les cas PO_x (à gauche) et ATR (à droite).*

3.4 Reformage du gazole par les gaz d'échappement : application à la purge d'un NO_x Trap

Afin d'étudier l'application de purge d'un NO_x trap, la complexité du gaz plasmagène a été augmentée par l'ajout de CO₂. Le gaz plasmagène équivalent désormais aux principaux constituants d'un gaz d'échappement Diesel.

3.4.1 Description des cas d'études

Le carburant utilisé est un gazole commercial. Deux points de fonctionnement, correspondant à différentes charges moteur, ont été définis pour cette étude. Ils correspondent à la composition des gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel pour deux richesses moteur (ϕ) : 0,66 et 0,32. Ces compositions sont basées sur l'équation chimique de la combustion pour un moteur Renault 2.0 L 16v dCi turbocompressé (M9R 842 1995 cm³). Le premier point de fonctionnement correspond à une forte charge moteur et le deuxième à une faible charge moteur. La composition des gaz d'échappement (GE) pour ces deux points de fonctionnement sont données dans le tableau 3.3. Ces compositions sont fixes. Pour faire varier le rapport O/C, on fait varier la quantité de gazole injectée.

TABLEAU 3.3: *Composition des GE pour les deux points de fonctionnement de l'application de purge d'un NO_x trap.*

	1	2
Conditions	Forte charge	Faible charge
ϕ	0,66	0,32
O ₂ (% _{mol})	6,8	13,9
N ₂ (% _{mol})	75,8	77,4
CO ₂ (% _{mol})	9,1	4,5
H ₂ O (% _{mol})	8,3	4,1

Plusieurs paramètres ont été étudiés pour évaluer leur influence sur les performances du reformeur : le rapport O/C, le courant injecté, le débit de GE et la longueur de la cathode ($L_{tuyère}$). Lorsque ce n'est pas précisé, les paramètres utilisés pour l'étude sont répertoriés dans le tableau 3.4. Le débit de gaz d'échappement correspond, dans les deux cas, à 3,45 % du débit total de gaz d'échappement émis par le moteur au régime concerné. Ce taux de bypass est un paramètre de dimensionnement du procédé pour l'industriel. En effet, à iso-rapport O/C, plus le taux de bypass augmente, plus la quantité de gazole à injecter augmente. Le catalyseur doit être dimensionné pour limiter les pertes de charges et avoir un taux de gaz de synthèse élevé en sortie. Donc si on augmente le débit, on augmente la taille du catalyseur et donc le coût du procédé. En revanche, la purge sera plus courte et moins de NO_x seront émis directement vers l'échappement.

3.4 Reformage du gazole par les gaz d'échappement : application à la purge d'un NO_x Trap

TABLEAU 3.4: Paramètres expérimentaux pour les deux points de fonctionnement. Reformage de gazole par les GE.

Conditions	1	2
	Forte charge	Faible charge
Q_{GE}	39 mmol/s	32 mmol/s
O/C	0,6	1
I	400 mA	400 mA
$L_{tuyère}$	75 mm	75 mm

Les résultats du paragraphe suivant ont fait l'objet de la publication d'un article dans la revue à comité de lecture : *Energy & Fuels* [181]. Cet article porte le titre : *Exhaust Gas Fuel Reforming of Diesel Fuel by Nonthermal Arc Discharge for NO_x Trap Regeneration Application*. La partie qui suit constitue un extrait de la partie *Results* de cet article. L'article est fourni dans son intégralité en annexe A.

3.4.2 Influence of O/C ratio

Figure 3.12 shows the results of the influence of the O/C ratio in terms of conversion rate and energy efficiency for both engine operating conditions. On the range of O/C 0.2-3.2, the range of the fuel flow rate is 0.02-0.24 g/s. The exhaust gas flow rate is held constant.

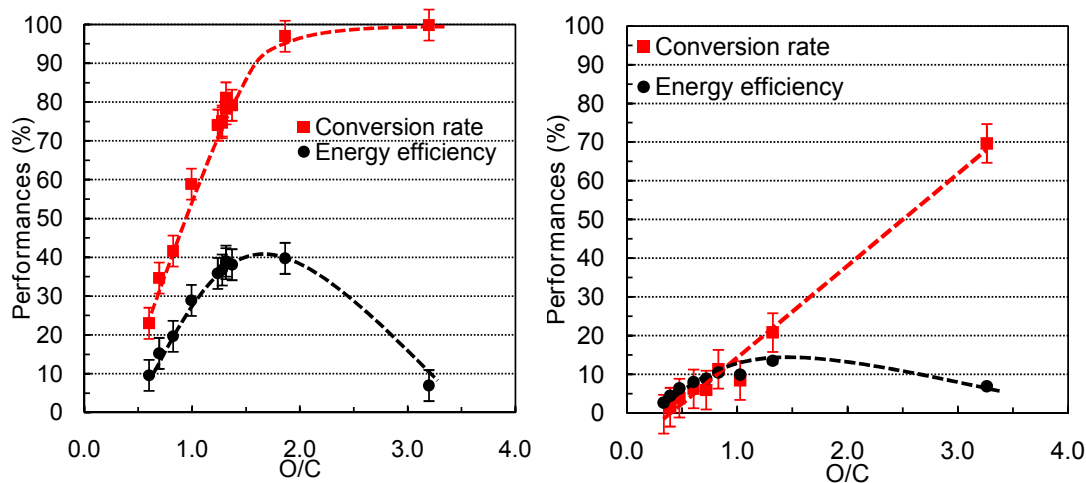


FIGURE 3.12: Experimental results of energy efficiencies and conversion rates as a function of O/C for both operating conditions. (left : condition 1 ; right : condition 2). $I = 0.4$ A.

For condition 2, the diesel fuel decomposition rate is higher than 80% for O/C greater than 1.3. The second operating condition ($\phi = 0.32$) reaches an 40% energy efficiency against 15% only for the first one ($\phi = 0.66$). The strong difference in energy efficiencies is essentially due to the oxygen rate in the gas mixture, which is twice higher at low engine load, and CO_2 and H_2O , which are twice lower. Oxygen has the role to bring energy to the system and allows reaching higher temperatures for low engine load, as shown in Figure 3.13. In addition, at high load, an important part of calories

are absorbed by CO_2 and H_2O present in high concentrations as in an EGR system. At low load, the higher the temperatures, the better the decomposition of diesel fuel, the faster the kinetic reactions, and, therefore, the better the energy efficiency. In both conditions, the decreasing temperatures between T3, T4, and T5 are due to thermal losses of the system.

The peak efficiencies are reached at O/C ratio greater than the PO_x stoichiometry reaction (respectively, for O/C equals 1.3 and 1.5 instead of O/C = 1). First, temperature is one of the most important parameters. As mentioned above, reforming reactions need a lot of energy to set quickly. More oxygen is needed to activate reforming reactions and thus a higher O/C ratio, but a part of this additional oxygen forms CO_2 (cf. Figure 3.14). The increase of the H_2O mole fraction can also be inferred by the low H_2 yield shown in Figure 3.15. The nonhomogeneity of the plasma can lead to a local combustion reaction that raises the temperature and leads to better performances, but higher CO_2 and H_2O production.

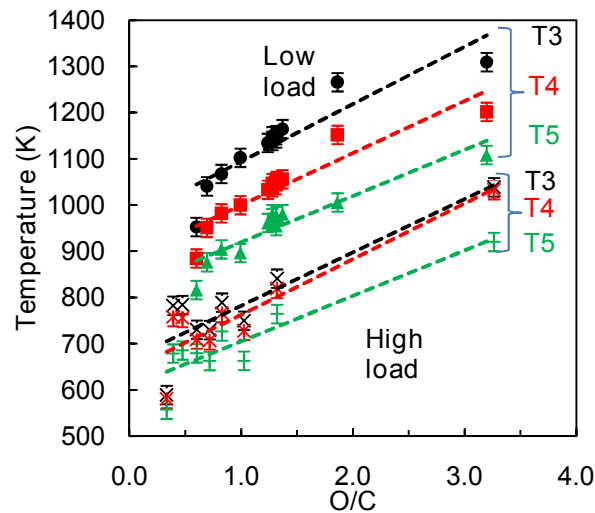


FIGURE 3.13: *Temperature along the axis of the reactor.*

For each O/C ratio, Figure 3.14 also shows that the plasma reformer promotes CO_2 production. The dry reforming reaction does not take place because a decrease of the CO_2 molar fraction compared to the initial composition is not observed. Concerning steam reforming, it maybe takes place when O/C is lower than 1. Indeed, the H_2 and CO molar fractions are quite high (4 and 8%, respectively) and the CO_2 fraction increases. For O/C lower than 1, the high excess of fuel induces a high production of CH_4 and a very low conversion rate, which can be associated with methanation. The CH_4 mole fraction must be decreased at maximum as it is a regulated pollutant. For O/C higher than 2, conditions are getting close to the combustion reaction and high temperature, and high CO_2 and low CH_4 production are observed.

The H_2/C ratio of diesel fuel is equal to 0.92, and thus, generally more CO than H_2 is produced. It has been proved that H_2 has a higher reduction power than CO [13, 16], but H_2 production is more sensitive than CO to the postdischarge temperature. During the transient regime, H_2 and CH_4 fractions vary inversely proportionally with

3.4 Reformage du gazole par les gaz d'échappement : application à la purge d'un NO_x Trap

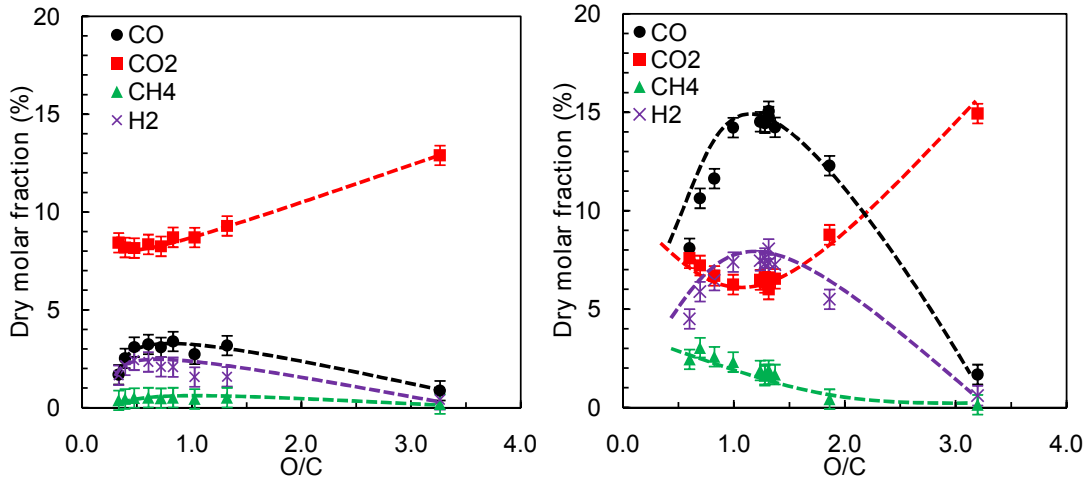


FIGURE 3.14: Dry molar fraction as a function of O/C. (left : condition 1 ; right : condition 2). $I = 0.4 A$.

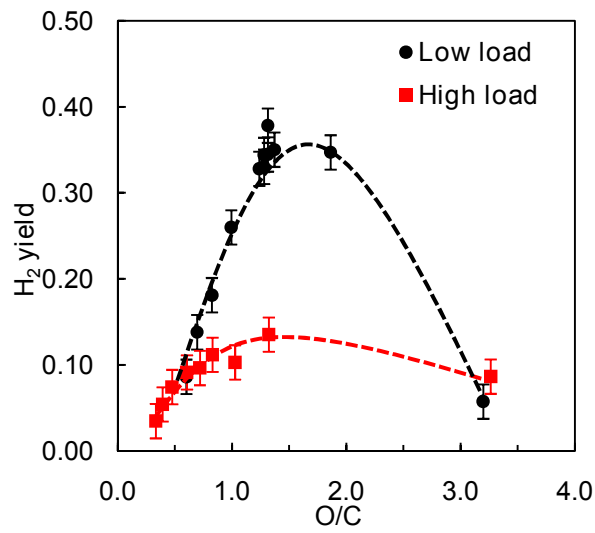


FIGURE 3.15: H_2 yield for both engine conditions.

the temperature.

Deposited power is represented in Figure 3.16. The lower the oxygen rate, the higher the deposited power. In condition 2 at $O/C = 1.3$, 15% and 8% dry molar fractions of CO and H_2 , respectively, for a deposited power of 720 W have been reached. In these conditions, the dry molar fraction of CH_4 is only 1.6%. For condition 2, the specific energy requirement, ν , is comprised between 86 and 136 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This energy requirement is much higher than those obtained by other authors : Bromberg *et al.* and Czernichowski *et al.* [42] with diesel fuel partial oxidation. This result can easily be explained by the nature of the oxidant mixture (exhaust gas and air). Let us point out that the use of pulsed discharges could probably decrease the energy cost of the process.

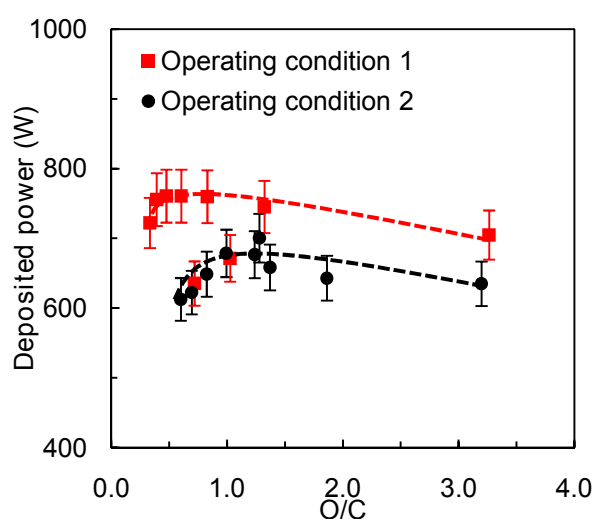


FIGURE 3.16: Deposited power into the arc discharge in function of O/C .

In this study, another important parameter to take into account is the reductant molar flow rate, which will directly determine the NO_x trap regeneration duration. Figure 3.17 shows that the highest syngas production rate is obtained for $O/C = 0.8$ and $O/C = 1.3$ for the first and the second operating conditions, respectively. A syngas production of 2×10^{-3} and $7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ has been reached in the first and the second operating conditions, respectively. One can estimate that the best compromise between energy efficiency, syngas molar flow rate, and pollutant emissions correspond to $O/C = 1$ and $O/C = 1.4$ for the operating conditions 1 and 2, respectively.

The Euro 5 passenger car engines have to emit less than $180 \text{ mg}\cdot\text{km}^{-1}$ of NO_x , and typically their real NO_x emission is close to $150 \text{ mg}\cdot\text{km}^{-1}$ of NO_x . The Euro 6 regulation imposes a NO_x emission lower than $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Consequently, $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of NO_x has to be treated by the NO_x trap. The homologation of European vehicles is based on NEDC (New European Driving Cycle), which is 11 km long. Assuming one regeneration during the cycle and that the NO_x emitted is essentially NO_2 , the NO_x trap has to store $16.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ of NO_x . Internal experiments in Renault showed that 5 mol of syngas is needed to reduce 1 mol of NO_x . Without scaling up the mass flow rate, $7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ of syngas leads to a NO_x trap regeneration duration of 12

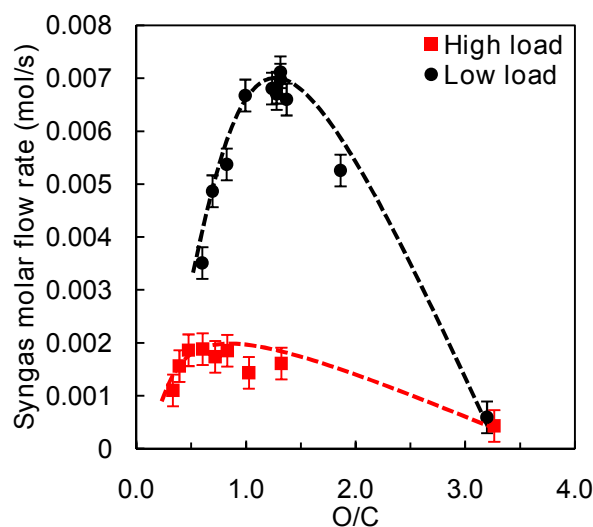


FIGURE 3.17: Experimental $\text{H}_2 + \text{CO}$ molar flow rate as a function of O/C.

s, which is a very promising.

On the contrary, the first condition leads to a NO_x trap regeneration duration of 45 s and is not competitive compared to catalytic processes. The catalytic reformers achieve results close to thermodynamics, that is, close to an energy efficiency of 70% and a conversion rate of 100%. In the second case, the plasma reformer achieved an energy efficiency of 40% and a conversion rate greater than 90%. These results are hopeful for an NTP working in a weakly oxidative environment.

3.4.3 Influence of Input Current

The monitoring of the input current directly affects the input power injected in the system. The electrical power onboard a vehicle is an expensive resource, and its consumption shall be limited for post-treatment purposes. Figure 3.18 shows the performances of the reformer as a function of input current. In the input current range [0.25-0.6 A], the deposited power varies quasi-linearly with the current (cf. Figure 3.19) as long as we stay in the glidarc zone. The glidarc frequency is determined by hydrodynamic parameters and cannot be varied. In NO_x trap regeneration conditions, the quasi-continuous regime, which gave the best results with ethanol, E85, and gasoline [83, 84] cannot be reached anymore. A typical oscillogram is shown in Figure 3.20. The instabilities of the discharge are mainly due to reactive conditions. The stability increases with the current.

The performances at high load are quite low, and even a current of 0.6 A ($P = 940$ W) cannot reach an adequate temperature to quicken the PO_x reaction. At low load, the energy efficiency grows quasi-linearly with the input current and hence with the deposited power until 0.4 A. The energy efficiency and the conversion rate reached 31% and 58%, respectively, for $I = 0.4$ A and 35% and 60%, respectively, for $I = 0.6$ A while the deposited power rises from 730 to 1180 W. At high load, we can observe that the global efficiency has a maximum value between 0.4 and 0.5 A, but it is not the case at low load. Afterward, an input current of 0.4 A is, therefore, considered because of

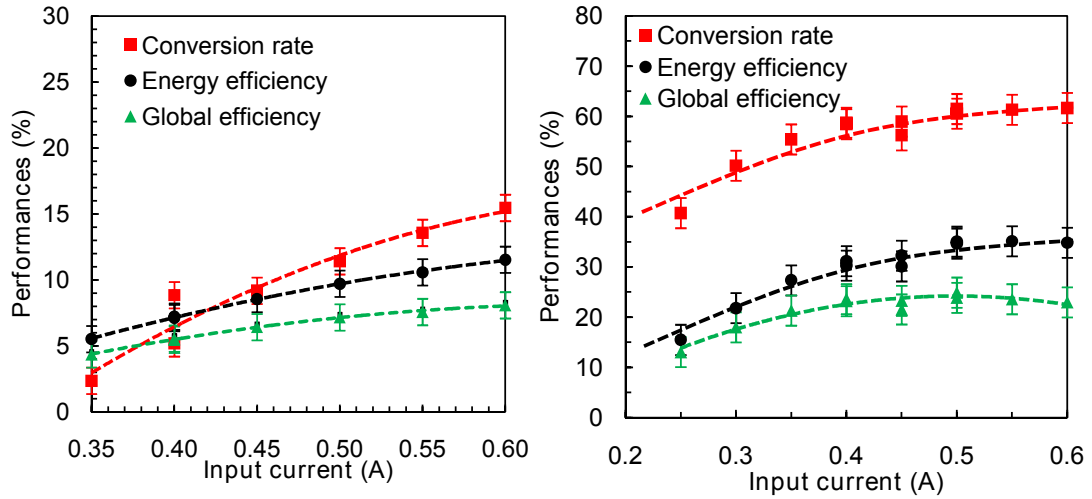


FIGURE 3.18: Performances of the plasma reformer as a function of input current for both conditions (left : condition 1, O/C = 0.6; right : condition 2, O/C = 1). $Q_{fuel} = 0.13 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$.

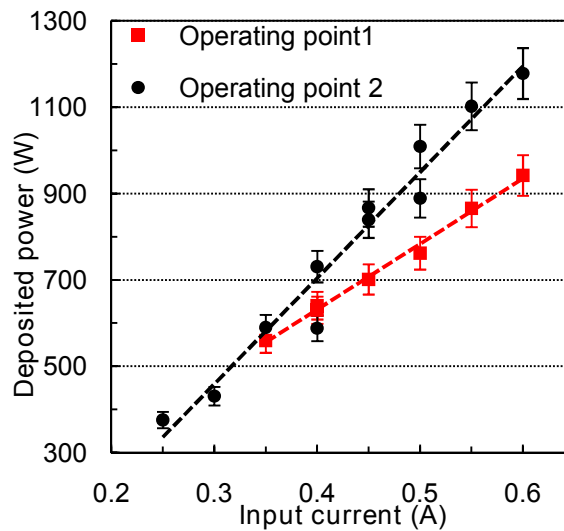


FIGURE 3.19: Deposited power as a function of input current.

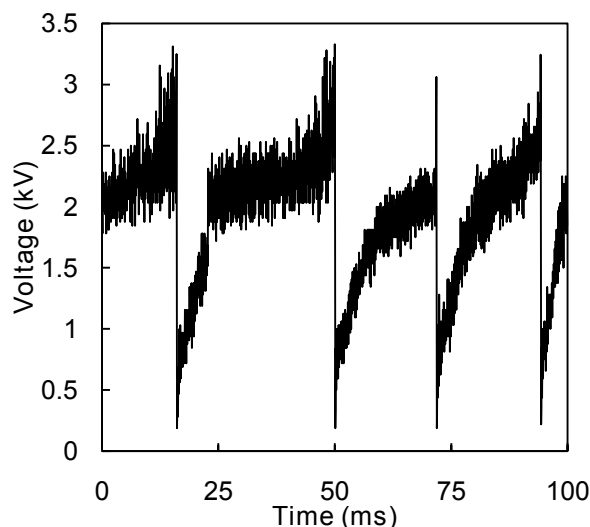


FIGURE 3.20: Typical oscillogram. Operating condition 2. $I = 0.6$ A.

onboard application, which has limited usable power.

3.4.4 Influence of Exhaust Gas Flow Rate

As mentioned before, in a real application, only a small fraction of the exhaust mass flow rate will be treated by the plasma torch. The influence of the exhaust gas mass flow rate has been studied in a range of 2.5-5% of the total exhaust gas mass flow rate. One can observe in Figure 3.21 that the higher the exhaust gas flow rate, the lower the volume power injected and the lower the performances. Figure 3.22 shows that the syngas molar flow rate is quasi-constant at $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ for the first engine condition. For the second condition, a better syngas molar flow rate is attained ($4.8 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$) between 30×10^{-3} and $40 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ exhaust gas flow rate. This exhaust gas molar flow rate corresponds to a 3.5-4.5% range of total exhaust gas emitted by the engine.

Figure 3.23 shows that postdischarge temperatures reach a maximum for both engine conditions around an exhaust gas molar flow rate of $42 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$. For a lower exhaust gas flow rate, the partial oxidation reaction is aided by a higher plasma power density but the low quantities of fuel and oxygen release less energy, for a similar enthalpy of reaction. For a higher exhaust gas flow rate, the resident time becomes lower, the PO_x reaction cannot set completely, and temperatures drop. A scale-up of the exhaust gas flow rate was not further considered because it did not decrease the NO_x trap regeneration duration.

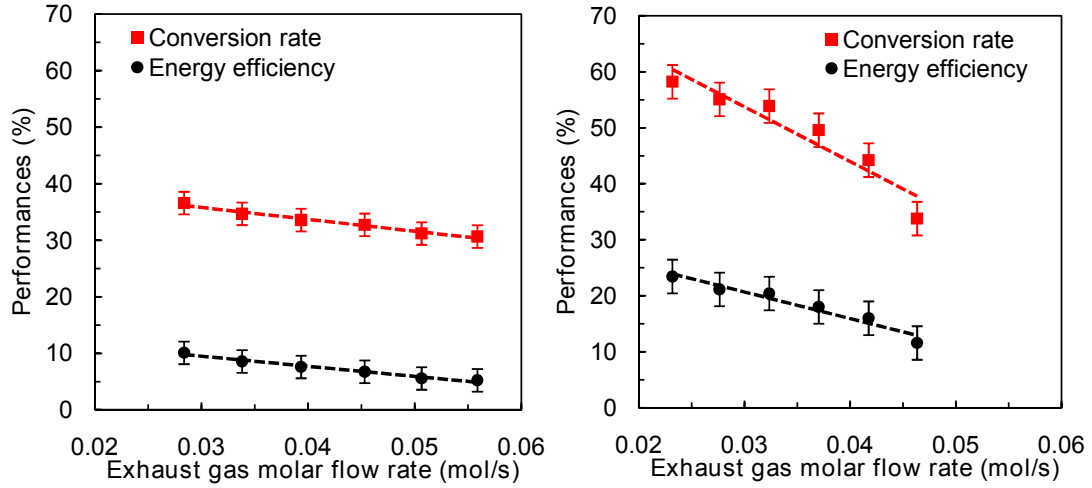


FIGURE 3.21: Performances of the plasma torch in function of exhaust gas molar flow rate. (left : high load ; right : low load). $I = 0.4 \text{ A}$. $Q_{fuel} = 0.13 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$.

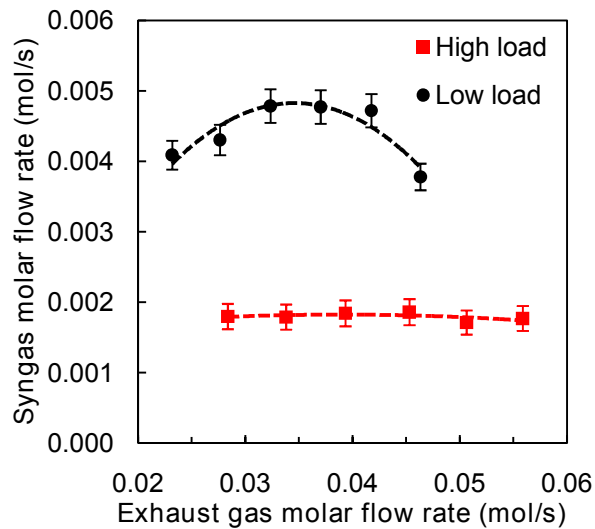


FIGURE 3.22: Syngas molar flow rate as a function of exhaust gas molar flow rate. $I = 0.4 \text{ A}$. $Q_{fuel} = 0.13 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$.

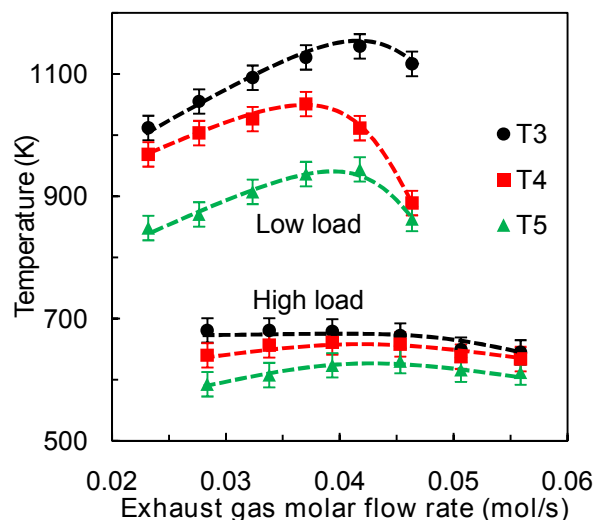


FIGURE 3.23: Temperature along the axis for both conditions. $I = 0.4 \text{ A}$. $Q_{fuel} = 0.13 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4.5 Influence of Cathode Length

To optimize the energy cost, the arc length can be tuned by means of cathode length. The plasma reactor allows using different lengths of cylinder electrode. If the arc can reach the cathode extremity, the higher the cathode length, the higher the plasma length and the higher the voltage drop. Thus, the deposited power can be increased with an input current held constant. Figure 3.24 shows that, even if the input power increases slightly (on average 7%), the energy efficiency and conversion rate decrease for a longer cathode. We suppose that, for a 100 mm long cathode, the arc does not reach the extremity and, therefore, the arc treats less gas. Previous results in PO_x conditions showed that a shorter cathode (50 mm long) leads also to decrease performances. For a shorter cathode, the deposited power is insufficient and the reaction volume too small. The 75 mm cathode is the most adapted one regarding the energy cost and the performances.

3.4.6 Conclusions and Perspectives

The exhaust gas diesel fuel reforming has been investigated using a nonthermal high voltage and low current arc plasma torch. The low O_2 concentration in the plasma gas made the plasma-assisted exhaust gas fuel reforming harder than partial oxidation. First, it has been demonstrated that the oxygen from CO_2 and H_2O hardly ever intervenes in the exhaust gas diesel fuel reforming. On contrary, they absorb a part of the calories and lower the temperature. This implies lower temperatures, lower kinetic reaction speed, and lower energy efficiency compared with the PO_x reaction. To raise the temperature, more oxygen is needed, but local combustion can happen and promote H_2O and CO_2 production. As a consequence, a compromise has to be made between diesel fuel consumption, electric consumption, and methane production. At high engine load, the most suitable condition is reached for $\text{O/C} = 1$. At low engine load, an energy efficiency of 40% and a conversion rate of 95% have been rea-

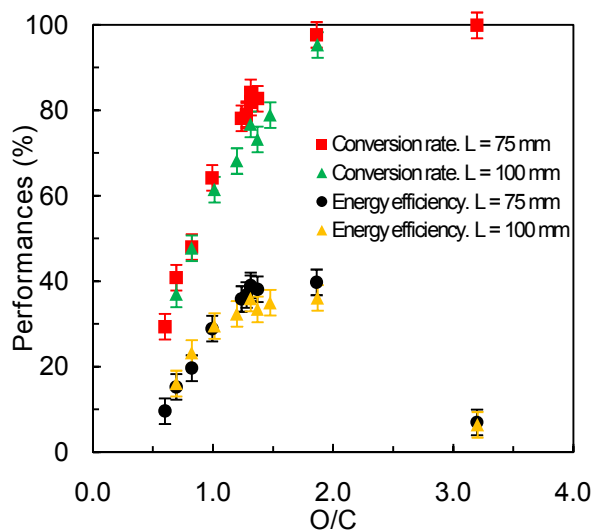


FIGURE 3.24: *Experimental investigation on the influence of cathode length. Energy efficiency and conversion rate for a 75 mm and 100 mm long cathode. Operating condition 2. $I = 0.4$ A.*

ched, which corresponds to a 25% of syngas dry molar fraction. For these operating conditions, the best results have been obtained with a 75 mm length cathode.

We now consider a real onboard application. In the second case, which corresponds to the most favorable one, assuming (i) a 100 kW car engine thermal power (i.e., 40 kW mechanical power), (ii) that the plasma will treat only a small fraction of the exhaust gas (typically 3.5%), (iii) that the plasma will operate under a cycling operating mode, and (iv) an 80% efficiency for the onboard production of electricity from the car engine, one can estimate that the electric power needed to run the plasma will be around 2.2% of the engine power only during 12 s every 11 km (6.8 miles), that is, 12 s every 6 min assuming a $110 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ (68 mph) average car velocity.

In the first case, corresponding to the least oxidant environment, the plasma solution will hardly compete with catalytic reforming because it would necessitate a too long regeneration time. For this particular case, one solution could be the use of a hybrid plasma catalysis system where the plasma could favorably allow one to reduce the catalyst volume and, consequently, to decrease the amount of precious metal and catalyst price. The plasma could also give interesting benefits by quickly heating the catalyst during the startup phase. Plasma catalysis technology could compensate the energy cost of heating it up by another way, and it allows preactivating the reforming reactions. As a conclusion, even if the technology is far to be mature, the plasma torch technology is, therefore, an interesting option for onboard NO_x trap regeneration.

3.5 Conclusion du chapitre

Le banc expérimental développé en vue de l'application embarquée de purge d'un NO_x trap, a permis l'étude du reformage assisté par plasma du gazole par les gaz d'échappement. Les tests n'ont pas révélé de recondensation du gazole ou de dépôt de suies trop importante à l'entrée de la torche.

3.5 Conclusion du chapitre

Les essais expérimentaux ont concerné le reformage du gazole avec un gaz plasmagène de complexité croissante. L'étude réalisée en condition d'oxydation partielle a montré qu'il existait un maximum de rendement énergétique pour $O/C = 1,2$. Le rendement énergétique maximal ayant été atteint est de 58 %, soit 32,8 % de fraction sèche de gaz de synthèse en sortie, dans ces conditions très favorables du point de vue de la quantité d'oxygène présente dans le mélange. Pour cette valeur de O/C , la production de CO_2 et de CH_4 restent faibles. L'oxydation partielle entraîne une très forte exothermicité du système, et d'autant plus forte que l'on augmente le rapport O/C . L'augmentation du courant électrique a une influence positive sur la production de gaz de synthèse mais entraîne une consommation électrique importante qui peut être pénalisante à bord d'un véhicule. Un courant de 400 mA apparaît être le meilleur compromis.

L'ajout d'eau dans le gaz plasmagène a une influence négative sur la production de gaz de synthèse. L'énergie dégagée par la réaction d'oxydation partielle ne semble pas suffisante pour amorcer les réactions de vaporeformage.

Cette étude expérimentale a également permis de montrer la faisabilité du reformage assisté par plasma du gazole par les gaz d'échappement, qui contiennent une faible teneur en oxygène. Les tests ont été réalisés sur deux points de fonctionnement réels d'un moteur Diesel. Les résultats ont montré de bonnes performances pour une teneur en oxygène de 14 % dans le mélange contrairement au cas à forte charge qui contient 7 % d'oxygène. Dans le second cas en revanche, il serait intéressant d'étudier le couplage plasma-catalyse afin de mettre en température rapidement le catalyseur de reformage et accélérer la cinétique des réactions. Le couplage plasma-catalyse permettrait aussi d'éviter le chauffage par combustion en amont du catalyseur de reformage qui conduit à des chocs thermiques et dégrade ses performances.

Dans le premier cas, le temps de purge d'un NO_x trap peut être estimée à 12 s. Pour ce cas, il est intéressant de calculer la surconsommation globale de gazole engendrée par l'injection de gazole au niveau du reformeur et de la consommation de gazole nécessaire à l'alimentation du plasma en énergie.

Le rendement de conversion énergie chimique - énergie électrique est comme précédemment pris égal à 25 % (facteur 4). La stratégie de Renault étant de réaliser une purge par cycle, la surconsommation liée à l'injection de gazole en entrée de reformeur sur un cycle est égale à :

$$0,1 \text{ g/s} \times 12 \text{ s} = 1,2 \text{ g} \quad (3.9)$$

La surconsommation de gazole liée à l'alimentation du plasma en prenant en compte les rendements internes du moteur est de :

$$\frac{P_{plasma} \times 4}{PCI_{gazole}} = \frac{700 \text{ W} \times 4}{43,7 \text{ MJ/kg} \times 12 \text{ s}} = 0,77 \text{ g} \quad (3.10)$$

Sur un cycle NEDC, le moteur Renault consomme en moyenne 6L de gazole pour 100 km, ce qui correspond à une consommation de 550 g/cycle. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la surconsommation totale de notre système est de 0,36 %, dont la part de gazole injectée à l'entrée du reformeur représente 0,22 %, et celle consommée par le plasma représente 0,14 %.

CHAPITRE 4

Modélisation MHD de l'arc plasma en conditions non-réactives

4.1 Modèle préliminaire : injection axiale des gaz

Cette partie a fait l'objet de la publication d'un article dans la revue à comité de lecture : *IEEE Transactions on Plasma Science* [182]. Cet article porte le titre : *Three-Dimensional Unsteady MHD Modeling of a Low Current - High Voltage Nontransferred DC Plasma Torch Operating With Air*. Dans ce qui suit, nous reprenons l'essentiel de l'article hormis l'introduction qui a été traitée dans une partie présentée au chapitre 1. L'article est fourni dans son intégralité en annexe B.

4.1.1 Abstract

We present in this paper the MHD modeling of a DC plasma torch operating with air under very peculiar high voltage-low current conditions. The model developed is 3D, time-dependent and assumes LTE. The study has been carried out considering an axial injection of air with flow rates varying in the range 0.16 - 0.5 g/s and currents varying in the range 300 - 600 mA.

The numerical modeling has been developed using *Code_Saturne*[®], CFD software developed by EDF R&D which is based on co-located finite volume.

After a detailed description of the model, results are presented, analyzed and discussed. The influence of current and air flow rate over the arc characteristics are studied in terms of temperature, velocity, electrical potential, Joule heating and arc root motion. Regarding numerical issues, the MHD modeling of low current - high voltage arc discharge is particularly tricky since, below 1 A, the self-induced magnetic field becomes negligible and the convection effects induce a highly irregular and unstable

motion of the arc column. However, despite these difficulties, the numerical model has been successfully implemented. Numerical results have shown good correlation and good trends with experimental ones despite a discrepancy probably due to the LTE assumption. The model gave fruitful and significant information on parameters that could hardly be obtained experimentally. This preliminary work is likely to open the way towards a better understanding of low current arc discharges, which technologies are currently encountering an important development in many application fields.

4.1.2 Mathematical model

Assumptions

The three-dimensional model studied is based on the following main assumptions :

- The plasma is considered as a single continuous fluid (Air) and at Local Thermodynamic Equilibrium (LTE).
- The gas is treated as incompressible and expandable. The thermodynamic properties and transport coefficients depend only on the temperature, the pressure effects can be neglected.
- The gas flow is laminar and time-dependent.
- Gravitational effects are taken into account (-x direction).

The maximum Reynolds number in a cell of the torch is 2500. Inside the plasma, with the high temperatures at stake, the flow can be considered laminar. In using the method defined by Sinkevich *et al.* [183], the Reynolds number varies from 800 close to the inlet to 400 close to the cathode outlet. These Reynolds number values are in line with the results of Freton *et al.* [184].

Let us point out that whereas high current arcs or high power-density plasmas [185] are commonly assumed to be in LTE. For low current or low power density arcs, which has a high degree of non-equilibrium, this hypothesis is generally not correct. It has been demonstrated that this assumption can induce great discrepancies in the arc behavior and characteristics [120]. However, even if this is a strong assumption, the LTE assumption has been considered due to highly challenging numerical issues linked with the low current. The objective of this study was to get preliminary information on transport phenomena including mass, momentum, and energy as well as on the gas flow and temperature fields. Obviously, it would be interesting subsequently, in a later phase, to develop more sophisticated NLTE models such as two-temperature models.

Governing equations

The model can be defined by the set of following equations based on fluid dynamics Navier-Stokes and Maxwell electromagnetic equations respectively. In thermal plasmas, which are assumed to be electronically neutral, the only resulting force applied on a volume element is the Lorentz Force (N/m^3) :

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B} \quad (4.1)$$

where \vec{J} and \vec{B} correspond to the electric current density vector (A/m²) and the magnetic field (T) respectively. The generalized Ohm's law approximation commonly used in electric arc modeling [96] is :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (4.2)$$

where σ and \vec{E} represent the electric conductivity (S/m) and the electric field (V/m) respectively. Neglecting the Neumann's electromotive field, and assuming the quasi-stationary hypothesis, the electrical field can be linked to the electrical potential ϕ (V) by the following relation :

$$\vec{E} = -\nabla\phi \quad (4.3)$$

The charge conservation equation gives, in absence of an external magnetic field, a simplified expression of the electric potential equation :

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0 \quad (4.4)$$

The magnetic field and the magnetic vector potential (T.m) are related by the following relation :

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (4.5)$$

The Maxwell-Ampere equation is :

$$\Delta \vec{A} = -\mu_0 \vec{J} \quad (4.6)$$

where μ_0 is the vacuum permeability.

The set of Navier-Stokes fluid conservation equations is presented below.

Mass conservation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (4.7)$$

where ρ and \vec{V} are the mass density and the velocity vector.

Energy conservation equation

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot \rho h \vec{V} - \nabla \cdot \frac{\lambda}{C_p} \nabla h = \vec{J} \cdot \vec{E} - S_{rad} \quad (4.8)$$

where h , λ , C_p and S_{rad} are the gas mass enthalpy (J/kg), the thermal conductivity, the specific heat and the radiation losses respectively.

Momentum equation

$$\frac{\partial \rho \vec{V}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V} \otimes \vec{V}) = -\nabla P + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}} + \vec{J} \times \vec{B} + \rho \vec{g} \quad (4.9)$$

where P , $\bar{\bar{\tau}}$ and \vec{g} are the pressure, the shear stress tensor and the gravity vector respectively.

The study was carried out for an arc discharge operating with air. The properties data have been taken from [186] for enthalpy, density, specific heat, electrical conductivity, dynamic viscosity, and thermal conductivity. For the source radiation, the net

emission coefficients have been taken from [187]. The coefficient takes into account the reabsorption inside the plasma.

The resistive MHD equations have been solved using *Code_Saturne*[®] v. 1.3, developed by EDF R&D. The *Code_Saturne*[®] electric arc module has been used. This CFD software is based on co-located finite volume [188]. *Code_Saturne*[®]'s capabilities enable the handling of incompressible and expandable flows with heat transfer using SOLU convective scheme (Second Order Linear Upwind) and SIMPLEC pressure correction scheme (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations, Consistent) [189].

Computational grid and boundary conditions

The torch geometry corresponding to the real experimental set-up, is presented on Fig. 4.1. It is composed of two separated zones : the plasma zone and the post-discharge zone with 70 mm / 4 mm and 100 mm / 11 mm length / inner radius respectively. Let us point out that, under real reactive operating conditions, the plasma zone is the part where the arc plasma really takes place whereas the post-discharge zone is an active or passive zone, located downstream the plasma zone where, reactions ignited in the plasma zone continue to take place.

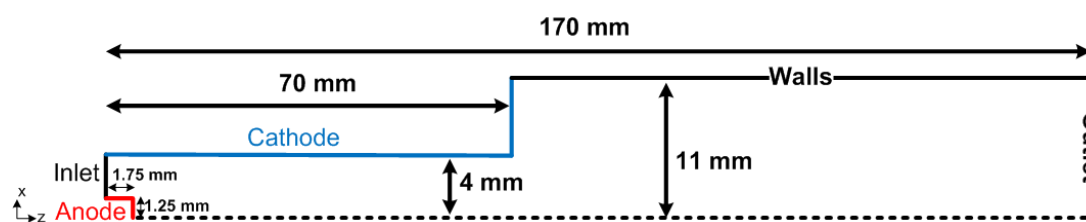


FIGURE 4.1: Schematic of the plasma torch.

Usually, in DC plasma torches, the tip electrode is the cathode. In our case, the system operates under inversed polarity. The tip electrode, on which a positive electrical potential is applied, being the anode whereas the cylinder electrode is grounded and acts as the cathode. Indeed, previous works have demonstrated this configuration was the most suitable for low current systems [190].

The grid mesh, realized in using SALOME 5.1.4 [191] and shown on Fig. 4.2, is exclusively composed of hexa-elements and contained 339 000 cells. Cubic cells of $\Delta x = 0.044$ mm compose the center of the computational grid. The mean axial and radial spacing grid are 0.7 mm and 0.21 mm respectively. These values are very similar to the ones used by Freton *et al.* [111]. This very fine grid was chosen to compute correctly the gradients of all transport variables into the arc column. The grid is axially finer near the anodic and the cathodic arc root attachment position.

The boundary conditions are detailed in Tableau 4.1. The atmospheric pressure is imposed at the outlet. A zero-flux condition is applied to walls. The temperature of the injected air is 600 K. A zero-flux condition is imposed to the potential and to the heat conduction at the electrodes. Even if the latter assumption is strong and can be justified by the fact that the electrodes are not water-cooled so the losses at the electrodes are not as significant as they are in thermal torches. Nevertheless, in a next step model, we will consider a non-zero heat flux and a sheath zone at the electrodes.

At the first time step, an atmospheric pressure and a temperature of 600 K is applied to the whole domain.

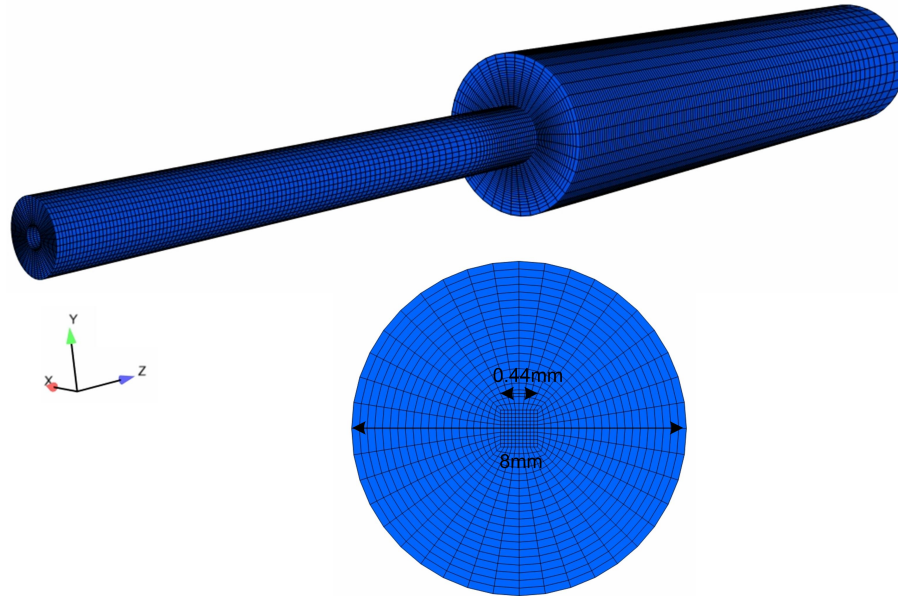


FIGURE 4.2: Computational grid of the plasma torch.

Simulation parameters

The time step Δt is set to $10 \mu\text{s}$ as Chemartin *et al.* [97, 192]. This time step allows obtaining fair plasma characteristics with a reasonable computation time. Freton *et al.* [111] and Park *et al.* [193] have used a $5 \mu\text{s}$ time step after a parametric study.

At the first time step, a hot temperature channel is artificially created to ignite the arc such as proposed, for example, by Moreau *et al.* [102]. The channel has a 0.8 mm radius. The temperature imposed in the initial channel is 6000 K for starting calculation (cf. Fig. 4.3). The initial anode voltage drop is set to 1000 V. For the first 50 time steps *i.e.* $500 \mu\text{s}$, the inflow is 1 % of the total inflow in order to allow the correct arc ignition. Subsequently, for the 150 following time steps, a linear velocity ramp is applied at the inlet to increase the inflow from 1 to 100 %.

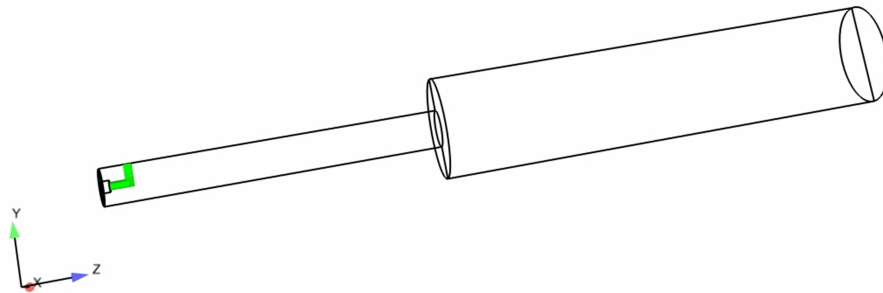


FIGURE 4.3: View of the initial hot temperature channel at the first time step.

TABLEAU 4.1: *Boundary conditions of the 3D MHD model.*

	Inlet	Outlet	Walls	Anode	Cathode
u (m/s)	0	$\frac{\partial u}{\partial \vec{n}} = 0$	0	0	0
v (m/s)	0	$\frac{\partial v}{\partial \vec{n}} = 0$	0	0	0
w (m/s)	6.1 to 19.1	$\frac{\partial w}{\partial \vec{n}} = 0$	0	0	0
T (K)	600	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$
ϕ (V)	$\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0$	$\phi^{(n)}$	0
P (Pa)	$\frac{\partial P}{\partial \vec{n}} = 0$	$1.013 \cdot 10^5$	$\frac{\partial P}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial P}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial P}{\partial \vec{n}} = 0$
A_x (T.m)	$\frac{\partial A_x}{\partial \vec{n}} = 0$	0	$\frac{\partial A_x}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_x}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_x}{\partial \vec{n}} = 0$
A_y (T.m)	$\frac{\partial A_y}{\partial \vec{n}} = 0$	0	$\frac{\partial A_y}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_y}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_y}{\partial \vec{n}} = 0$
A_z (T.m)	$\frac{\partial A_z}{\partial \vec{n}} = 0$	0	$\frac{\partial A_z}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_z}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_z}{\partial \vec{n}} = 0$

The current target is set between 300 mA and 600 mA. The current is measured by the integral of the current density in a z-normal plane S_z (cf. Eq. 4.10), located 1.5 mm after the anode. At each time step, the anodic electrical potential ϕ^n is fitted to maintain the current target from Eq. 4.11.

$$I = \iint_{S_z} \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (4.10)$$

$$\phi^n = \frac{I_{target}}{I_{measured}} \phi^{n-1} \quad (4.11)$$

2000 time steps have been considered, corresponding to a numerical time of 20 ms. The calculations have been realized on 8 processors (Intel Xeon 2.66 GHz) for 30 hours. That corresponds to a calculation time of around 55 s for each time step. The number of under iteration is around 2300 for pressure, 1300 for potential vector, and under 100 for enthalpy and velocity.

4.1.3 Results

Results for $I = 400$ mA and $Q_{air} = 0.32$ g/s

In this section, we present results for an electrical current of 400 mA and an air flow rate of 0.32 g/s.

Fig. 4.4 represents the evolution of the temperature. We can observe that the arc root moves along the same plane as the ignition plane (Oy, Oz) due to the axial injection. Once the arc root has reached the cathode tip, it remains attached to the cathode tip at approximately 1.30 mm above the exit. The arc root path follows the cathode shape at the exit. Indeed, in this zone, the velocity magnitude is close to zero (cf. Fig 4.5) because of the dead zone created by the sudden section enlargement. In this zone, the cathodic arc root is less disturbed by the gas inflow and the dead zone constitutes a favourable arc root attachment point.

The magnetic field is produced by the local curvature of the current path and the self-induced magnetic field. The arc dynamics inside the torch is the result of the imbalance between the electromagnetic forces and the flow drag. As expected, the magnetic field magnitude is very low. Its maximum value reaches 0.7 mT at the cathode tip where tip effect is the highest. As a result, the Lorentz forces are also very low (up to 120 N/m^3). Around the arc core, the mean value of the magnetic field magnitude is around 0.1 mT. These very low values explain mainly the instabilities observed in low current plasma torches compared to high current plasma torches, much more stable. The magnetic field is so low that the arc column is only stabilized by the hydrodynamic effects, particularly by the wall or vortex stabilization commonly used in low current - high voltage torch.

The maximum velocity is 67 m/s and is located at the cathode tip. The velocity magnitude distribution is not symmetric due to the arc curve. Once the inlet velocity has reached its maximum, the arc root velocity can be estimated to 15.2 m/s along the cathode inner surface. This calculated velocity is higher than the average velocity in the nozzle ($w = 11$ m/s) because of the thermal effects. On the other hand, the Lorentz force is so low that the induced convection effect can be neglected.

4.1 Modèle préliminaire : injection axiale des gaz

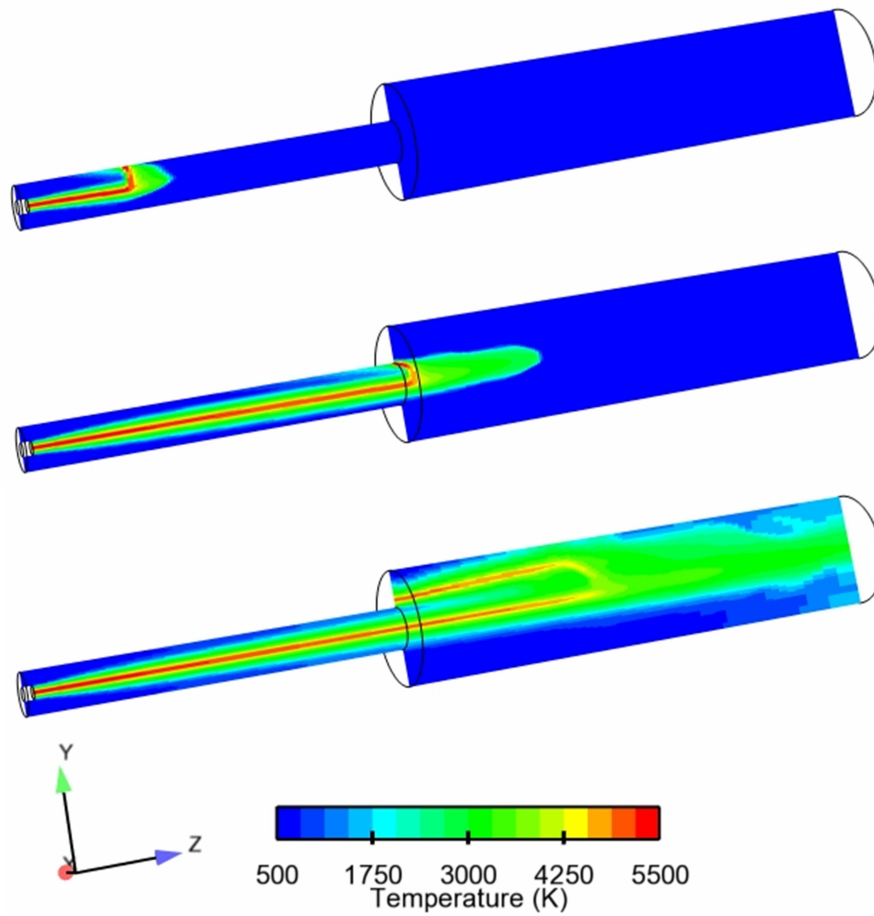


FIGURE 4.4: Representation of the temperature field displaying the evolution of the arc shape in a cross-section for three specific times ($t = 2, 5$ and 20 ms). $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

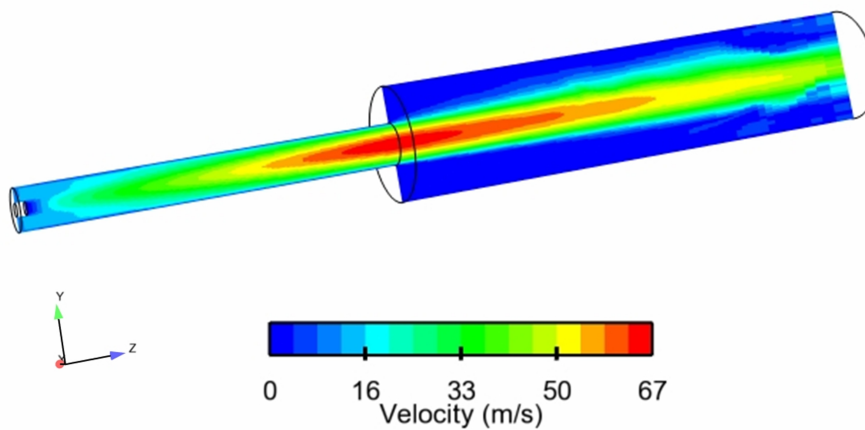


FIGURE 4.5: Representation of the velocity magnitude distribution. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

The anodic and cathodic arc root temperature values are around 5500 and 5100 K respectively. The arc column is very stable inside the cathode essentially due to the axial injection and the laminar flow assumption. One can observe on Fig. 4.6 that the arc core temperature in the cathode reaches 5300 K with a significant temperature gradient between the center of cathode and its borders (~ 1500 K/mm).

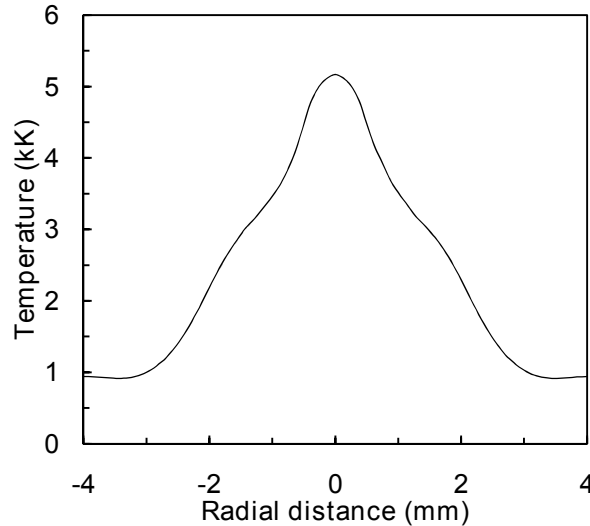


FIGURE 4.6: Numerical temperature profile in the radial direction taken in the middle of the cathode. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

Fig. 4.7 presents real photographs of the plasma from experiments in close conditions. This picture confirms the phenomenon predicted by the simulation, previously presented on Fig. 4.4. The plasma plume observed numerically has the same shape as that experimentally obtained. The cathodic arc root becomes attached to a point located above the exit.

We can also observe on Fig. 4.7 that the arc root radiations are higher than, at least for the visible part of the emission spectrum, the arc core radiations. This difference is not observed by the simulation (cf. Fig. 4.8), the arc root is as bright as the arc core. This phenomenon can probably be explained by the fact that the model does not take into account the electrode metal evaporation. Indeed, the cathode being composed of stainless steel, is composed by more than 60 % of iron and it is well known that iron net emission is very high [194]. The non-equilibrium effects in the cathodic sheath which are not taken into account and the thermal null-flux on the cathode can also explain in part this phenomenon.

We can also see on this picture that the plasma plume length, which is about 55 mm numerically, is close to the experimental one, which is around 45 mm.

As assumed by Selvan and coworkers [105], the arc core radius is the radial distance along the anode from the centerline to the point where the current density is zero. In practice, the zero current density is supposed to be achieved when the current density is two orders of magnitude smaller than the maximum current density which is 115 A/cm². The current density is shown on Fig. 4.9. By this technique, the arc core radius can be estimated to 0.5 mm. This information is hardly accessible by the experiment.

4.1 Modèle préliminaire : injection axiale des gaz

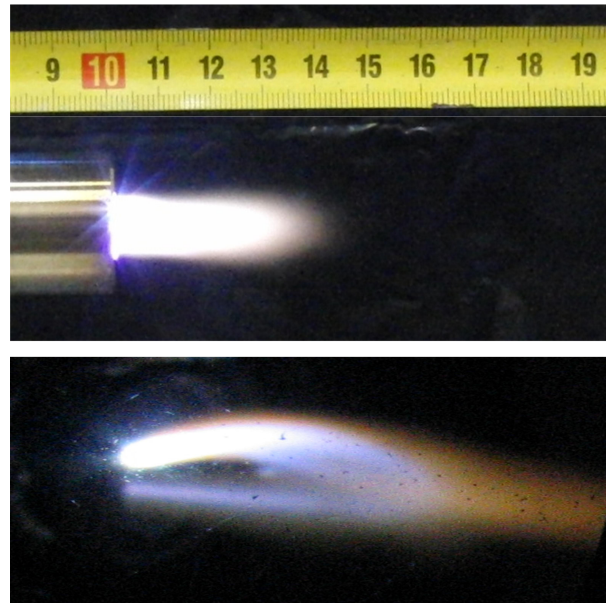


FIGURE 4.7: Photographs of the experimental plasma torch tip for $Q_{air} = 0.32$ g/s with different exposure time and view angle. $I = 400$ mA. Vortex injection.

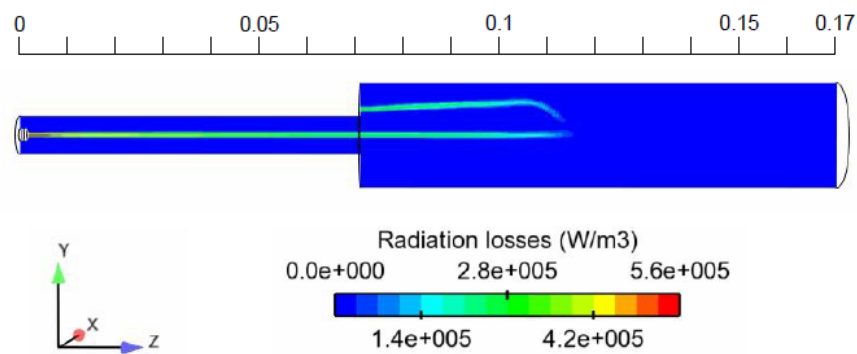


FIGURE 4.8: Representation of the radiation emission distribution. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

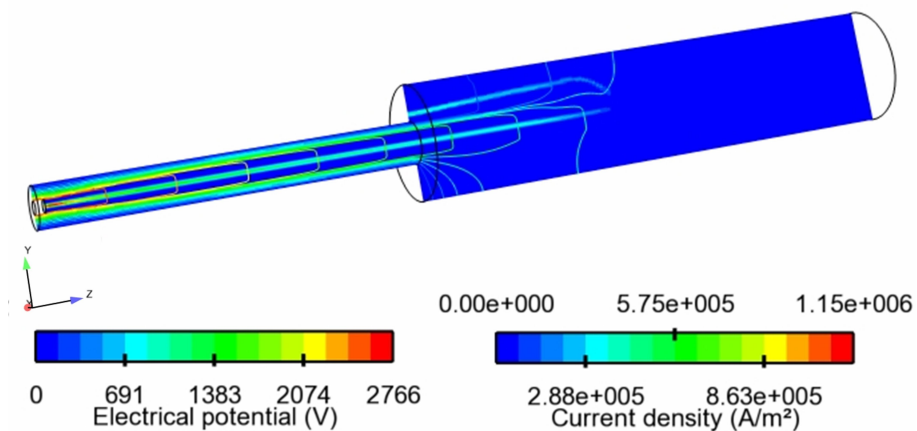


FIGURE 4.9: View of the current density and isopotentials. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

On the other hand, the radius of the most emitting zone, has been experimentally estimated, to the naked eye, to 1 mm at the torch exit. It can be compared to the radius value of the most emitting zone found by the simulation. From Fig. 4.8, this value is around 0.83 mm, so demonstrating the good agreement between the numerical and the experimental results.

The voltage drop and the inlet velocity ramp are presented on Fig. 4.10. After 500 μ s, the arc is blown by the air flow rate. The higher the arc length, the higher the voltage. Indeed, it is well known that the arc voltage varies quasi-linearly with the arc length. We can observe few low instabilities ($f = 20$ kHz) in the range 1.3 - 6 ms. These instabilities are numerical instabilities due to the sudden high stretch of the low current arc. Calculations realized with a denser mesh of 1 707 600 cells on a cluster (90 hours on 16 processors) showed lower instabilities magnitude. Therefore, the mesh is responsible to these instabilities. No differences have been observed on mean voltage, velocity and temperature profiles.

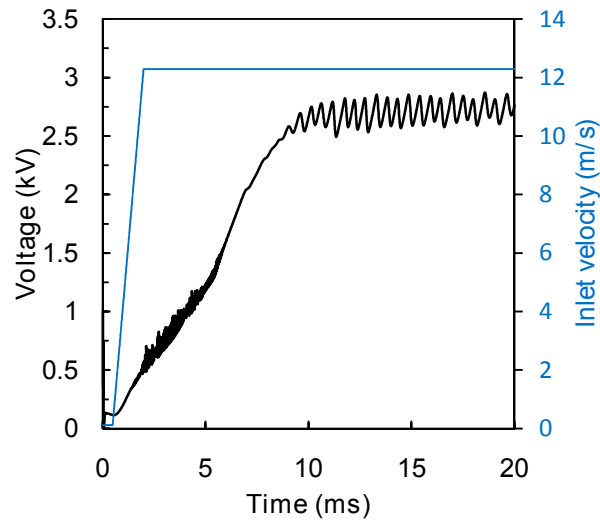


FIGURE 4.10: Simulated arc voltage versus time. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

Once the arc root has reached the cathode tip, the mean voltage is equal to 2.7 kV and corresponds to a deposited plasma power of 1.1 kW. For that case, a typical experimental oscillogram is displayed on Fig. 4.11 and gives a mean voltage 30 % (1.9 kV) lower than the simulated one. As demonstrated by Trelles *et al.* [120], the total voltage drop for a NLTE model of a high current plasma torch can be 50 % lower than for a LTE model. So the LTE assumption is probably the main reason of this discrepancy, even if some other factors could intervene *e.g.* the metal vapor near the electrodes.

After the arc has reached the tip, we can also observe numerically, on Fig. 4.10 the apparition of voltage instabilities. These instabilities arise from a coming and going motion of the arc bend, which changes the arc length and thus the voltage drop. Instabilities are also observed experimentally and can be seen on Fig. 4.11. The normalized FFT of both experimental and simulated voltage oscillograms (for $t > 10$ ms) are presented on Fig. 4.12, in a semilogarithmic scale. The experimental spectrum is broad, whereas the simulated is thinner but shows several frequency peaks. The oscillation frequency peaks are in the same range of frequencies. The highest peak is for

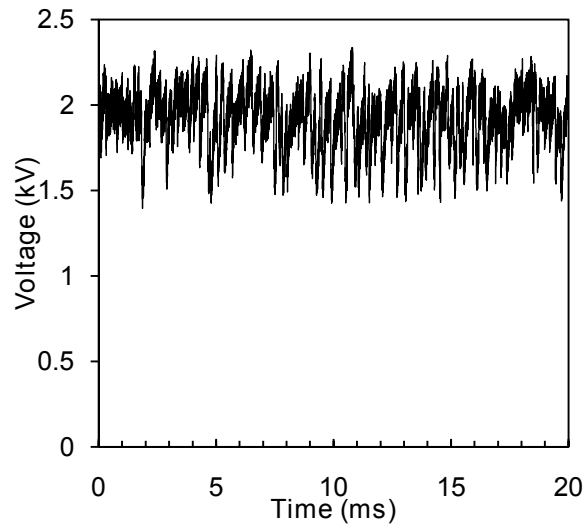


FIGURE 4.11: Typical experimental voltage oscillogram. $Q_{air} = 0.32$ g/s. $I = 400$ mA.

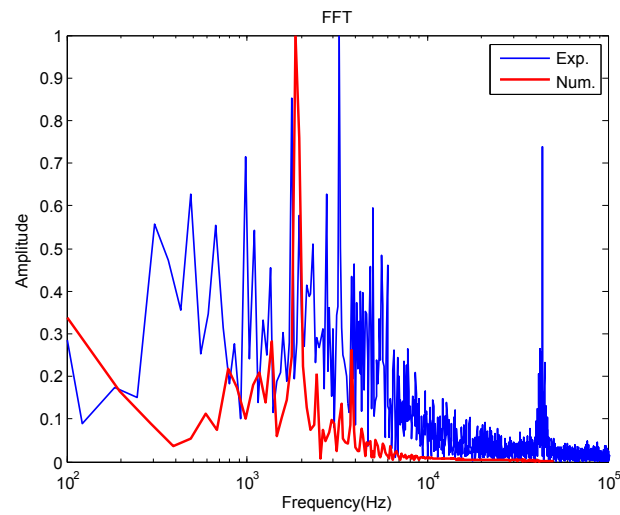


FIGURE 4.12: Comparison between the normalized FFT of the experimental and the numerical voltage oscillograms, plotted in a semilogarithmic scale. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

a frequency of 1.85 kHz and 3.2 kHz for the numerical and experimental spectrum, respectively. Let us point out that the 43 kHz peak directly comes from the power supply frequency which is based on a resonance converter. Hence the instabilities over 10 ms could be due mainly to hydrodynamic forces. For the denser mesh, we have a lower instabilities magnitude but the instabilities frequency is in the same range of magnitude. Even if the arc root stays at a fixed position (similar to the steady mode) these periodic fluctuations, coming from the arc plume length, remind the takeover mode [195].

In high current plasma torches, the Joule heating ($\vec{J} \cdot \vec{E}$) balances the radiation losses and the convective cooling effect driven by the Lorentz forces [112], which is almost negligible in our case. In low current plasma torches, the convective cooling effect mostly comes from the gas inflow. The Joule heating is strong (27 kW/cm³) in the anodic zone, where the current density is maximum, but lower than 1 kW/cm³ in the rest of the arc due to the low current used.

Influence of the current

The current influence has been investigated in the range of 300 mA - 600 mA for an air flow rate of 0.32 g/s.

Fig. 4.13 shows photographs of the plasma plume vs. electrical current. The higher the current, the higher the power and the stability. Indeed, for I = 300, 400 and 600 mA, the experimental deposited power is 640, 770 and 1200 W respectively.

Fig. 4.14 shows the numerical oscillograms for I = 300, 400 and 600 mA and on Figs. 4.11 and 4.15 the associated experimental oscillograms. In Fig. 4.14, we can observe that, before the arc root reached the cathode tip (t < 10 ms), the higher the current, the lower the instabilities magnitude.

The mean voltage drop, showed on Fig. 4.16, and the standard deviation for the three cases, both experimental and simulated, have been reported on Tableau 4.2. The model follows the experimental voltage trends : the higher the current, the lower the voltage but the higher the deposited power. This is a typical characteristic of non-thermal plasmas. For I = 300, 400 and 600 mA, the numerical deposited power is 1000, 1100 and 1200 W respectively.

TABLEAU 4.2: Comparison between experimental and numerical results of the mean voltage and standard deviation in function of the current. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

I (A)		Mean voltage (kV)	Standard deviation (kV)
0.3	Exp.	2.13	0.61
	Num.	3.31	0.10
0.4	Exp.	1.92	0.17
	Num.	2.70	0.09
0.6	Exp.	1.58	0.14
	Num.	2.00	0.05

Moreover, one can observe that the higher the current, the higher the instabilities magnitude. The oscillation frequencies are in the same frequency range for the three currents.

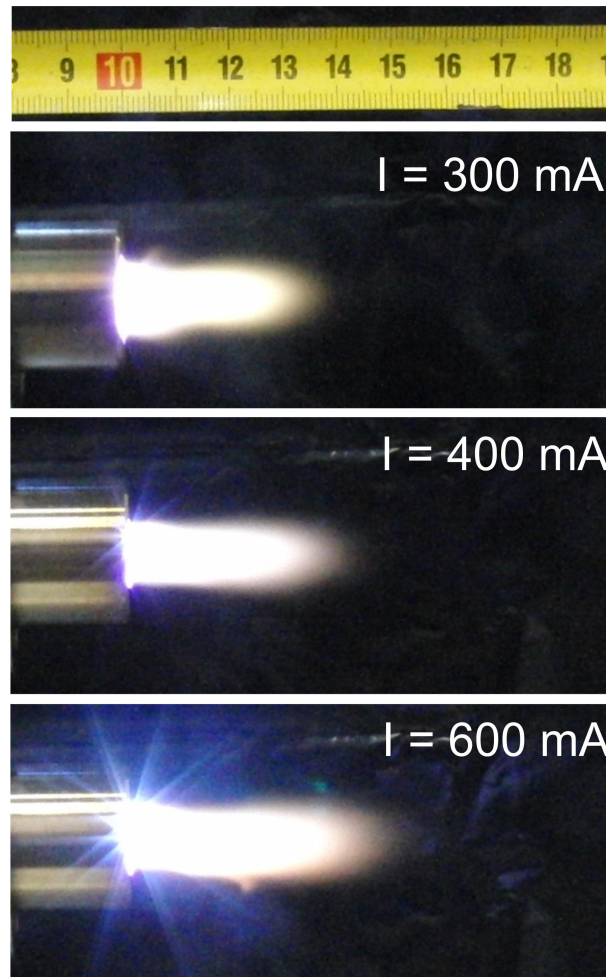


FIGURE 4.13: Photographs of the experimental plasma for three currents. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

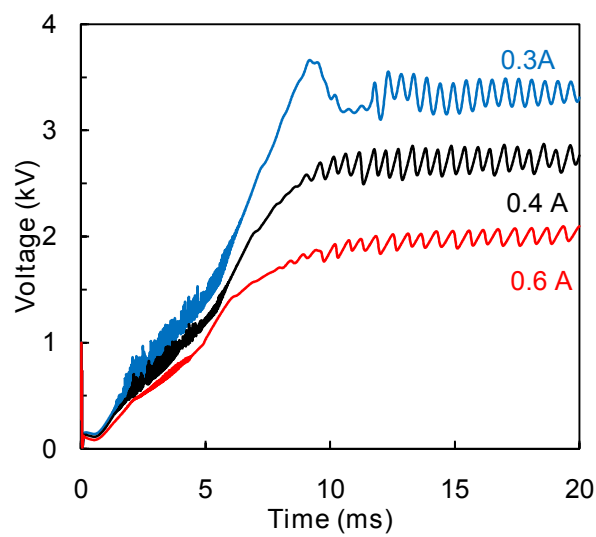


FIGURE 4.14: Numerical arc voltage vs. time for three different currents. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

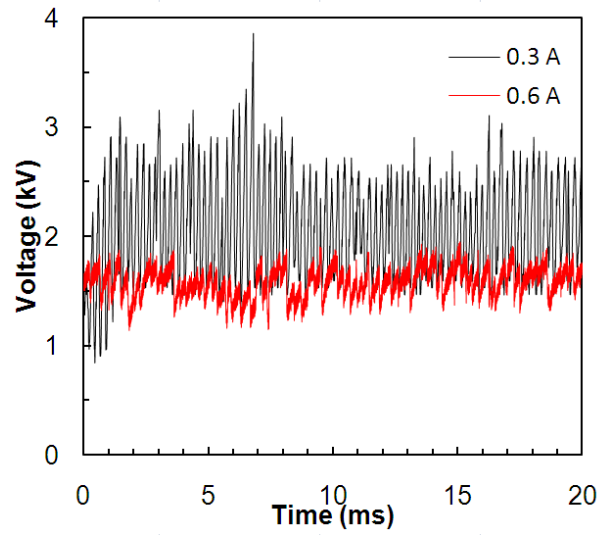


FIGURE 4.15: Experimental oscillograms for $I = 300$ and 600 mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

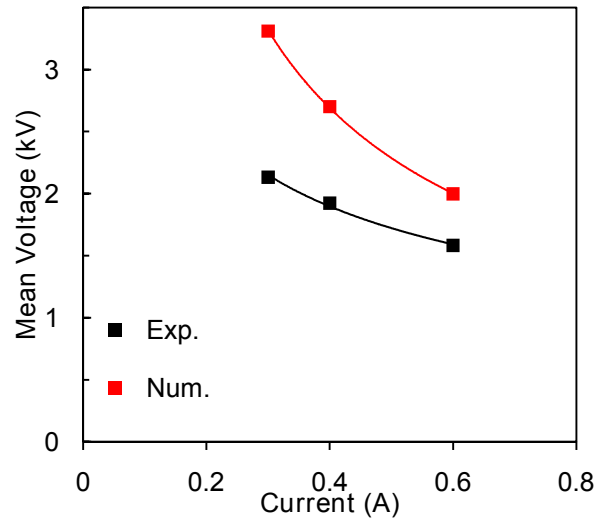


FIGURE 4.16: Comparison of mean voltage drop between experimental and numerical results vs. current. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

We can also notice that the lower the current, the higher the difference between simulated and experimental mean voltage. This phenomenon is probably due to the non-equilibrium effects which increase when decreasing the current.

The radial profile of the temperature in the middle of the cathode is shown on Fig. 4.17. The higher the current, the higher the temperature and the wider the arc core temperature profile. As a result, the higher the temperature, the higher the arc root velocity : 14.3, 15.2 and 16 m/s for $I = 300, 400$ and 600 mA, respectively.

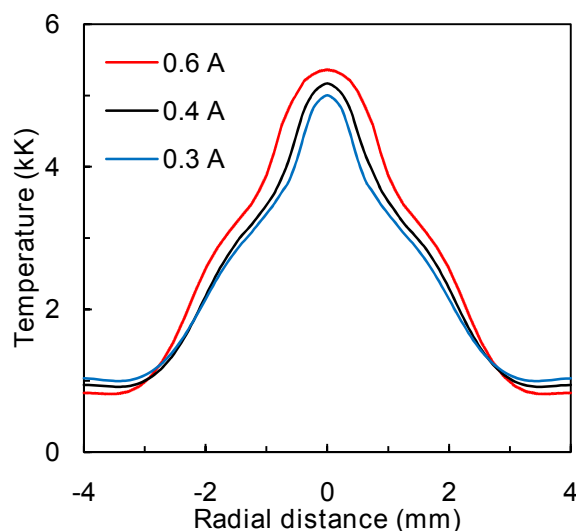


FIGURE 4.17: Radial temperature profile at $z = 35$ mm (middle of the cathode) for three different currents. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

Influence of the air mass flow rate

The influence of the air flow rate has been investigated in the range of $0.16 - 0.5$ g/s for a current of 400 mA.

Fig. 4.18 shows that the increase of the air flow rate results in the increase of voltage instabilities. For an air flow rate of 0.5 g/s, the arc shape is very disturbed by the flow instabilities appearing in the post-discharge zone. An example is shown on Fig. 4.19. The simulated oscillations of the jet implies a periodic and significant arc voltage increase in order to maintain the arc. The voltage shapes remind the three operation modes [195] : steady, takeover and restrike for $0.16, 0.32$ and 0.5 g/s respectively. The Kelvin-Helmholtz instability, coming from turbulent flow in fluids of different densities moving at various speeds, is a candidate for such instabilities which should need further studies to confirm its role.

Tableau 4.3 shows that, as observed experimentally, the higher the air flow rate, the higher the voltage drop and the higher the instabilities. We can also observe that the higher the mass flow rate, the higher the discrepancy between simulated and numerical mean voltage. Indeed, the higher the mass flow rate, the higher the cooling of the arc by convection heat transfer, and the higher the non-equilibrium effects.

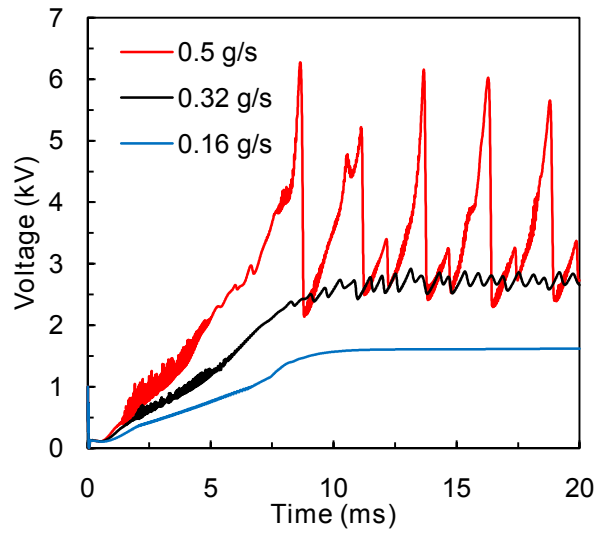


FIGURE 4.18: Numerical arc voltage versus time for three different air flow rates. $I = 400$ mA.

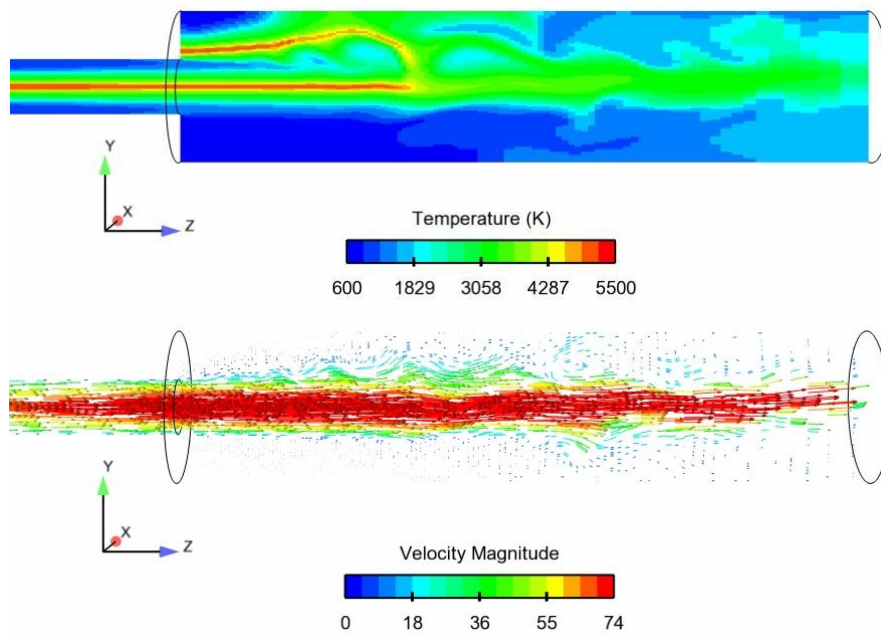


FIGURE 4.19: Temperature distribution and velocity vectors field illustrating the instabilities. $Q_{air} = 0.5$ g/s. $I = 400$ mA. $t = 20$ ms.

4.1 Modèle préliminaire : injection axiale des gaz

TABLEAU 4.3: Comparison between experimental and numerical results of the mean voltage and standard deviation in function of the air flow rate. $I = 400 \text{ mA}$.

Q_{air} (g/s)		Mean voltage (kV)	Standard deviation (kV)
0.16	Exp.	1.73	0.17
	Num.	1.61	0.01
0.32	Exp.	1.92	0.17
	Num.	2.70	0.09
0.5	Exp.	1.94	0.21
	Num.	3.49	0.92

The radial profiles of the temperature and velocity in the middle of the cathode are shown on figs. 4.20 and 4.21, respectively. The lower the mass flow rate, the wider the temperature profile. We can notice that the maximum temperature reached in the center of the arc core for the three mass flow rates are very close (between 5140 and 5230 K). Hence, the arc core temperature depends mainly of the current and the mass flow tends to cool down the arc core outline. The maximum velocity is equal to 30 m/s for $Q_{air} = 0.16 \text{ g/s}$ and 62 m/s for $Q_{air} = 0.5 \text{ g/s}$.

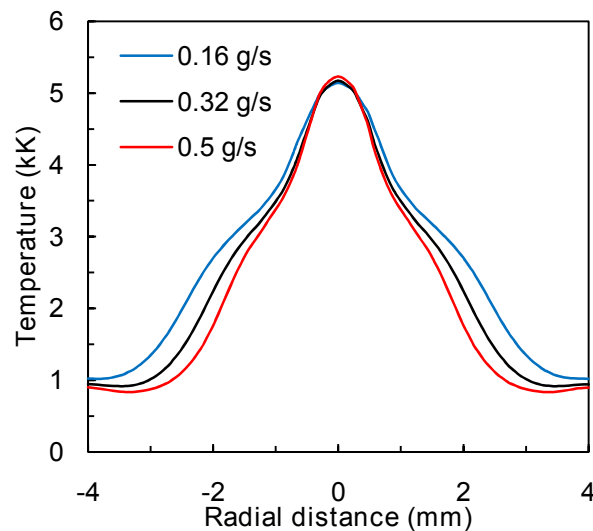


FIGURE 4.20: Numerical radial temperature profile at $z = 35 \text{ mm}$ for different air flow rates. $I = 400 \text{ mA}$.

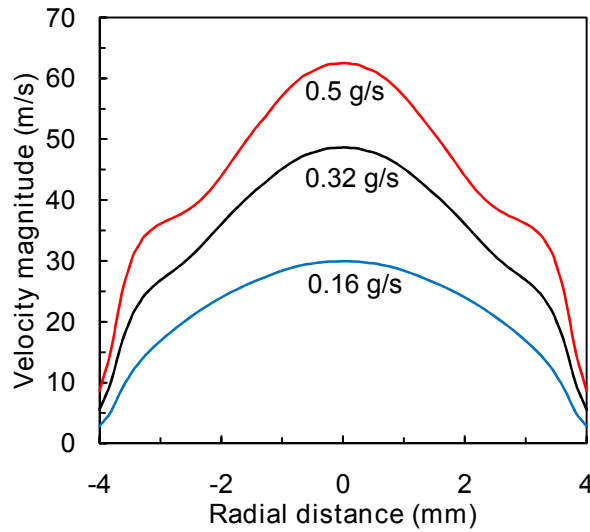


FIGURE 4.21: Numerical radial velocity profile at $z = 35$ mm for different air flow rates. $I = 400$ mA.

At low flow rates, the velocity profile is relevant of the pure laminar parabolic case. It can also be seen that at higher air flow rates, deviations to this reference profile are retrieved, even if no turbulence model is activated in the code. At the corresponding regimes ($Re = 2000$, typically) transitional mechanisms toward turbulence are strictly impossible to inhibit, so this distortion of the velocity profile can be linked with several candidate processes, from purely numerical effects to physical mechanisms, such as the Kelvin-Helmholtz instability that generally develops in the shear-stress zone surrounding jets. In our case, the vortex creation that should progressively occurs at scales between the grid size and the jet diameter, resulting in an increase of the mean velocity in this mixing layer, is not observable, but there remains the evidence of a macro-scale shear-stress effect. This has already been described by Trelles *et al.* [120].

4.1.4 Conclusion

The MHD unsteady modeling of a non-thermal DC non-transferred low current - high voltage plasma torch operating with an axial injection of air has been successfully implemented. The low current arc discharges are characterized by a highly irregular and unstable motion of the arc column which is particularly difficult to simulate due to numerical instabilities. Significant information, experimentally hardly accessible, have been obtained.

Among the most important results to point out, one can quote :

- The numerical arc moves linearly along the same plane and has the same shape as the experimental one. Due to a velocity dead zone at the cathode tip, the arc root is attached few mm above the cathode tip as observed experimentally.
- The magnetic field and the Lorentz force are very low because of the low current applied to the anode. Due to the axial injection and the wall-stabilization of the arc, the arc column is very stable in the nozzle. At the nozzle tip, the low current leads to instabilities in the arc length and thus in the voltage which could be

linked to pure hydrodynamic effects.

- The model overestimates the voltage drop probably because of the LTE assumption. Indeed, the non-equilibrium effects are significant and result in a discrepancy between experimental and numerical voltage values.
- The temperature gradients are significant and lead to a highly non-homogeneous arc discharge.
- At this stage of development, the arc root radiation is underestimated because the electrode metal evaporation and a detailed cathodic sheath model are not taken into account.
- The arc core radius can be estimated between 0.5 and 0.83 mm by the model.
- For $t > 10$ ms, the numerical oscillation frequency range, similar to the experimental one, could probably be due to the hydrodynamic forces.
- The higher the current, the lower the voltage, the higher the deposited power, the higher the arc core temperature and radius, the lower the voltage instabilities.
- The higher the current, the lower the voltage discrepancy between the experimental and numerical results. The higher the air flow rate, the higher the voltage difference between experimental and numerical results. These two phenomenon are probably due to the non-equilibrium effects which decrease with increasing the current and decreasing the mass flow rate.
- The higher the air flow rate, the higher the voltage instabilities. Maximum temperatures are similar but the temperature and velocity profiles become narrower.
- For $Q_{air} \geq 0.5$ g/s, the jet appears progressively as instable and broadens. Such behavior for the model indicate that experimental confirmation for the possible candidate : Kelvin-Helmoltz instability.

In a further work, the development of a NLTE model has to be considered to take into the high non-equilibrium effects of the plasma torch. The perspective of this preliminary model are also the implementation of a enthalpy flux and a sheath zone at the electrodes and a better description of the inlet zone. The full anode and inlet zone with tangential entry will be meshed in order to take into account the real vortex flow. The laminar flow regime is a strong assumption in our case. The classical turbulence models has to be evaluated to observe their influence on the arc shape and the voltage drop.

The restrike mode will also be implemented to simulate the glidarc behavior, happening for certain values of current and air flow rate. A hot gas column reattachment process, based on the overcome of a fixed value of the electric field, is considered.

This preliminary work is likely to open the way towards a better understanding of low current arc discharges which technologies are currently encountering an important development in many application fields.

4.2 Injection vortex du gaz plasmagène

Afin de se rapprocher progressivement du système réel, l'injection vortex, plutôt qu'axiale, a été implémentée dans le modèle. Les équations sont désormais résolues par *Code_Saturne*[®] v2.0.1 afin d'utiliser au mieux le parallélisme. Dans un premier temps, la géométrie de la zone d'entrée a été modifiée afin de se rapprocher de la géométrie expérimentale. L'injection vortex a d'abord été étudiée d'un point de vue hydrodynamique, avant d'être couplée dans le modèle MHD. Néanmoins, dans le modèle MHD, un décrochage du pied d'arc est observé dans ces conditions. Le modèle ne pouvant donc pas supporter la même vorticité qu'expérimentalement, un profil vortex, permettant de choisir la vorticité de l'écoulement à l'entrée, a été implémenté afin de déterminer la vorticité limite pouvant être appliquée au modèle.

4.2.1 Modélisation de la géométrie de la zone d'entrée

Description du modèle

La géométrie réelle de la zone d'entrée, exceptée la partie où l'on injecte la vapeur d'eau, a été modélisée. Cette zone d'injection en eau n'a pas été considérée dans ce modèle car, d'une part le débit de vapeur d'eau est faible comparativement à l'injection en azote, et d'autre part on ne considère dans ce modèle que l'injection d'air. Le maillage est représenté sur la fig. 4.22. Il reprend le maillage de la partie précédente à laquelle a été jointe la géométrie de la zone d'entrée. L'injection est désormais tangentielle. Avec la zone d'entrée, le nombre de mailles hexaédriques est désormais de 364 160. Hormis le maillage, le modèle est identique en tous points au modèle à injection axiale.

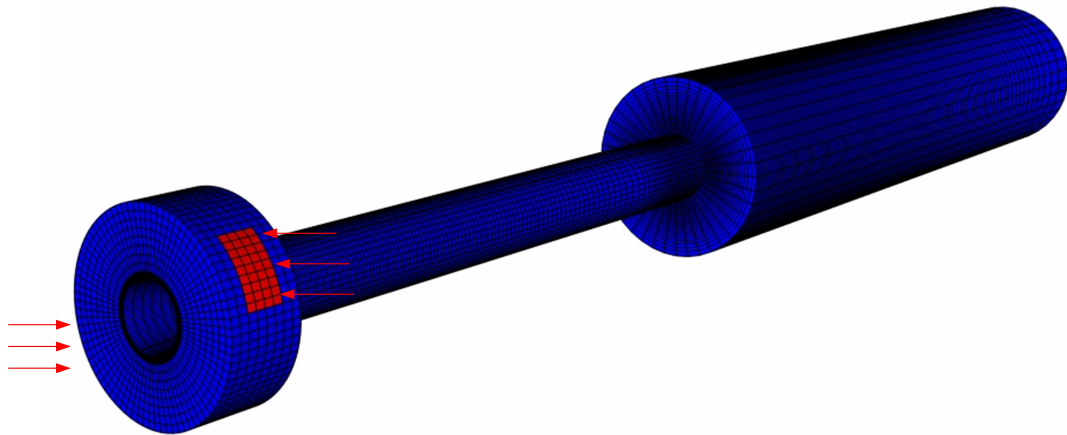


FIGURE 4.22: Maillage global incluant la zone d'entrée de la torche plasma.

La vorticité d'un écoulement est déduite du rotationnel du vecteur vitesse et est exprimée en rad/s. Néanmoins, pour des raisons mathématiques, ce paramètre n'est pas suffisant et on préfère définir la vorticité par le nombre de *Swirl* (ou *Swirl number*), S , qui est couramment utilisé pour définir l'intensité d'un écoulement à swirl. Il a été défini par Chigier et Be  r en 1964 [196] comme :

$$S_0 = \frac{G_\phi}{RG_z} \quad (4.12)$$

avec G_ϕ (kg.m.s^{-2}) le flux de quantité de mouvement tangentielle, G_z ($\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$) le flux de quantité de mouvement dans la direction de propagation et R le rayon. Ainsi, plus S est élevé, plus le swirl est considéré comme fort.

Pour des valeurs de Reynolds comprises entre 300 et 6000, connaissant les différentes composantes de la vitesse, et négligeant le terme de pression (dépendant de la géométrie), le nombre de Swirl peut être approximé par [197] :

$$S_0 = \frac{\int_0^R wwr^2 dr}{R \int_0^R w^2r dr} = \frac{2}{3} \frac{u}{w} \quad (4.13)$$

On considère ici les composantes moyennes de l'écoulement. Cette formulation a l'avantage d'être une relation linéaire du ratio entre la vitesse tangentielle et la vitesse axiale. Cette relation a été confirmée expérimentalement par les auteurs. Dans notre cas, nous normaliserons le nombre de Swirl par rapport à un écoulement à swirl de $2/3$ afin d'obtenir une définition très simple du nombre de Swirl :

$$S = \frac{u}{w} \quad (4.14)$$

Etude hydrodynamique de l'injection vortex

Dans un premier temps, on s'intéresse à l'établissement de l'écoulement vortex dans la torche, sans plasma. Ce calcul, relativement simple, relève donc uniquement de l'écoulement hydrodynamique. ρ est constante car le modèle est incompressible et aucune source thermique n'est mise en jeu. Les électrodes sont considérées comme des parois. Le débit d'air en entrée est fixé à $0,32$ g/s. Pour comparer avec les résultats du modèle MHD, une rampe de montée en vitesse est également paramétrée.

La fig. 4.23 présente les lignes de courant de la vitesse en injection vortex. On observe que l'écoulement vortex est bien établi dans la zone d'entrée et dans la tuyère mais que celui-ci est brisé en zone post-décharge et devient turbulent. On peut également observer l'enroulement des lignes de courant préférentiellement sur les bords de la tuyère. De plus, on peut observer une zone de recirculation en sortie de tuyère propice à l'attachement du pied d'arc cathodique.

On remarque sur la Fig. 4.24 que l'écoulement vortex provoque un gradient radial de pression dans la tuyère, qui plaque l'écoulement contre les parois de la tuyère par effet centrifuge. La zone de dépression au centre est favorable à l'obtention de la stabilité de l'arc par vortex. Cette figure montre aussi que le goulet d'étranglement en entrée de tuyère provoque une augmentation de la pression d'une centaine de mbar. Cependant, la zone de recirculation en sortie ne correspond pas à une zone de dépression très marquée, qui serait encore plus favorable à l'accroche du pied d'arc.

Trois sondes numériques ont été positionnées à des endroits clés de la torche. Elles permettent de nous donner des informations sur les 3 composantes de la vitesse en ces points. Les trois sondes sont dans un plan de normale $O\vec{x}$. La première a été positionnée dans le goulet d'étranglement, la deuxième dans la tuyère après le goulet d'étranglement et proche de la paroi, et la troisième proche de la sortie de tuyère,

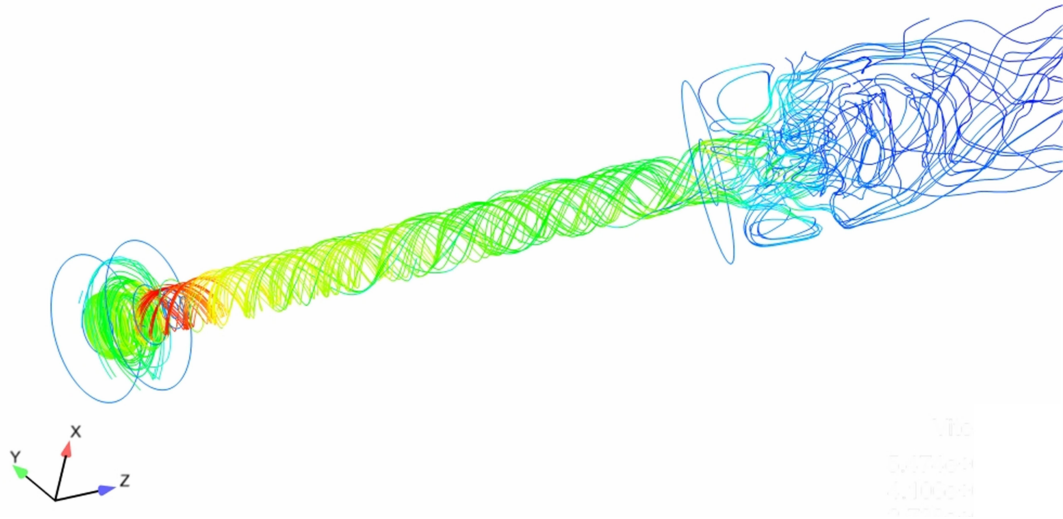


FIGURE 4.23: Lignes de courant de la vitesse, colorées par la norme du vecteur vitesse, montrant la vorticité de l'écoulement dans l'ensemble de la torche avec une entrée d'air tangentielle.

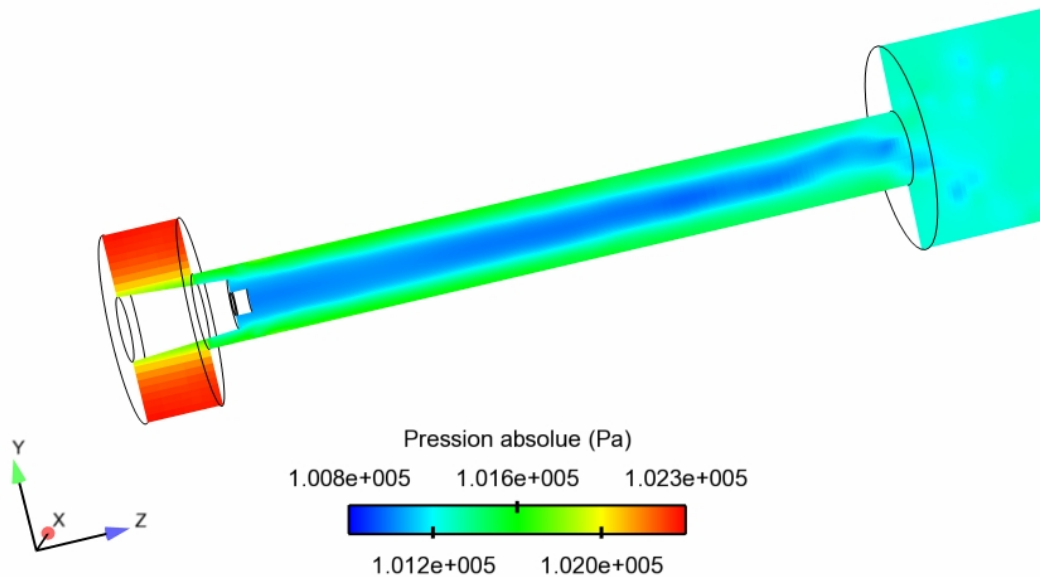


FIGURE 4.24: Représentation de la pression absolue dans la torche.

4.2 Injection vortex du gaz plasmagène

également proche de la paroi. Une représentation graphique de ces trois sondes est donnée sur la fig. 4.25.



FIGURE 4.25: Position des trois sondes numériques (●).

L'évolution du nombre de Swirl en fonction du temps pour les sondes 1, 2 et 3 est montrée sur la fig. 4.26. Le goulet d'étranglement provoque une forte diminution de la vorticité de l'écoulement qui passe de S proche de l'infini à S proche de 1,5 au niveau de l'étranglement. Le fluide est fortement accéléré axialement dans cette zone par la surpression en entrée, où la norme maximale du vecteur vitesse atteint environ 50 m/s. Le swirl augmente ensuite légèrement car la vitesse axiale diminue lorsque le fluide sort du goulet d'étranglement. On peut aussi s'apercevoir que la vorticité diminue le long de la tuyère. Cet effet est probablement dû aux forces de frottement sur les parois. Enfin, on peut constater que le vortex met environ 12 ms pour à s'établir dans la tuyère.

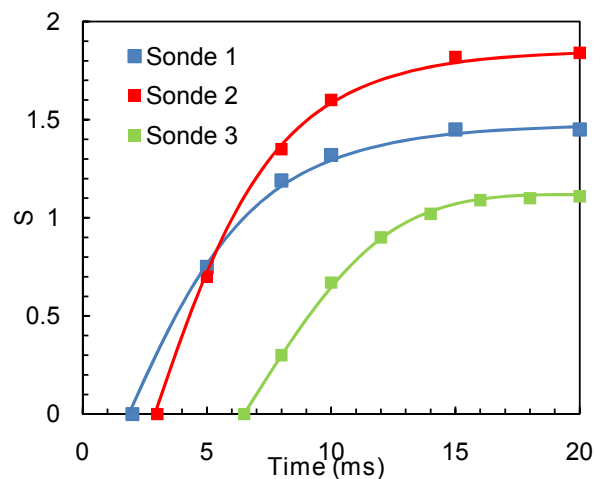


FIGURE 4.26: Nombre de swirl en fonction du temps pour les 3 sondes numériques.

Etude Magnétohydrodynamique en injection vortex

Comme on l'a vu précédemment, la valeur de S correspondant à la vorticité expérimentale dans la tuyère, c'est-à-dire, celle que va subir l'arc, est comprise entre 1 (en sortie de tuyère) et 2 (en entrée de tuyère). L'évolution de l'arc dans ces conditions ($I = 400 \text{ mA}$ et $Q_{air} = 0.32 \text{ g/s}$) est montrée sur la figure 4.27.

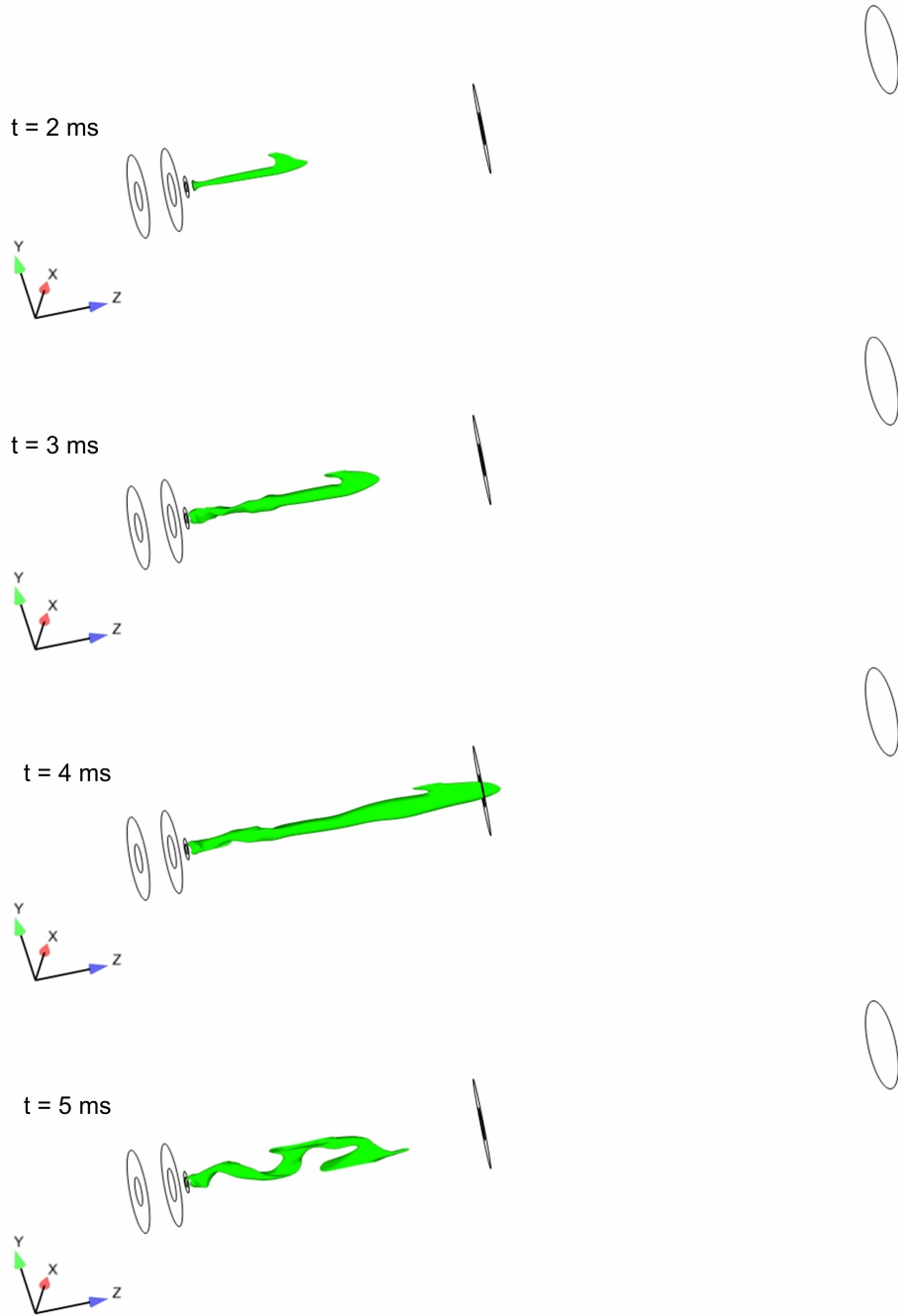


FIGURE 4.27: Evolution de l'arc plasma avec une entrée tangentielle. Iso-température à 3200 K. $Q_{air} = 0,32 \text{ g/s}$. $I = 400 \text{ mA}$.

Lorsque le vortex commence à s'établir dans la torche, la base de la colonne suit le mouvement de l'écoulement et prend une forme hélicoïdale. L'arc devient donc très perturbé mais le modèle arrive à réguler le courant tant que l'arc n'est pas trop étiré (cf. fig. 4.28). Lorsque l'arc atteint le bout de la tuyère, bien que celui-ci augmente sa tension pour se maintenir, la perturbation devient trop grande pour que l'arc puisse se maintenir, et alors il se désamorce (à $t = 4,4$ ms). Néanmoins, il arrive parfois que le pied d'arc se rattache seul à la cathode (e.g. pour $t = 3,3$ ms), mais, dans ces conditions, il finit toujours pas se désamorcer. La vorticité est donc un paramètre prédominant de la stabilité du modèle. On comprend bien ici l'intérêt du « restriking », qui sera présenté dans la section suivante, afin de pouvoir augmenter le swirl tout en forçant l'arc à se rattacher. Dans le but de maintenir l'arc, le pas de temps a été baissé à $1 \mu s$, le débit divisé par 2, et le courant augmenté jusqu'à 1 A. Néanmoins, malgré ces différentes approches, il ne nous a pas été possible de faire converger le modèle dans de telles conditions. Pour surmonter cette difficulté, nous revenons donc en arrière en imposant un profil vortex en entrée qui nous permet de faire varier la vorticité de l'écoulement à des valeurs inférieures de celles observées expérimentalement.

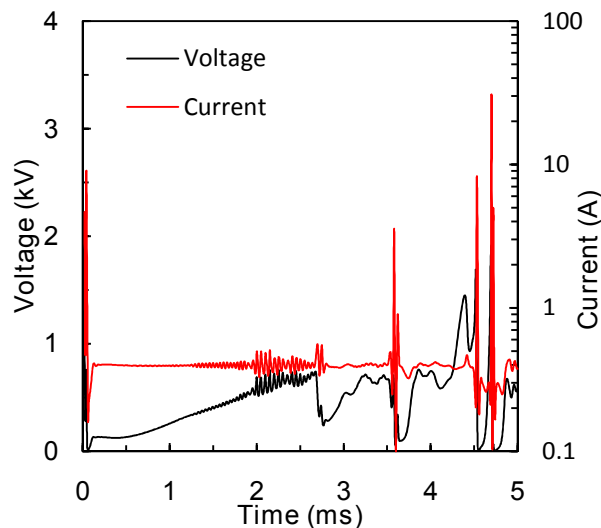


FIGURE 4.28: Evolution de la tension et du courant de l'arc en fonction du temps. Injection vortex. $Q_{air} = 0,32$ g/s. $I = 400$ mA.

4.2.2 Définition d'un profil d'injection vortex en entrée

Face aux difficultés rencontrées pour mettre en œuvre un calcul avec la vorticité réelle, on impose en entrée des conditions aux limites moins brusques pour la vorticité. Un profil vortex est donc imposé en entrée. La géométrie précédente, entraînant une trop forte vorticité de l'écoulement, n'est plus considérée dans cette partie. La géométrie est celle de la première section de ce chapitre.

Description du modèle

Le modèle est le même que dans la première partie du chapitre en injection axiale (hypothèses, système d'équations, géométrie, conditions aux limites) sauf pour les

conditions aux limites pour les 3 composantes de la vitesse en entrée. Le profil vortex est défini, dans le système cartésien, par un profil parabolique de la forme [110] :

$$u = -\gamma * \frac{(\alpha^2 - (r - \beta)^2)}{\beta^2} \times \sin(\theta) \quad (4.15)$$

$$v = \gamma * \frac{(\alpha^2 - (r - \beta)^2)}{\beta^2} \times \cos(\theta) \quad (4.16)$$

$$w = \sqrt{\|\vec{V}\|^2 - u^2 - v^2} \quad (4.17)$$

avec r la distance par rapport à l'origine du point considéré, θ l'angle qui permet de repérer le point considéré, γ un coefficient multiplicateur permettant de faire varier la vorticité de l'écoulement, et :

$$\alpha = \frac{R_a - R_c}{2} \quad (4.18)$$

$$\beta = \frac{R_a + R_c}{2} \quad (4.19)$$

avec R_a et R_c les rayons de l'anode et de la cathode, respectivement.

Dans un premier temps, on fixe des conditions d'entrée moins brusques que dans le précédent c'est-à-dire $S = 0,4$. Pour cette valeur de S , les vecteurs vitesse sont tracés en entrée sur la figure 4.29. Comme précédemment, une rampe de montée en vitesse est fixée pour l'injection d'air.

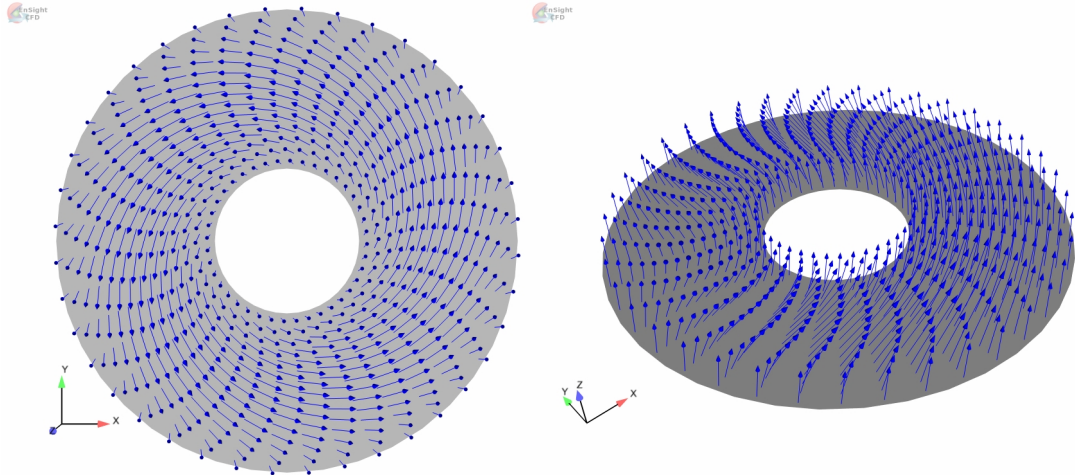


FIGURE 4.29: Vecteurs vitesse en entrée dans le cas de l'injection d'un profil vortex d'air. $S = 0,4$. $Q_{air} = 0,32$ g/s.

Le pas de temps est maintenu à $10 \mu s$. A titre d'exemple, pour le calcul de 3000 pas de temps avec un maillage 339 000 cellules, correspondant à un temps numérique de 30 ms, ce cas emploie 8 processeurs (Intel Xeon 5355) cadencés à 2,66 GHz pendant 44 h.

Influence de l'injection vortex sur l'arc

Afin de comparer avec les résultats numériques du modèle précédent en injection axiale, les calculs ont été réalisés avec un courant de 400 mA et un débit d'air de 0,32 g/s.

La figure 4.30 montre l'évolution de l'arc en fonction du temps. On constate que l'arc s'enroule sur lui-même, lui donnant une forme hélicoïdale. Ce phénomène n'avait pas été observé lors des précédentes études expérimentales. En effet, il n'est pas possible de visualiser l'arc plasma à l'intérieur de la tuyère qui est une électrode métallique. Les photographies prises généralement de profil, comme sur la fig. 4.7, n'avaient pas permis de mettre en évidence ce phénomène.

De précédentes expériences avaient menées à sectionner la cathode et déporter l'accroche du pied d'arc (cf. fig. 4.31) afin de réaliser des mesures de spectroscopie d'émission sur la colonne d'arc. La torche utilisée était identique à celle étudiée, mais le gaz plasmagène était l'azote. Les clichés pris n'avaient pas non plus mis en évidence ce phénomène, les temps d'exposition étant certainement trop longs.

La fig. 4.32 montre deux clichés pris avec une caméra rapide à 1200 Hz afin d'appréhender ce phénomène hydrodynamique d'enroulement de l'arc, en se plaçant cette fois, en face de la sortie de la tuyère, avec un léger biais pour ne pas être gêné par le dard plasma. Les conditions de courant et de débit sont identiques entre le modèle et la figure. Seule la vorticité expérimentale est plus élevée que la vorticité appliquée au modèle numérique. On peut effectivement apercevoir sur la figure 4.32 un enroulement de l'arc visible en sortie de tuyère, qui confirme la véracité de ce phénomène, bien reproduit par le modèle.

On constate aussi sur la fig. 4.30 que le pied d'arc évolue dans le même plan que le plan d'amorçage de l'arc. Une fois accroché en bout de tuyère, il reste aussi toujours dans le même plan, comme dans le cas de l'injection axiale. Les observations expérimentales nous indiquent que le pied d'arc tourne en bout de tuyère. En conséquence, soit la vorticité, donc les forces hydrodynamiques, est insuffisante pour faire tourner le pied d'arc, soit des effets numériques intrinsèques au modèle ne permettent pas de reproduire le mouvement de rotation du pied d'arc observé expérimentalement. De plus, l'arc est plus enroulé en début de tuyère qu'à la fin. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (§4.2.1), la vorticité est plus importante en début de tuyère. A cet effet, il doit probablement s'ajouter un effet thermique de dilatation du gaz environnant le plasma qui entraine une baisse de la vorticité.

La fig. 4.33 montre l'évolution de la tension en fonction du temps. La tension moyenne est désormais plus basse que dans le modèle à injection axiale : 2,17 kV contre 2,7 kV. Expérimentalement, une tension de 1,9 kV est mesurée. L'injection vortex permet donc de se rapprocher fortement des résultats numériques. Néanmoins, la nombre de Swirl appliquée au modèle est diff  rent du nombre de Swirl expérimental ($S > 1$). L'hypothèse de l'ETL ne semble donc pas être le seul phénomène entrainant une surestimation de la tension, l'injection et l'écoulement induit semblent également en avoir une part non-négligeable.

Pour $t < 5$ ms, on observe les mêmes instabilités qu'en injection axiale mais une instabilité supplémentaire est observée à 5 ms. La mise en place de l'écoulement hydrodynamique est plus longue dans le cas de l'injection vortex, et l'enroulement de l'arc provoque cette instabilité additionnelle. Une fois le pied d'arc accroché en bout

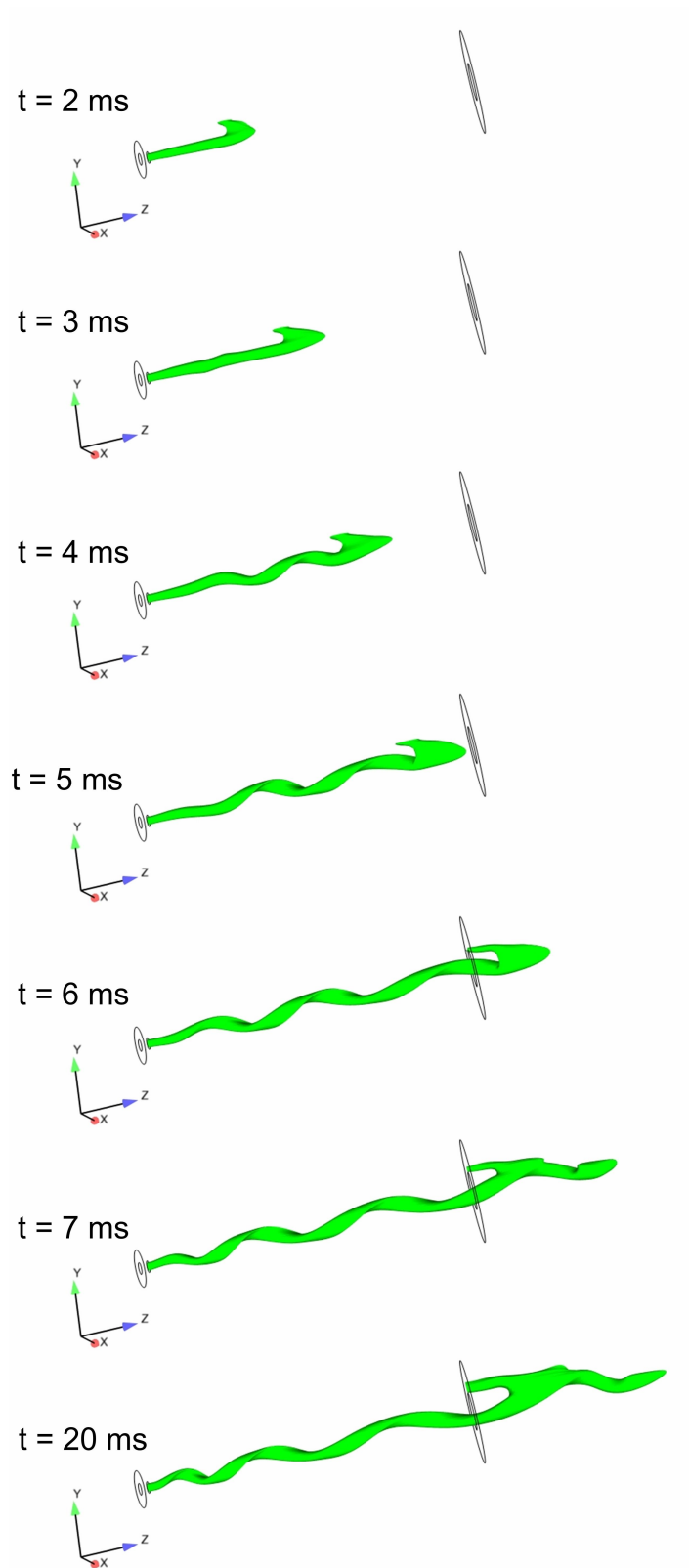


FIGURE 4.30: Evolution de l'arc plasma avec un profil d'injection vortex en entrée. Iso-température 3200 K. $S = 0,4$. $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g/s.



FIGURE 4.31: Photographie d'une torche plasma à tuyère sectionnée fonctionnant à l'azote.

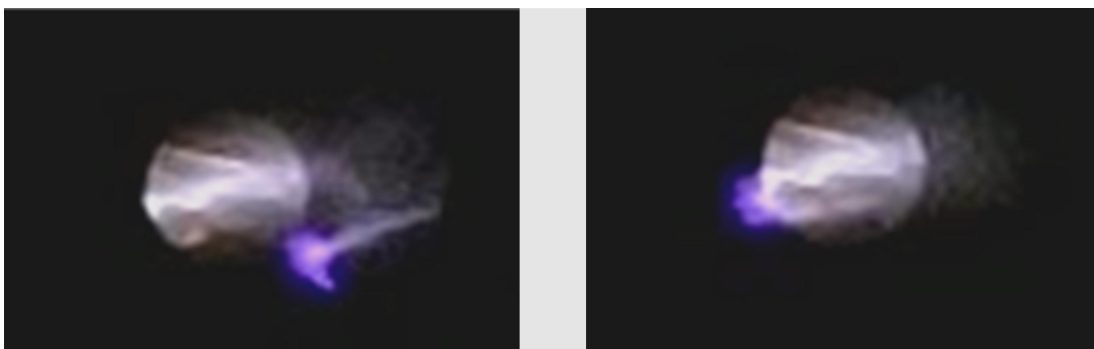


FIGURE 4.32: Deux photographies du plasma d'air en sortie de tuyère prises par caméra rapide. $I = 400 \text{ mA}$. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$.

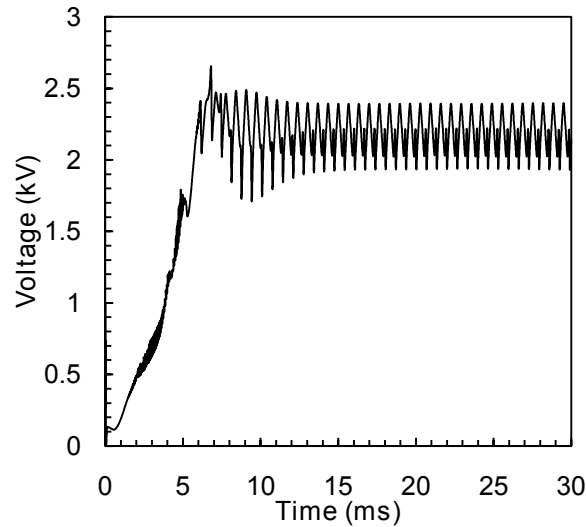


FIGURE 4.33: Oscillogramme numérique associé à l'injection d'un profil vortex en entrée. $I = 400 \text{ mA}$. $Q_{air} = 0.32 \text{ g/s}$. $S = 0,4$.

de tuyère, l'amplitude des instabilités diminue et se stabilise après 12 ms.

Pour $t > 12 \text{ ms}$, la fig. 4.34 montre les fréquences caractéristiques de ce signal numérique. On observe 3 fréquences principales : 1562, 3027 et 4590 Hz. Ici, la fréquence d'oscillation n'est plus due à un mouvement de va-et-vient du dard plasma mais à une fréquence hydrodynamique caractéristique de l'enroulement de l'arc. En effet, la colonne d'arc s'enroule sur elle-même toutes les 0,66 ms environ, période correspondant à l'inverse de la fréquence caractéristique observée, et à ces harmoniques. On constate aussi que le signal est beaucoup moins bruité que dans le cas de l'injection axiale. Néanmoins, sur la vidéo prise par caméra rapide, le pied d'arc tourne mais la colonne semble immobile. La fréquence de la caméra rapide (1200 Hz) ne permet pas de capter cette fréquence de rotation supérieure à 1500 Hz. On peut néanmoins établir la fréquence de rotation du pied d'arc cathodique en sortie de tuyère à environ 32 Hz. Cette fréquence est donc très éloignée de la fréquence caractéristique de rotation de l'arc sur lui-même. Les deux phénomènes semblent donc découplés. La vitesse de déplacement du pied d'arc autour de la tuyère peut être estimée à 0,92 m/s.

Les principales caractéristiques intrinsèques du plasma obtenues avec le modèle à injection axiale sont toujours valides dans le cas de l'injection vortex. En effet, la température du cœur du plasma est toujours d'environ 5500 K. Le plasma n'ayant plus de symétrie de révolution, il devient difficile de présenter des profils de température et de vitesse car ceux-ci seront très dépendants de l'endroit et du moment auxquels ce profil est tracé.

Pour ce cas, la vitesse du pied d'arc dans la tuyère est d'environ 15,5 m/s. Etant donné que ce pied d'arc se déplace de façon linéaire comme dans le cas précédent, le débit et le courant étant identiques, sa vitesse de déplacement est équivalente.

L'effet de pointe en bordure de tuyère entraîne un champ magnétique de 0,9 mT, légèrement plus élevé que dans le cas précédent (0,5 mT) mais l'ordre de grandeur reste identique. Une légère différence est également observée autour du cœur de l'arc avec un champ magnétique de 0,22 mT contre 0,1 mT précédemment. En effet, dans

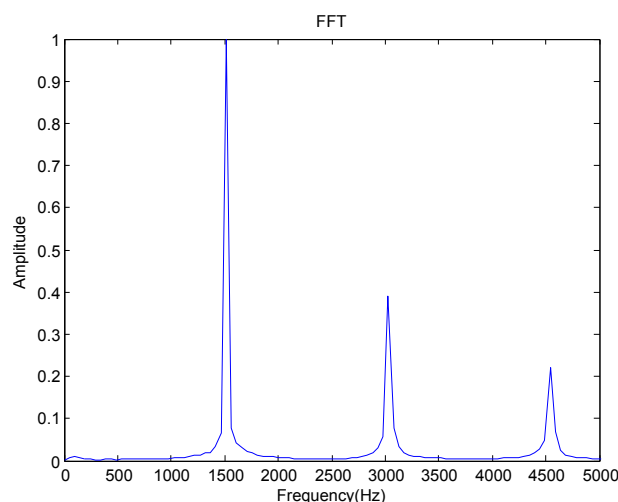


FIGURE 4.34: Transformée de Fourier rapide normalisée de l'oscillogramme numérique après 12 ms. $S = 0,4$.

le cadre de l'injection vortex, la courbure des lignes de courants provoque le long de l'arc un champ magnétique induit plus élevé. De plus, le confinement de l'arc doit être légèrement supérieur en injection vortex et provoque une augmentation de \vec{J} et donc de \vec{B} . Les forces de Lorentz sont donc également légèrement supérieures (jusqu'à 260 N/m³ contre 120 précédemment).

Influence du courant

Lorsque ce n'est pas précisé par ailleurs, le courant est égal à 400 mA, le débit à 0,32 g/s et S à 0,4.

Comme dans le cas de l'injection axiale, la fig. 4.35 montre que l'augmentation du courant mène à une diminution de la tension. En effet, l'injection vortex ne peut modifier cette caractéristique intrinsèque des arcs de faible courant. On remarque sur la fig. 4.36 que l'écart de chute de potentiel se réduit en augmentant le courant car les effets hors-équilibre augmentent, mais aussi qu'à 0,5 A, les courbes se croisent, et le modèle sous-estime donc la tension.

On observe également que les instabilités décroissent avec le courant entre 0,3 et 0,5 A. Pour 0,6 A, on observe une augmentation de l'amplitude des instabilités mais avec une modification de la forme du signal. Cela se traduit par une modification de la transformée de Fourier par rapport aux autres valeurs de courant, qui montre une FFT plus nette comportant une seule fréquence propre et une harmonique (cf. fig. 4.37).

L'augmentation du courant affecte très peu la fréquence de rotation de l'arc sur lui-même. Un décalage de seulement 100 Hz est observé entre le cas à 300 mA et à 600 mA.

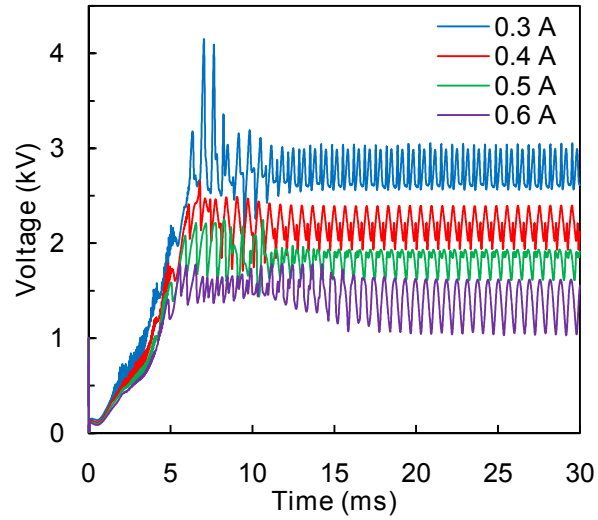


FIGURE 4.35: Influence du courant sur les oscillogrammes numériques en injection vortex. $Q_{air} = 0,32 \text{ g/s}$. $S = 0,4$.

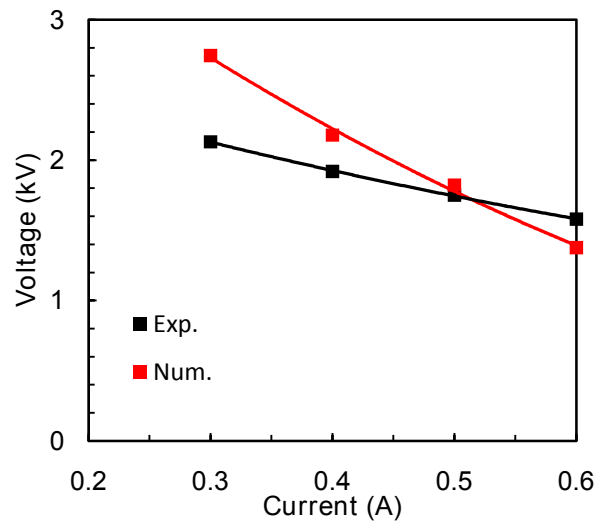


FIGURE 4.36: Comparaison entre les tensions expérimentales et numériques. $Q_{air} = 0,32 \text{ g/s}$. $S = 0,4$.

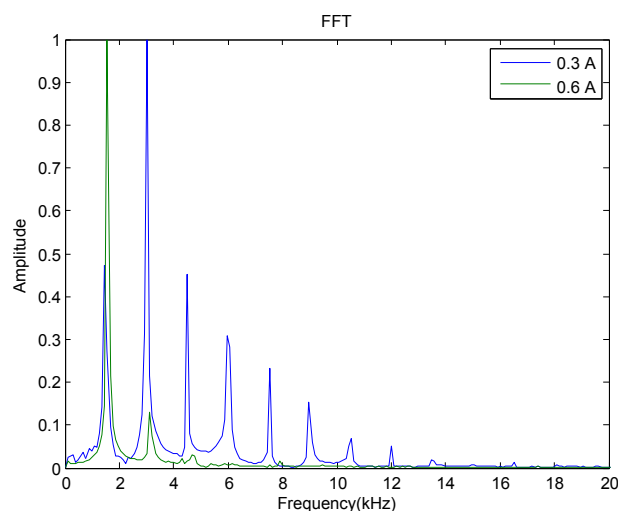


FIGURE 4.37: Influence du courant sur les fréquences caractéristiques pour deux cas en injection vortex. $Q_{air} = 0,32$ g/s. $S = 0,4$.

Influence du débit

L'influence du débit, montrée sur la fig. 4.38, nous indique comme précédemment, que l'augmentation du débit entraîne une augmentation de la tension moyenne et des instabilités. Pour un débit de 0.16 g/s, l'arc est très stable car cette faible valeur de débit n'entraîne pas de forme hélicoïdale de la colonne plasma (cf. fig. 4.39). En revanche, pour un débit d'air de 0,5 g/s, le dard plasma et la colonne plasma sont très déformés et entraînent, comme en injection axiale pour ce débit, de fortes instabilités. Néanmoins, pour ce débit de 0,5 g/s, on observe une rotation du pied d'arc en bout de tuyère. Ce phénomène confirme l'hypothèse que, dans les cas précédents, l'intensité du swirl était trop faible pour entraîner le pied d'arc, et dément l'hypothèse d'un effet numérique propre au modèle.

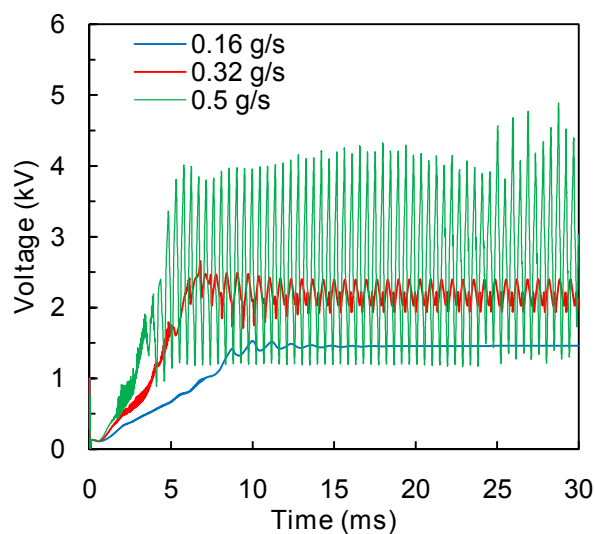


FIGURE 4.38: Influence du débit sur les oscillogrammes numériques. $I = 400$ mA. $S = 0,4$.

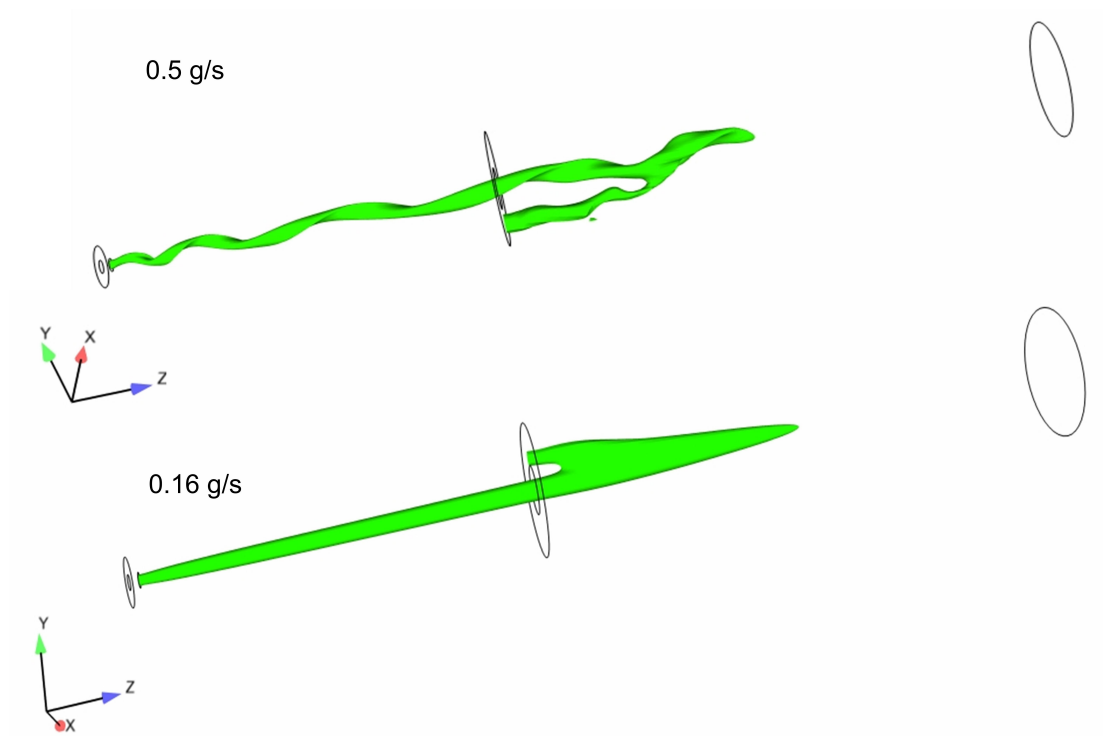


FIGURE 4.39: Iso-température (3200 K) montrant l'influence du débit sur la forme de l'arc. $I = 400 \text{ mA}$. $S = 0,4$.

Les FFT, présentes sur la fig. 4.40, montrent que l'augmentation du débit provoque, quant-à-lui, un fort décalage de la fréquence d'enroulement de l'arc vers les fréquences plus élevées. A plus fort débit, l'arc tourne donc plus rapidement sur lui-même. A faible débit, cette fréquence est proche de 0.

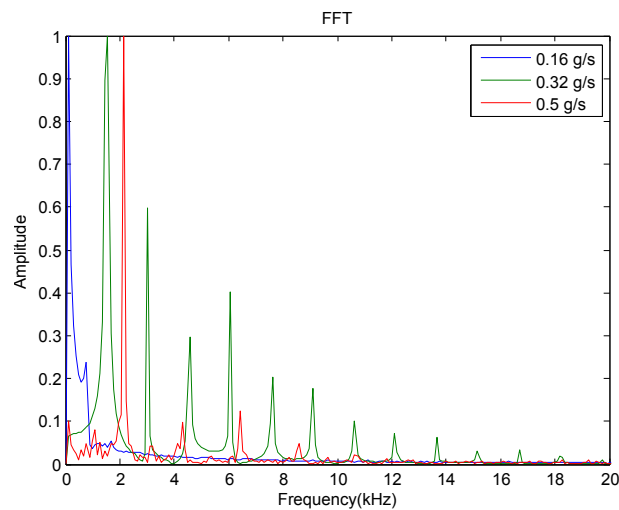


FIGURE 4.40: Transformées de Fourier rapide pour 3 débits d'entrée différents en injection vortex. $I = 400 \text{ mA}$. $S = 0,4$.

Influence de la vorticité

La vorticité de l'écoulement expérimental est supérieure à 1. Nous avons vu, en modélisant la zone d'entrée de la torche, que le calcul qui est mis en œuvre ne permet pas à l'arc de se maintenir dans ces conditions. Le but de cette étude est donc de définir la vorticité maximale à partir de laquelle l'arc ne peut plus s'auto-entretenir.

Tout d'abord, on peut observer sur la figure 4.41 que l'augmentation de la vorticité entraine une baisse de la tension moyenne, et va donc dans le sens du rapprochement avec les mesures expérimentales. L'augmentation de la vorticité entraine une augmentation des instabilités, jusqu'à une certaine valeur pour laquelle le signal de tension change de forme ($S = 0,4$ dans ce cas). Ce résultat est similaire à celui observé concernant l'influence du courant.

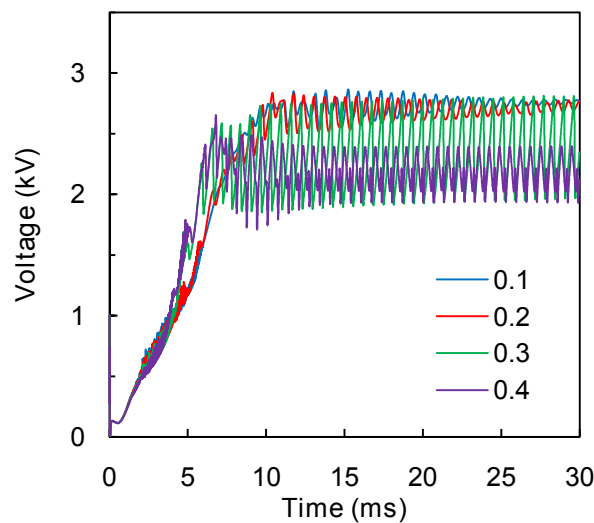


FIGURE 4.41: Influence de la vorticité sur les oscillogrammes numériques. $I = 400 \text{ mA}$. $Q_{air} = 0,32 \text{ g/s}$.

Pour $S \leq 0,2$, on n'observe pas de forme hélicoïdale de l'arc. Les fréquences observées sur la fig. 4.42 proviennent donc du mouvement de va-et-vient du dard plasma. Pour $0,3 \leq S \leq 0,4$, les fréquences observées correspondent à l'enroulement de la colonne plasma sur elle-même. Pour $S \geq 0,5$, les effets hydrodynamiques deviennent trop importants et désamorce l'arc qui ne peut se rattacher. Un signal très bruit  et de forts pics de tension apparaissent.

Le modèle qui est développé dans la partie suivante doit permettre de passer la limite de vorticité de 0,5 observée avec le modèle précédent, afin de se rapprocher de la vorticité expérimentale ($S \approx 1,5$), en forçant l'arc à se rattacher à un endroit déterminé par une condition de champ électrique. En effet, l'arc ne peut pas se rattacher de lui-même lorsque le pied d'arc s'est détaché de la cathode. Ce phénomène est le même que celui qui nous oblige à amorcer le plasma par un canal chaud au premier pas de temps. Pour éviter ce r attachement for , il faudrait décrire avec précision les mécanismes d'amorçage complexes dans les zones proches des électrodes [102] : création d'électrons primaires par émission thermo-électronique ou photo-électronique, zone de charge d'espace, couche limite cathodique, effet d'avalanche, émission d'électrons secondaires, effet du rayonnement UV...

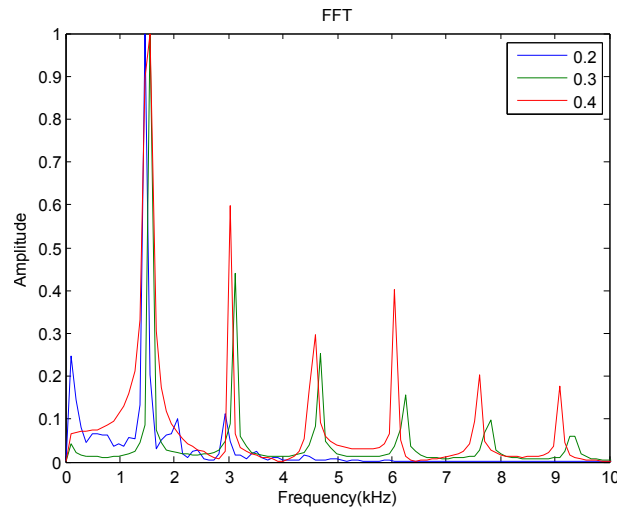


FIGURE 4.42: Influence de la vorticité sur les fréquences caractéristiques de la tension $I = 400$ mA. $Q_{air} = 0,32$ g/s.

4.3 Reclaquage de l'arc à la cathode

Le phénomène « glidarc » est caractérisé par le reclaquage de l'arc (appelé aussi *re-striking* en anglais). Ce phénomène correspond souvent, mais pas toujours, à un raccourcissement de l'arc, ou encore à une distance entre l'anode et le pied d'arc cathodique plus courte qui est plus favorable thermodynamiquement. Il apparaît lorsque la tension de l'arc atteint une valeur limite définie par les caractéristiques intrinsèques de l'arc, de l'écoulement, de la géométrie ou encore de la source électrique. Physiquement, nous supposons que ce phénomène correspond à un phénomène de type court-circuit. C'est l'existence d'un champ électrique élevé dans la région située entre l'arc et l'électrode (cathode) qui va favoriser le passage du courant dans cette zone. Le positionnement de ce court-circuit est déterminé en comparant le champ électrique local au champ électrique de claquage.

4.3.1 Description du modèle

La mise en œuvre du calcul est basé sur les travaux de C. Baudry [109, 110] et C. Chazelas [102, 119]. Ce modèle, qui est présent dans le module arc électrique de *Code_Saturne*[®], a été adapté à notre cas d'étude.

Dans le modèle, le reclaquage intervient lorsque le champ électrique atteint, en une cellule du maillage de calcul à l'intérieur de la tuyère, une valeur seuil nommée E_b (cf. fig. 4.43). Si plusieurs cellules sont détectées, on conserve la cellule où le champ électrique est maximal. En effet, on considère que, physiquement, le court-circuit a davantage de probabilité d'apparaître à cet endroit. On modifie alors les conditions aux limites sur la cathode pour permettre à l'arc de s'accrocher uniquement sur une petite zone limitée sur la cathode la plus proche du champ électrique maximal. Pour cela, lorsque l'on calcule une valeur de champ électrique supérieur à E_b , on modifie les conditions aux limites pour le potentiel électrique : pendant 30 itérations de calcul, la zone sur laquelle on fixe l'iso-potentiel électrique à la cathode est réduite. On passe d'une iso-potentielle sur toute la surface cathodique à une iso-potentielle im-

4.3 Reclaquage de l'arc à la cathode

posée seulement sur une pastille de 1,6 mm de diamètre. Une condition de flux nul est imposée sur le reste de la cathode. Le passage du courant ne pourra donc s'effectuer qu'entre l'anode et cette zone limitée sur la cathode. Pour faciliter la mise en œuvre et assurer la conservation et la continuité du courant, nous imposons, comme à l'amorçage un canal chaud entre l'anode et la cathode, ce qui permet d'imposer une conductivité électrique non négligeable dans cette zone qui était non-conductrice au pas de temps précédent. On interdit à l'arc de s'accrocher dans une zone de 2 mm en aval de l'anode, où se situe le plan de recalage du courant, et dans une zone de 1 mm avant la sortie de la tuyère pour éviter que la canal chaud ne sorte de la tuyère.

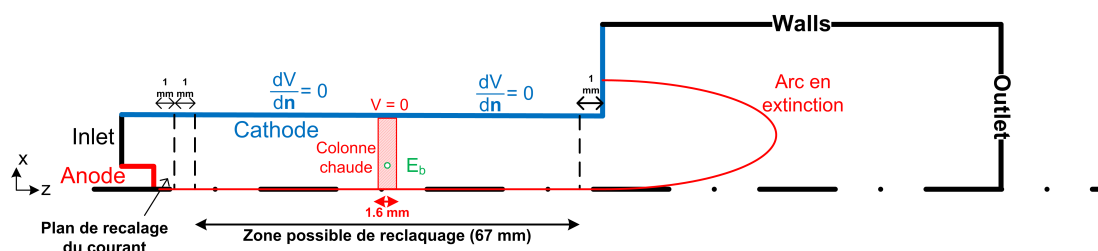


FIGURE 4.43: Schéma descriptif de la localisation du nouveau point d'accroche du pied d'arc.

Cette partie a fait l'objet de la soumission d'un article dans la revue à comité de lecture : Journal of Physics D : Applied Physics [198]. Cet article porte le titre : *3D MHD modelling of low current - high voltage DC plasma torch under restriking mode*. L'article est fourni dans son intégralité en annexe C.

4.3.2 Results and discussion

For this study, we have focused on the comparison with experimental data. The main parameters used to compare the model and the experiments are the mean voltage and the glidar appearance frequency. Moreover, experimental photographs allow comparing the plasma plume length.

The study has been realized in a typical range of mass flow rate and current allowing the appearance of the glidar behaviour of the arc. This range is showed on figure 4.44. The quasi-continuous regime is similar to the takeover mode of high current torch defined by a quasi-periodic fluctuation of the voltage drop and the movement of the arc root. The glidar regime, appearing with low current plasma torches, has a similar behaviour of the restriking mode of high current plasma torches which is characterized by high voltage drop amplitude, voltage fluctuations and an unstable arc motion [96]. The arc initiates at the shortest interelectrode distance where the electric field is the highest. Then, the arc root slides on the cathode, blown by the inlet flow until it reached a certain length and extinguishes. The extinction of the arc is followed by a short circuit upstream where the arc attachment is more favourable. The filamentary domain corresponds to a streamer-like discharge staying close to the anode and defined by high frequency (> 2 kHz) [178].

In the parametric study, the current has been varied from 100 to 300 mA and the mass flow rate from 0.16 to 0.5 gs^{-1} . If not otherwise specified, the reference case is used : $I = 250$ mA, $Q_{air} = 0.32$ gs^{-1} , $E_b = 3$ $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, $S = 0.4$.

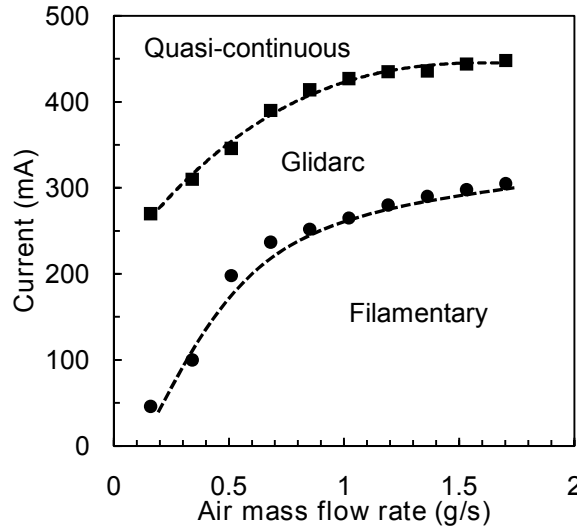


FIGURE 4.44: Arc transitions and range of study based on experimental data. (■) Quasi-continuous - glidarc transition. (●) Glidarc - filamentary transition.

Determination of E_b value

The Paschen' law in air at atmospheric pressure and room temperature estimates the order of magnitude of E_b at $3.6 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ [199]. At 600 K, we can estimate the breakdown voltage to $2.5 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. The Paschen' law is determined for a static system, without flow, in a plate-plate configuration in a dry air. In a real case, the breakdown voltage can vary significantly with the flow rate, the geometry, the humidity and the electrodes. In order to determine the most appropriate E_b parameter, an investigation has been realized on this parameter and then compared to the experimental data. For $I = 250 \text{ mA}$ and $Q_{air} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$, the experimental mean voltage is 1550 V and the glidarc frequency 156 Hz. We can observe on figure 4.45 and figure 4.46 that an E_b value of $3 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ is the most appropriate for our study with a mean voltage drop of 1600 V and a glidarc frequency of 202 Hz. This value of E_b will be used in the rest of the study. The value of E_b can probably be dependent of the mesh quality and will be investigated in a further study. At this stage of development, we cannot match the exact glidarc frequency. This is probably a consequence of the non-equilibrium effects and the absence of anodic and cathodic sheaths.

We can observe on both figures that the higher the E_b , the higher the mean voltage, but the glidarc frequency passes through a minimum value at $E_b = 3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Indeed, below $3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, the higher E_b , the lower the glidarc frequency, because the arc needs more time to reach the critical electric field value. Above $3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, another phenomenon appears. The new arc root attachment is more downstream as shown on figure 4.47. The breakdown no longer appears close to the tip electrode but in the middle of the nozzle. As a result, the voltage drop is lower, the new breakdown appears sooner, and the mean voltage drop is higher. This highlights the fact that the arc attachment is not necessarily appearing at the shortest interelectrode distance but can depend on the arc shape or charge accumulation, for example.

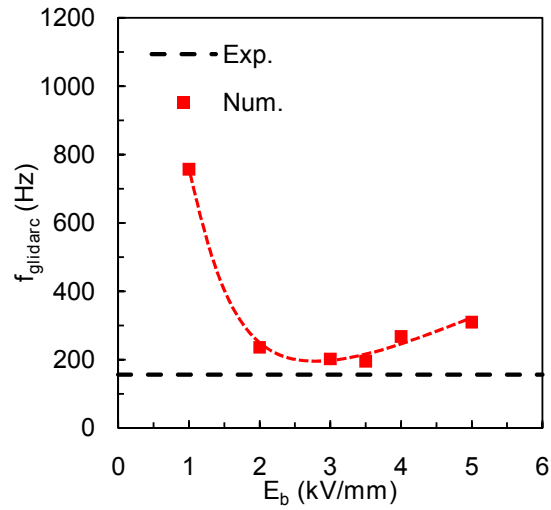


FIGURE 4.45: Influence of E_b on glidarc frequency. $I = 250$ mA. $Q_{air} = 0.32$ g.s⁻¹.

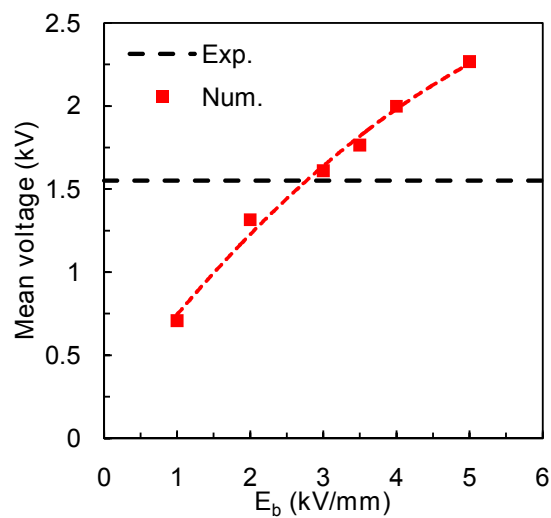


FIGURE 4.46: Influence of E_b on mean voltage drop.

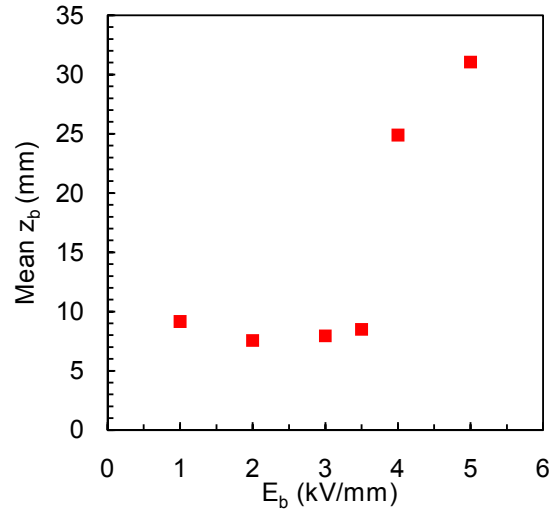


FIGURE 4.47: Mean axial position of the new arc root in function of E_b .

Results for the reference case : $I = 250$ mA, $Q_{air} = 0.32$ gs $^{-1}$, $E_b = 3$ kV.mm $^{-1}$

This section shows results for a typical operating point and the comparison with quantitative and qualitative experimental results. This section points also out the main differences between the vortex and axial injection developed in a previous model [182].

Figure 4.48 shows the experimental and numerical oscillograms for the reference case. We can notice that the numerical glidarc frequency is a little higher than in the experimental case, as seen in the previous section. The voltage shapes are similar for the experimental and numerical data with instabilities during the stretching of the arc and a very sharp voltage drop when the arc breaks.

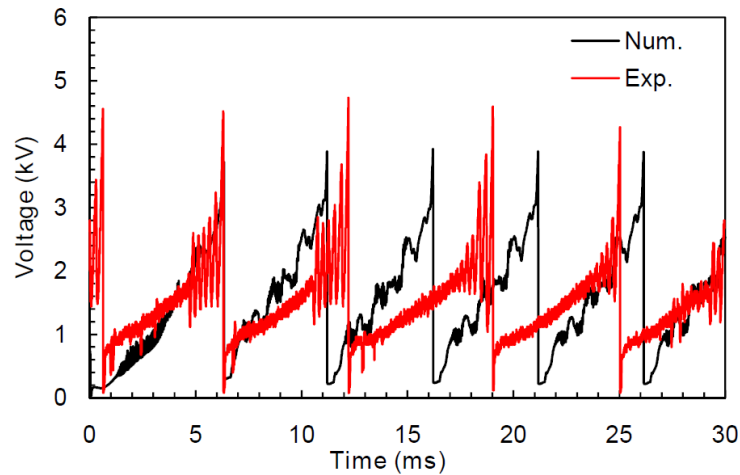


FIGURE 4.48: Experimental and numerical voltage vs. time. $I = 0.25$ A. $Q_{air} = 0.32$ gs $^{-1}$.

Figure 4.49 shows a photograph taken with a fast video camera and figure 4.50 shows the arc shape for an iso-temperature of 3000 K. Before breaking up, the plasma arc is attached to the cathode tip and the plasma plume length measures few centi-

4.3 Reclaquage de l'arc à la cathode

metres. The model shows good consistency with the experimental data. We can also notice that the arc column has a helical shape in the nozzle. This phenomenon has been confirmed by fast camera video (cf. figure 4.49, right side). In the nozzle, the magnetic field is very low (< 1 mT) and does not constrict enough the arc column as in the high current DC plasma torch which are usually very stable. Thus, the arc column follows the vortex flow shape in the nozzle and leads to the helical shape. The rotating frequency of the arc column, based on the fast Fourier transform (FFT) of the oscillogram, is 1.5 kHz.

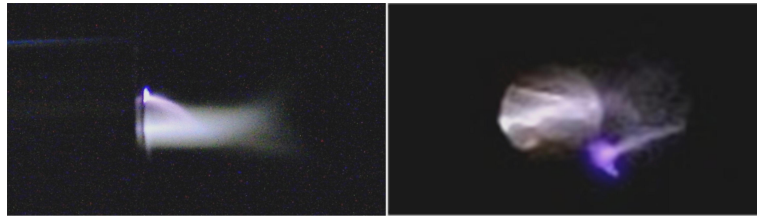


FIGURE 4.49: Fast camera photograph of the plasma arc at the tip of the nozzle. Left : side view. Right : Front view. $I = 0.25$ A. $Q_{air} = 0.32$ gs^{-1} .

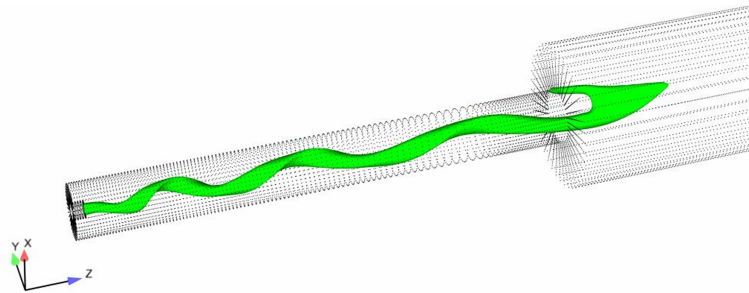


FIGURE 4.50: Iso-temperature (3000 K) just before breakdown. $t = 16$ ms. $I = 0.25$ A. $Q_{air} = 0.32$ gs^{-1} .

We do not observe the rotation of the arc root at the cathode tip as it is the case experimentally. After the new arc root appears, the arc root slides along the cathode (the axial position being highly correlated with the voltage) in the same radial plane. This is probably due to the lower swirl intensity applied at the inlet of the numerical model (around 1.5 experimentally), because above 0.5, the model convergence cannot be sustained.

The electric field distribution is shown on figure 4.51 before the arc breakdown. One observes that the electric field is higher than 3 $kV.mm^{-1}$ before breakdown close to the anode where the tip effect is the highest. However, the arc is not allowed to break at this location to not influence the z-normal plane where the current is calculated ($z = 2$ mm). After the breakdown occurring, we observe on figure 4.52 the 6000 K hot channel which connects the fringes of the arc column to the cathode. The previous arc is extinguished quickly.

The additional energy imposed by the hot channel can be estimated to only 0.4 % on one period of the total energy dissipated by the plasma. Therefore, this low amount of energy does not disturb significantly the hydrodynamic of the arc.

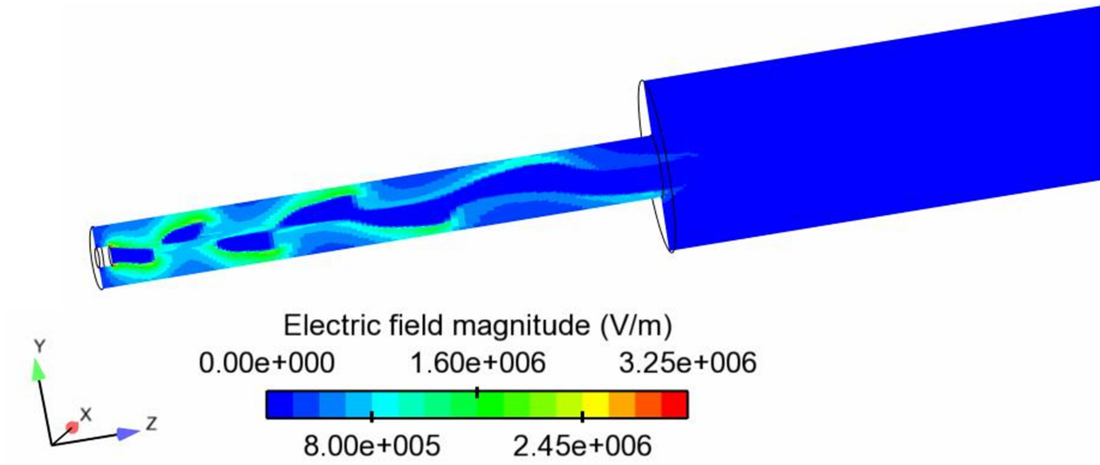


FIGURE 4.51: Electric field distribution before breakdown in a radial cross section.

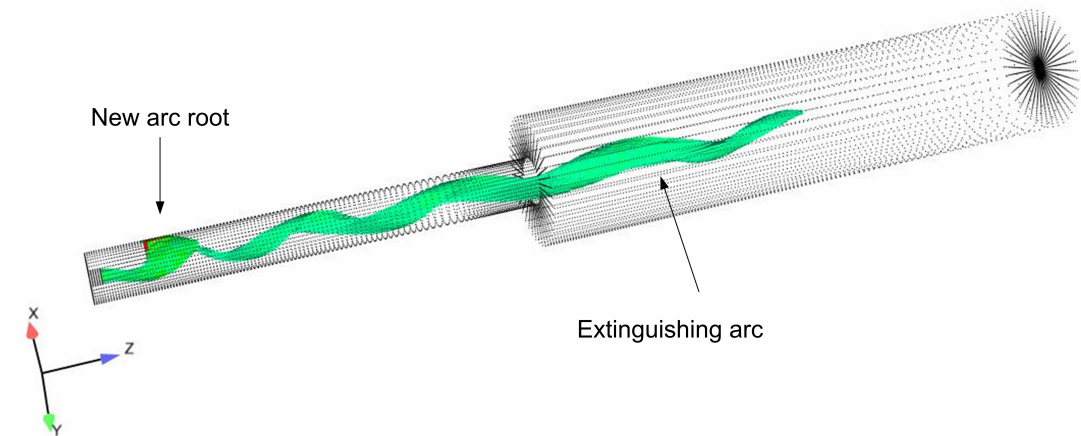


FIGURE 4.52: Iso-volume (2000 to 6000 K) colored by temperature showing a new arc attachment just after the 30 time steps where the hot channel is imposed.

Influence of the current

The influence of the low current applied is shown on figure 4.53 and figure 4.54 in terms of glidarc frequency and mean voltage drop. Concerning the glidarc frequency, the results are very close from experimental data and the trends are similar under 250 mA. For 300 mA, the point does not follow the experimental trend. For this specific point, the mean axial position of breakdown is higher than the other cases (13 mm). We can observe experimentally that the higher the current, the lower the glidarc frequency. For $I = 300$ mA, the experimental glidarc frequency is very low because we are close to the glidarc - quasi-continuous transition.

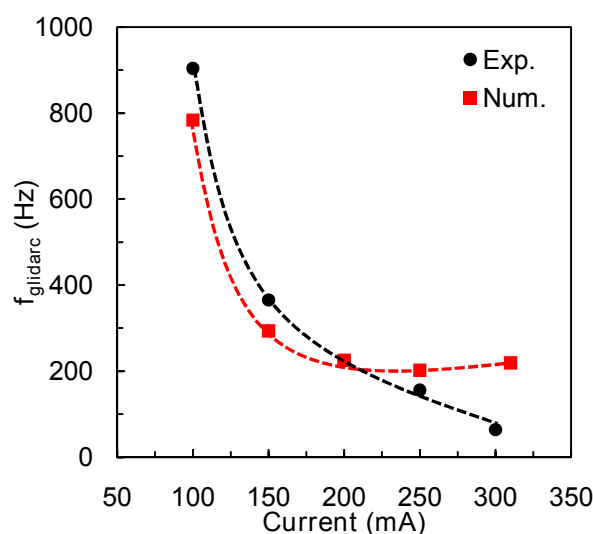


FIGURE 4.53: Influence of the electrical current on the glidarc frequency. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$.

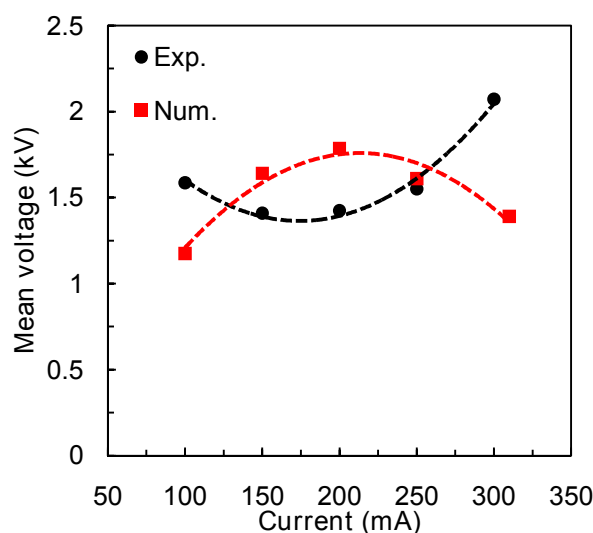


FIGURE 4.54: Influence of the current on the mean voltage drop. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$.

On figure 4.54, even if the model shows a fair estimation of the mean voltage drop between 150 and 250 mA, the trends are inverted and the model does not offer a good

prediction. One of the possible explanations is : experimentally, for $I = 100$ mA, we are very close to transition to the filamentary regime which has a higher mean voltage and explains the higher value. For $I > 250$ mA, the glidarc frequency discrepancy between experimental and numerical results becomes high (about 4). The numerical glidarc frequency, being higher, leads to a lower mean voltage as seen before. On the other hand, the low experimental glidarc frequency leads to longer arc column and therefore to a higher voltage before breaking down.

On figure 4.55, the experimental photographs show that under 200 mA, the arc plume stays in the nozzle. For $I = 200$ mA, the arc plume goes out slightly like in the model and over 200 mA, the arc plume is around 20 mm long. The model estimates pretty well the arc length. For $I = 300$ mA, we observe experimentally that there is a unique arc root but several streamer-like arcs connecting the arc root to the arc column, which cannot be observed in the model.

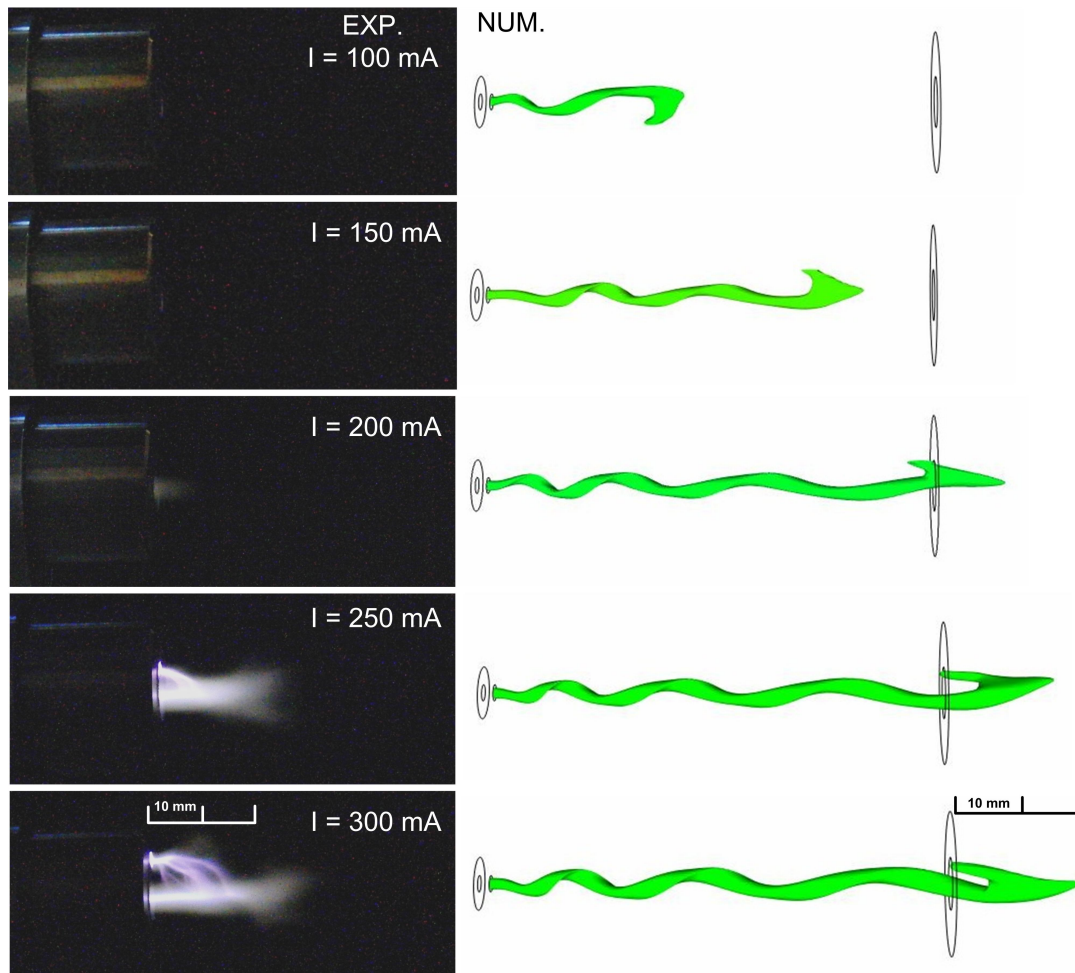


FIGURE 4.55: Photographs of the plasma plume at the nozzle tip (left) and corresponding numerical plasma length (right) at the time step before breakdown in function of current.

Influence of the mass flow rate

Figure 4.56 shows fair trend correlation of the glidarc frequency for a mass flow rate between 0.29 and 0.4 gs^{-1} . Under 0.29 gs^{-1} , the arc no longer breaks because the E_b parameter is probably overestimated on this range. Over 0.29 gs^{-1} , the arc breaks close to the anode and the higher the air mass flow rate, the higher the glidarc frequency. The flow stretches the arc quicker, and the critical is reached sooner leading to the increase of the frequency. Over 0.4 gs^{-1} , the experimental data tends to the filamentary regime defined by other frequencies. However, on figure 4.57, we can observe that the model matches well the mean voltage drop in the whole range.

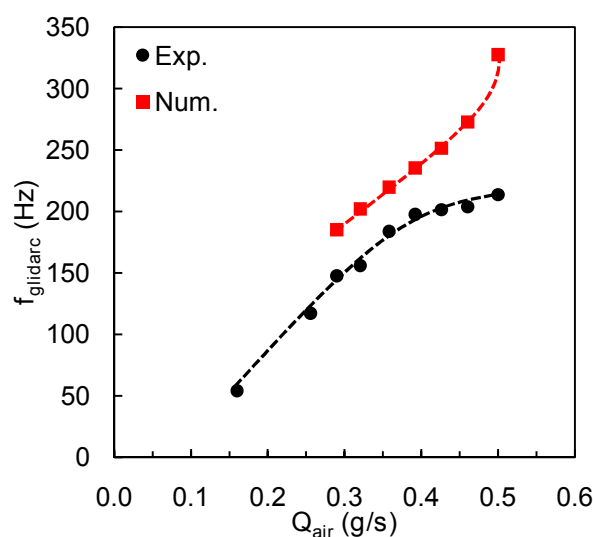


FIGURE 4.56: Influence of the air mass flow rate on the glidarc frequency. $I = 250$ mA.

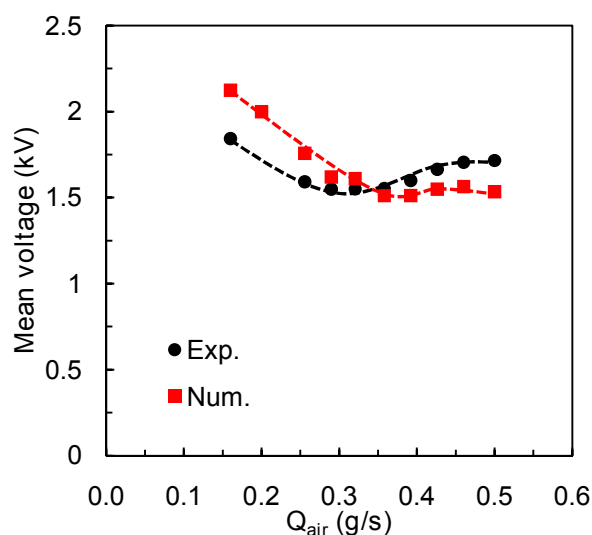


FIGURE 4.57: Influence of the air mass flow rate on the mean voltage drop. $I = 250$ mA.

Looking at the mean voltage trend vs. mass flow rate, we can infer that the plasma plume length decreases with the mass flow rate. This is confirmed by experimental

photographs shown on figure 4.58. This phenomenon is well-known and is due to the Reynolds number which increases with the flow velocity. The laminar plasma discharges are usually longer than turbulent ones. We also observe that for low mass flow rates, the plasma column is very stable does not have a helical shape.

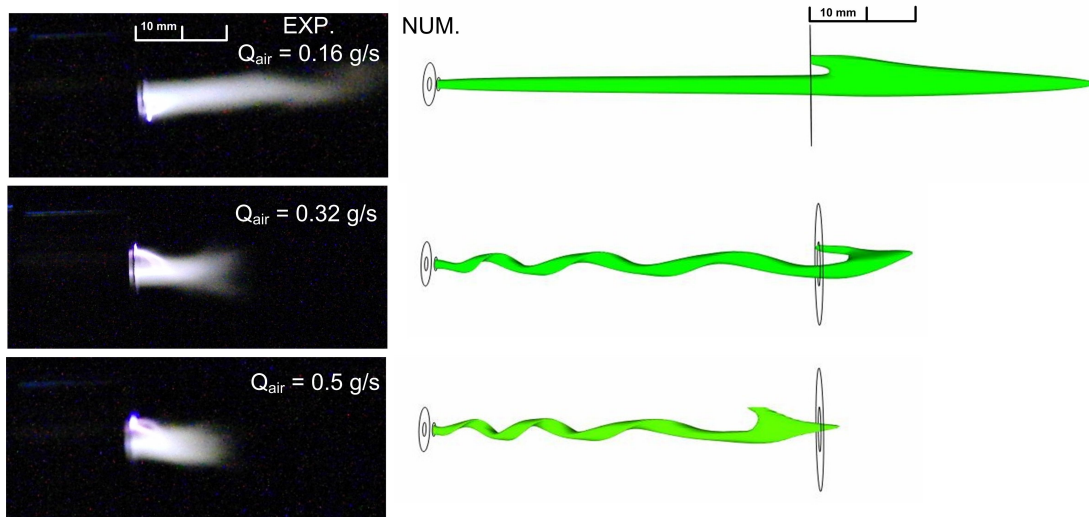


FIGURE 4.58: Photographs of the plasma plume at the nozzle tip (left) and corresponding plasma length (right) at the time step before breakdown in function of the air mass flow rate.

Even if the LTE is assumed, the model shows good agreement because the E_b parameter is calibrated on experimental data. With a non-equilibrium model, this value of E_b will probably be different.

4.3.3 Conclusions and perspectives

A previous MHD model operating with a very low current has been modified to take into account the inlet vortex profile and the restrike mode behaviour. First, a critical breakdown electric field of $3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ supplies good correlation with experimental data in terms of mean voltage drop and glidarc frequency. For a reference case ($I = 250 \text{ mA}$, $Q_{air} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$), the results show a helical shape of the arc column due to the vortex injection. The rotation frequency of the arc column is around 1500 Hz and leads to instabilities in the numerical voltage oscillograms. Fast camera photographs have confirmed the helical shape of the arc column inside the nozzle. The magnetic field is too low to constrict the arc column which follows the flow shape. The model estimates well the plasma plume length.

Then, a parametric study has been realized on current and mass flow rate and shows fair correlation with experimental data for the predicted glidarc frequency and mean voltage drop, except in the case of the mean voltage drop vs. current.

In a further stage of development of our model, a non-LTE will be considered to simulate the non-equilibrium effects in low current DC plasma torches. It has been demonstrated by Trelles et al that with a non-LTE, no reattachment process is needed to simulate the steady and/or takeover mode [120] but it will be required for the restrike mode to get more accurate results [96].

Influence de la vorticité

Malgré le modèle de reclaquage mis en place dans cette section, il ne nous a pas été possible d'augmenter la vorticité de l'écoulement au-delà de 0,5. En effet, lorsque $S > 0,5$, la colonne plasma devient très perturbée et s'enroule très rapidement sur elle-même tout en restant confinée proche de la cathode (similaire à la fig. 4.27 à $t = 5$ ms). Le modèle de reclaquage atteint donc sa limite dans le sens où (i) il faudrait redéfinir le canal chaud pour que celui-ci atteignent bien systématiquement la colonne plasma (ii) il faudrait conserver la continuité du courant pendant plusieurs pas de temps pour stabiliser le reclaquage (30 actuellement), or le mouvement rapide et la déformation importante de la colonne ne permettent pas actuellement de remplir systématiquement ces deux critères. Une perspective d'amélioration du modèle pourrait être d'abaisser le nombre de pas de temps nécessaire à la stabilisation de la décharge et de diminuer le pas de temps lors du claquage afin de limiter le mouvement de la colonne d'arc.

4.4 Conclusion du chapitre

Malgré les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre du modèle notamment concernant la stabilité de l'arc, un modèle MHD d'un arc de faible courant a pu être mis en place avec le logiciel de CFD *Code_Saturne*[®]. Ce modèle, développé en commençant par une injection axiale des gaz, a été enrichi afin de prendre en compte l'écoulement vortex des gaz et le phénomène de reclaquage à la cathode. Néanmoins, des hypothèses fortes comme l'équilibre thermodynamique local et la non-prise en compte des phénomènes complexes aux électrodes ont d  être faites.

Le modèle 3D MHD en injection axiale a permis d'obtenir un certain nombre d'informations sur les propriétés intrinsèques de l'arc plasma dans nos conditions opératoires. Ce modèle MHD a montré, dans le cas de l'injection axiale d'air pour un débit de 0,32 g/s et un courant de 400 mA, un déplacement linéaire du pied d'arc avec une colonne d'arc très stable. Le cœur de l'arc atteint une température de 5500 K. Le pied d'arc vient s'accrocher en bout de tuyère comme observé expérimentalement. Le pied d'arc est plus lumineux expérimentalement car le modèle ne tient pas compte des vapeurs métalliques émises par les électrodes et de la gaine cathodique qui peuvent entraîner un fort rayonnement. Le diamètre de l'arc est semblable aux observations expérimentales. Le soufflage de l'arc entraîne une augmentation de sa longueur et donc de sa tension. Son étirement brutal induit, peu de temps après sa création, des instabilités numériques. Une fois accroché en bout de tuyère, sa tension se stabilise autour de 2,5 kV avec une fluctuation régulière de fréquence 1,85 kHz. Ces fluctuations sont proches de celles observées expérimentalement qui varient entre 0,5 et 3 kHz. En revanche, la tension est surestimée en partie à cause probablement de l'hypothèse de l'ETL.

Une étude de sensibilité sur le courant et le débit ont ensuite été réalisées. L'augmentation du courant entraîne une augmentation de la température au cœur de l'arc et un cœur d'arc élargi. L'augmentation du courant engendre également une diminution de la tension et une réduction de l'amplitude des instabilités, phénomène observé expérimentalement. L'augmentation du débit mène, quant-à-elle,   une élévation de la longueur de l'arc et donc de sa tension mais aussi une augmentation des

instabilités. Dans ce cas, le profil de température rétrécit car l'énergie dégagée est transportée par le flux de gaz.

Le modèle en injection vortex a montré que l'arc plasma a une forme hélicoïdale à l'intérieur de la tuyère. Cette forme a été confirmée par des vidéos prises par caméra rapide. L'injection des gaz a également une forte influence sur la tension aux bornes de l'arc. L'injection vortex permet en effet de se rapprocher des valeurs mesurées expérimentalement. La fréquence d'enroulement de l'arc sur lui-même devient la fréquence dominante des oscillogrammes numériques. Les autres observations réalisées avec le modèle en injection axiale restent valables.

Une étude de sensibilité sur le courant et le débit ont là aussi été réalisées, mais également sur la vortacité de l'écoulement en entrée. Elles ont montré que l'augmentation du courant affecte peu la fréquence de rotation de l'arc. L'écart de tension avec les expérimentations se réduit en augmentant le courant jusqu'à la sous-estimation de la tension par le modèle numérique. L'augmentation du débit entraîne une augmentation de la fréquence de rotation de la colonne plasma. Pour de forts débits, l'arc est très déformé mais l'on peut observer dans ce cas une rotation du pied d'arc. Le modèle d'arc, tel qu'il est aujourd'hui, ne peut résister qu'à un nombre de swirl inférieur à 0,5. Les fréquences caractéristiques sont celles du mouvement du dard plasma en dessous de 0,2 et celles de la rotation de la colonne d'arc au dessus. Ce modèle à injection tangentielle d'air possède donc 2 limites majeures : il n'est pas possible de reproduire la vortacité expérimentale sans désamorcer l'arc et la rotation du pied d'arc n'est observée que pour des fortes valeurs de débit.

Le modèle de reclaquage mis en place a permis de modéliser le phénomène glidarc de la torche à courant continu intervenant dans certaines conditions de courant et de débit. Les résultats montrent une très bonne concordance avec le comportement de l'arc, les fréquences de claquage et les tensions moyennes mesurées expérimentalement. Néanmoins, ce modèle n'a pas permis d'augmenter la vortacité à des valeurs supérieures à celles du modèle sans reclaquage.

Modélisation du reformage du gazole assisté par plasma

La modélisation permet de comprendre les phénomènes physico-chimiques, souvent complexes, intervenant dans la torche de reformage. De plus, la modélisation permet de prédire le comportement du système à moindre coût ou dans des plages impossibles à étudier expérimentalement. Le choix de la molécule représentative du gazole s'est porté sur le *n*-heptane (cf. § 1.5.1) pour l'ensemble des modèles présentés.

Un modèle 3D hydrodynamique non-réactif développé sous Fluent nous a permis tout d'abord d'estimer puis de diminuer, à l'aide d'une approche empirique, les pertes de charge à l'entrée de la torche plasma, point clé de l'application embarquée sur véhicule. Un modèle thermodynamique est ensuite présenté afin de définir les résultats optimaux pouvant être atteints. Un modèle cinétique 1D hétérogène à plusieurs étapes, basé sur l'association de plusieurs modèles de réacteur, est détaillé. Le plasma est représenté comme une source de chaleur dans un volume confiné. Un modèle CFD 2D axisymétrique couplé à la cinétique chimique, représentant l'ensemble du réacteur et de la post-décharge, permet d'étudier les phénomènes hydrodynamiques et leurs interactions avec la cinétique chimique. Une comparaison de ces trois modèles avec les résultats expérimentaux du chapitre 3 a été réalisée.

5.1 Modélisation 3D de la zone d'entrée : application à la diminution des pertes de charge du système

Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxydation partielle du gazole présente de meilleures performances que le reformage par les GE. Néanmoins, le coût par véhicule d'une pompe à air étant prohibitif, il est préférable de réaliser le reformage du

5.1 Modélisation 3D de la zone d'entrée : application à la diminution des pertes de charge du système

gazole avec des GE. Sans pompe à air, les pertes de charge d'un tel système deviennent donc un point clé de l'application de purge d'un NO_x trap, pour ne pas influencer sur le fonctionnement du moteur. Le turbocompresseur, présent en amont, absorbe une forte partie de la détente des gaz d'échappement. Il n'est donc pas possible de créer de surpression à l'entrée de la torche plasma. Après le turbocompresseur et l'ensemble des autres éléments de dépollution, comme le DOC, la surpression disponible devient très faible en bout de ligne d'échappement. Elle est de l'ordre de la centaine de mbar.

Le but de cette étude est de déterminer l'ordre de grandeur des pertes de charge de la torche plasma pour déterminer sa viabilité à bord d'un véhicule. Un nouveau design de la zone d'entrée de la torche est proposé afin de diminuer ces pertes de charge.

5.1.1 Présentation du modèle

Un modèle 2D ne peut pas modéliser les pertes de charge avec suffisamment de précision du fait de la forte vorticité de l'écoulement. Le modèle 3D mis en place modélise uniquement l'entrée de la torche (les deux premiers centimètres) où l'essentiel des pertes de charge est situé. Le modèle 2D axisymétrique (cf. §5.4.3) montre que la chimie n'intervient pas à l'entrée de la torche à cause des faibles températures, insuffisantes pour déclencher les réactions de reformage. Ainsi, on obtient un modèle 3D fluide classique inerte sans chimie additionnelle. Les espèces sont injectées à 573 K avec la même composition que lors de l'étude expérimentale (cf. tab. 3.3) afin de prendre en compte les propriétés réelles du gaz (densité, chaleur spécifique, viscosité...), mais les réactions chimiques ne sont pas considérées. Les équations de Navier-Stokes sont résolues à l'aide du logiciel de CFD Fluent v. 13.0.

5.1.2 Maillages et conditions aux limites

La zone fluide est basée sur la zone d'entrée du réacteur plasma (cf. figure 5.1). Elle possède une symétrie plane due aux deux tuyaux de gaz de diamétralement opposés. Une approche empirique nous a amené à supprimer les singularités en effectuant des modifications mineures dans le but de diminuer les pertes de charge à l'entrée de la torche. Une géométrie optimisée est proposée. Les bords ont été arrondis au niveau du rétrécissement et au niveau de la céramique de l'électrode pointe. Les deux maillages comportent environ 140 000 cellules et sont montrés sur la fig. 5.2. Les conditions aux limites du modèle 3D sont présentées dans le tableau 5.1.

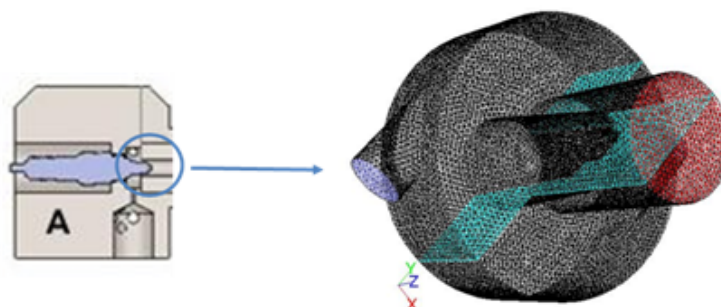


FIGURE 5.1: Zone fluide du modèle 3D.



FIGURE 5.2: Maillages de la géométrie actuelle du réacteur (à gauche) et de la géométrie optimisée (à droite). Modèle 3D non-réactif.

TABLEAU 5.1: Conditions aux limites du modèle 3D.

Variables	Entrée	Sortie	Mur
\vec{V} (m/s)	u	$\frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{n}} = 0$	$\vec{0}$
T (K)	573 K	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$
P (Pa)	$\frac{\partial P}{\partial \vec{n}} = 0$	1.013×10^5	$\frac{\partial P}{\partial \vec{n}} = 0$
k (m ² /s ²)	k_i	$\frac{\partial k}{\partial \vec{n}} = 0$	0
ϵ (m ² /s ³)	ϵ_i	$\frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{n}} = 0$	0
X_i	X_i	$\frac{\partial X_i}{\partial \vec{n}} = 0$	0

5.1.3 Estimation et optimisation des pertes de charge à l'entrée de la torche

La fig. 5.3 montre le champ de pression dans l'entrée de la torche. Les gradients de pression sont essentiellement radiaux comme nous l'avons vu dans le §4.2.1. Le tableau 5.2 donne les pertes de charge des deux géométries pour les deux points de fonctionnement. La géométrie actuelle, montée sur le banc expérimental, entraîne une perte non-négligeable en entrée de torche dans les deux points de fonctionnement. Le premier point de fonctionnement possède des pertes de charge plus importantes que le point de fonctionnement à faible charge car le débit est plus élevé. En effet, les pertes de charge varient avec le carré de la vitesse du fluide, et donc du débit dans notre cas. Ces pertes de charge sont dues au rétrécissement important en entrée de la torche qui provoque une élévation importante de la vitesse d'entrée, environ 60 m/s.

La géométrie optimisée permet de diminuer ces pertes de charge de 10 à 25 %. Une étude plus poussée devra donc être menée pour en déterminer la géométrie optimale de la zone d'entrée en prenant soin que cette géométrie n'affecte pas le comportement du plasma.

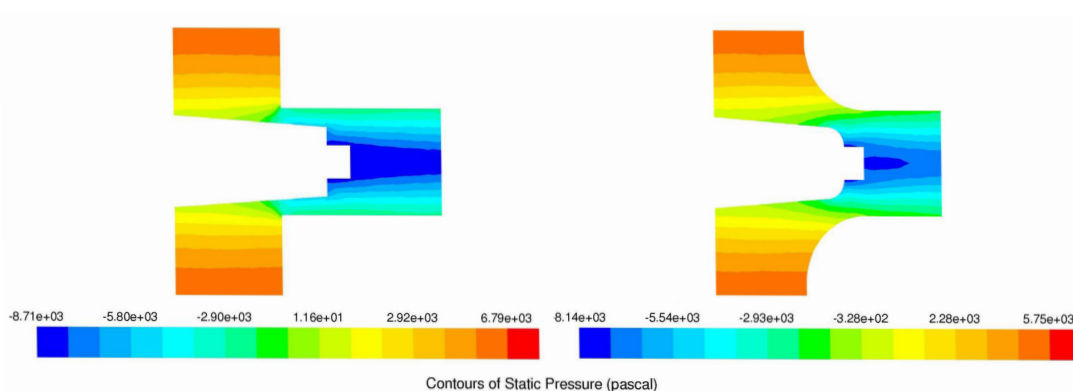


FIGURE 5.3: *Pression statique dans le domaine fluide pour le point de fonctionnement à forte charge. A gauche : géométrie actuelle. A droite : Géométrie optimisée.*

TABLEAU 5.2: *Pertes de charges dans les 2 points de fonctionnement et pour les 2 géométries.*

Géométrie	Point de fonctionnement	ΔP (mbar)
Actuelle	Forte charge	153
Actuelle	Faible charge	111
Optimisée	Forte charge	138
Optimisée	Faible charge	88

5.2 Modélisation thermodynamique

5.2.1 Présentation du modèle

Le modèle thermodynamique est basé sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs. Les hypothèses de ce modèle sont un réacteur infini et adiabatique, un mélange parfait des réactifs et une application uniforme de la puissance plasma. La pression est considérée constante à 1 bar. Connaissant la composition initiale des gaz, la température initiale et la pression, l'enthalpie initiale est évaluée. La température initiale est de 573 K et la pression du réacteur est de 0,1 MPa. L'enthalpie finale du mélange est la somme de l'enthalpie initiale et de l'enthalpie du plasma. La composition à l'équilibre thermodynamique et la température sont calculées à partir de l'enthalpie finale. Les calculs ont été réalisés à l'aide du module EQUIL de Chemkin II [128].

Ce modèle permet d'obtenir les valeurs du rendement énergétique maximal pouvant être atteint en fonction des paramètres d'entrée. Pour les deux points de fonctionnement, nous avons fait varier le rapport O/C afin de déterminer les tendances des maxima. Comme lors de l'étude expérimentale, la variation de O/C est réalisée en faisant varier le débit de carburant, le débit de gaz d'échappement restant fixe. Nous rappelons également que le ratio O/C est le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène de l'**air** sur le nombre d'atomes de carbone du **carburant**. La composition des gaz d'échappement pour les 2 cas est la même que lors de l'étude expérimentale (cf. tab. 3.4).

5.2.2 Influence du ratio O/C

La puissance injectée est basée sur la puissance réelle dissipée par le plasma, montrée sur la fig. 3.16 afin d'obtenir le rendement maximal pouvant être obtenu expérimentalement. La puissance dissipée est comprise entre 700 et 760 W dans le premier point de fonctionnement, et entre 580 et 685 W dans le deuxième.

La fig. 5.4 montre que, pour les deux points de fonctionnement, le rendement énergétique est maximal pour O/C = 0,8. Pour cette valeur, le rendement énergétique atteint 86 % à forte charge et 92 % à faible charge. Pour le second point de fonctionnement, le maximum est situé à la stœchiométrie du *n*-heptane avec l'oxygène provenant de O₂, CO₂ et H₂O. En revanche, à forte charge, ce n'est plus le cas. En effet, la température d'équilibre thermodynamique devient trop faible (900 K), le *n*-heptane n'est plus complètement oxydé et entraîne une forte production de CH₄.

On peut constater sur la fig. 5.5 que pour un rapport O/C égal à 1, on peut atteindre une fraction molaire humide de 25 % de gaz de synthèse à forte charge contre 40 % à faible charge.

5.3 Modélisation cinétique 1D hétérogène

Ce modèle a été développé lors de travaux précédents [3, 4] pour l'étude du reformage de l'essence en vue de l'alimentation d'une pile à combustible. Ces travaux ont fait l'objet de la publication d'un article dans la revue à comité de lecture *Energy & Fuels* pour le reformage du *n*-octane (modélisant l'essence SP95) [148] fourni en Annexe D. Ce modèle a été adapté pour l'application de purge d'un NO_x trap.

5.3 Modélisation cinétique 1D hétérogène

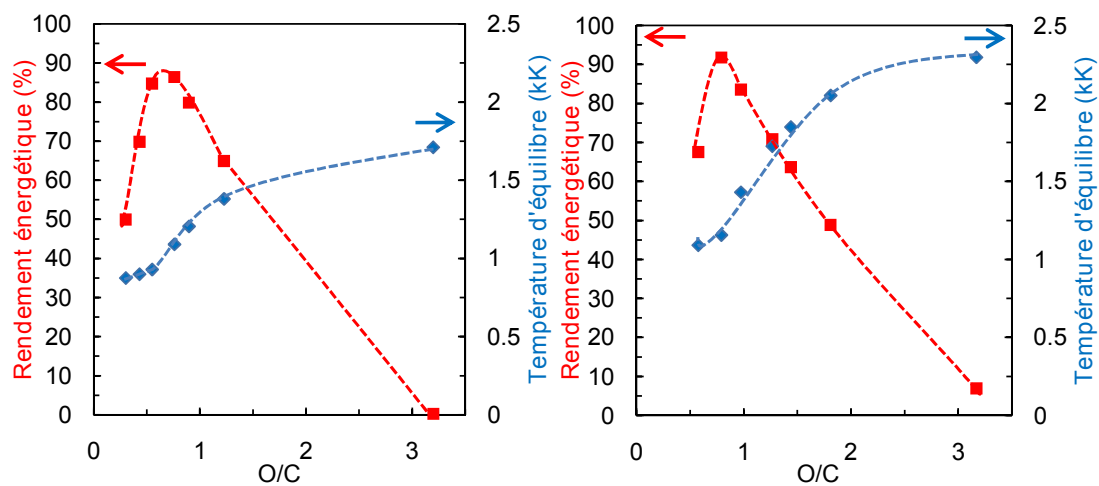


FIGURE 5.4: Rendement énergétique et température d'équilibre thermodynamique en fonction de O/C pour le point de fonctionnement à forte charge (à gauche) et à faible charge (à droite). Modèle thermodynamique.

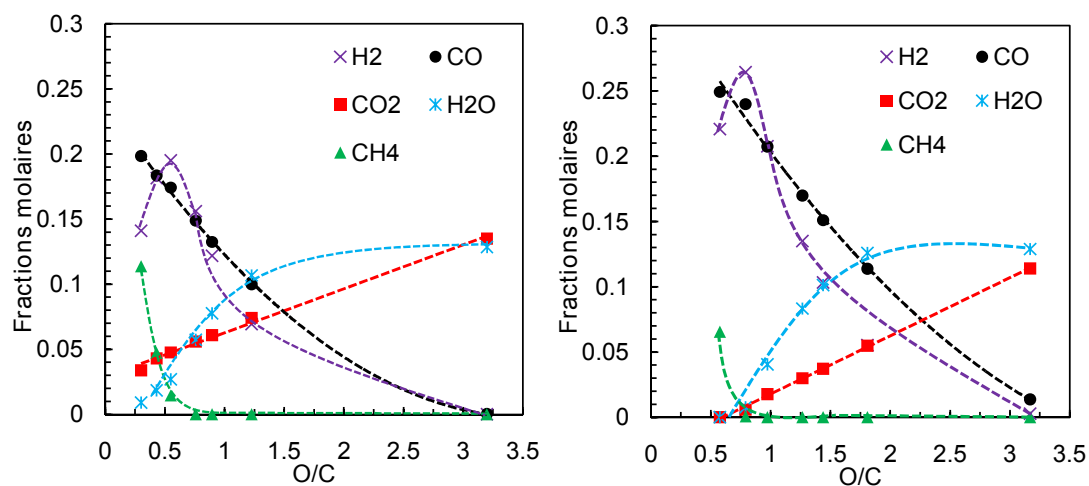


FIGURE 5.5: Fractions molaires humides de sortie en fonction de O/C pour le point de fonctionnement à forte charge (à gauche) et à faible charge (à droite). Modèle thermodynamique.

Les arcs à faible courant sont fortement hétérogènes. Ce modèle a donc pour vocation de modéliser de façon simplifiée ce phénomène en distinguant la zone dite « chaude », où est présent le plasma, de la zone dite « froide », où passent les gaz environnant le plasma.

5.3.1 Présentation du modèle

Ce modèle 1D multi-étapes est schématisé sur la figure 5.6. La zone plasma est considérée comme un réacteur de volume fini et adiabatique, où la puissance électrique est injectée uniformément dans tout le volume. La zone froide ne subit aucune modification. Les gaz sortants de la zone chaude sont mélangés à ceux de la zone froide dans la zone dite de mélange. Les réactifs évoluent ensuite dans un réacteur de type piston adiabatique, représentant la post-décharge.

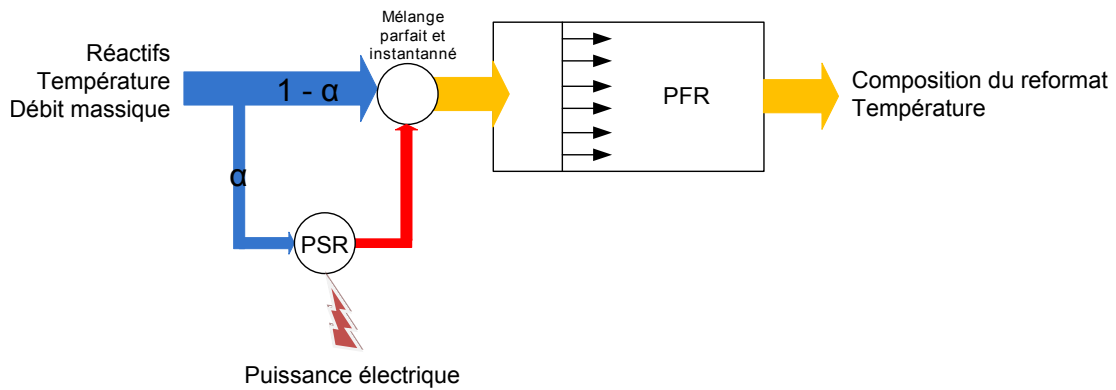


FIGURE 5.6: Diagramme représentant le principe du modèle cinétique 1D décrivant la torche plasma à faible courant.

Ce modèle considère les hypothèses suivantes :

- Seule une fraction des gaz passe dans le plasma.
- Il n’y a pas de transfert de masse entre les zones chaude et froide.
- Les gaz issus des deux zones sont instantanément et homogènement mélangés.
- Les réacteurs sont adiabatiques.

Ce modèle cinétique 1D a été développé sous Fortran en utilisant les modules PSR et SENKIN de Chemkin II [128].

La zone chaude est modélisée par un réacteur PSR (*Perfectly Stirred Reactor* : Réacteur parfaitement mélangé). Le rayon de la tuyère est fixe et est égal à 4 mm. La fraction des gaz (α) passant dans le plasma est définie par :

$$\alpha = \frac{Q_{arc}}{Q_{total}} = \left(\frac{R_{arc}}{R_{tuyère}} \right)^2 \quad (5.1)$$

où Q_{arc} est le débit massique traversant la décharge électrique tandis que Q_{total} est le débit total de réactifs. Basé sur des observations expérimentales qualitatives, l’arc plasma possède un rayon d’environ 1 mm en conditions réactives. La fraction des gaz passant dans l’arc (α) est donc égale typiquement à $1/16^e$ du débit total, soit 6,25 %. Néanmoins, ce paramètre a tout de même été varié pour voir son influence.

5.3 Modélisation cinétique 1D hétérogène

La composition de la zone de mélange est calculée à partir de l'équation de conservation de la masse, et la température à partir de l'équation de conservation de l'énergie.

Le post-réacteur est modélisé par un réacteur de type PFR (*Plug Flow Reactor* : Réacteur piston). Il représente un réacteur tubulaire de 500 mm de long et 11 mm de diamètre, correspondant au post-réacteur expérimental. La composition et la température sont considérées uniformes sur une surface normale au flux. La densité du milieu est calculée pour chaque itération par la loi des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{\bar{M}.P}{R.T} \quad (5.2)$$

avec ρ la masse volumique du milieu, \bar{M} la masse molaire moyenne, P la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits, X_i la fraction molaire de l'espèce i et M_i la masse molaire de l'espèce i . La masse molaire moyenne est calculée selon :

$$\bar{M} = \sum_i X_i.M_i \quad (5.3)$$

Les données sont fournies par le logiciel pour chaque pas de temps. L'évolution suivant l'axe est ensuite calculée de la façon suivante :

$$V_n = V_{n-1} + \frac{t_{n+1} - t_{n-1}}{\rho_{n+1} + \rho_{n-1}} \times Q \quad (5.4)$$

avec V_{n-1} le volume au pas de temps précédent ($V_0 = 0 \text{ cm}^3$), Q le débit massique, et t_n et ρ_n le temps écoulé et la densité du milieu au pas de temps n .

Les entrées et sorties du modèle 1D sont répertoriées dans le tableau 5.3. X_j représente la fraction molaire des produits à l'intérieur du réacteur post-plasma. Le volume de l'arc V_{arc} est fonction du rayon de l'arc (donc de α) et de la longueur de la tuyère. Le pas de temps des itérations $\tau_{iteration}$ est de 10^{-6} s.

TABLEAU 5.3: Entrées/Sorties du modèle 1D.

Entrées	Sorties
X_i ($i = \text{C}_7\text{H}_{16}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$) $Q_{total}, P_{plasma}, T_{in}, P, V$ $\alpha, V_{arc}, \tau_{iteration}$	$X_j(t), T_{out}(t)$

Les valeurs par défaut des différents paramètres du modèle sont reportées dans le tableau 5.4. Lorsque l'influence d'un paramètre est étudiée, les valeurs des autres paramètres sont, sauf mention contraire, celles énoncées dans ce tableau.

Les performances du reformeur ainsi modélisé ont été évaluées, comme précédemment, par son rendement énergétique η et son taux de conversion τ , définis au §3.1.

TABLEAU 5.4: Valeurs par défaut du modèle 1D.

T_{in}	573 K
P	0,1 MPa
$R_{tuyère}$	4 mm
V	$1,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$
P_{plasma}	1000 W
R_{arc}	1 mm

5.3.2 Choix et validation du schéma cinétique

Les 20 dernières années ont vu la le développement de plusieurs schémas cinétiques détaillés du *n*-heptane [200–207]. La plupart ont été développés pour les besoins de la combustion, pour des applications dans les moteurs à combustion interne et les engins de propulsion.

Le schéma cinétique choisi pour cette étude est celui de Curran *et al.* [203, 204]. Il a été largement validé sur une large gamme de températures et de pressions dans différents réacteurs, tubes à chocs et machines à compression rapide. Ce schéma cinétique détaillé est composé de 160 espèces et 1540 réactions. Il sert de base dans la littérature à la plupart des réductions de schémas cinétiques pour leur intégration, par exemple, à des logiciels de CFD [208]. Mais il est également utilisé comme base de départ de modèles encore plus détaillés [209]. Ce mécanisme prend en compte les radicaux, les atomes et les espèces excitées vibrationnellement. Il n'inclue pas d'espèces ionisées. La plupart des schémas cinétiques développés pour les besoins de la combustion n'incluent pas, généralement, toutes les espèces ionisées et excitées à cause d'un manque de connaissances fondamentales. Il existe tout de même quelques mécanismes incluant de telles espèces. On peut citer pour le méthane, Pedersen *et al.* [210], pour le propane (C_3H_8) Rodrigues *et al.* [211] et enfin pour le *n*-butane (C_4H_{10}) Wisman *et al.* [212], schéma réactionnel opérant uniquement avec de l'air. A cause de la complexité des mécanismes impliqués, il n'existe pas dans la littérature, à notre connaissance, de schéma cinétiques incluant des espèces chargées pour des hydrocarbures de classe supérieure à C_4 , encore moins fonctionnant dans des conditions de reformage. Le procédé de reformage assisté par plasma s'éloigne des conditions de la combustion classique à cause du manque d'oxygène présent dans le milieu. Les conditions de reformage par les gaz d'échappement en sont encore plus éloignées. Cependant, la pertinence de l'utilisation d'un schéma cinétique provenant du domaine de la combustion a été prouvée par Benilov et Naidis pour les arcs à faible courant [213].

Ce mécanisme a tout d'abord été testé numériquement dans les conditions de purge d'un piège à NO_x . Pour cela, le mélange est introduit dans un réacteur PFR pendant un temps très long (typiquement 10^8 s). En sortie du réacteur PFR, on compare la composition chimique, pour la température d'équilibre, avec la base de données thermodynamique de T&TWinner [214] (cf. fig. 5.7). On constate qu'une température de 1000 K est nécessaire pour avoir des taux élevés de H_2 et CO et de faibles taux de CO_2 et H_2O . Les résultats obtenus pour le schéma cinétique de Curran *et al.* dans les conditions de purge d'un NO_x trap sont cohérents et sont montrés sur la figure 5.8.

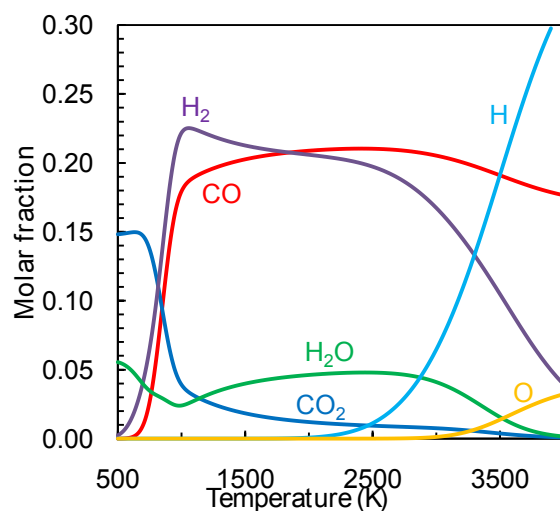


FIGURE 5.7: Exemple de calcul thermodynamique pour le *n*-heptane avec la composition du 2^e point de fonctionnement (T&TWinner).

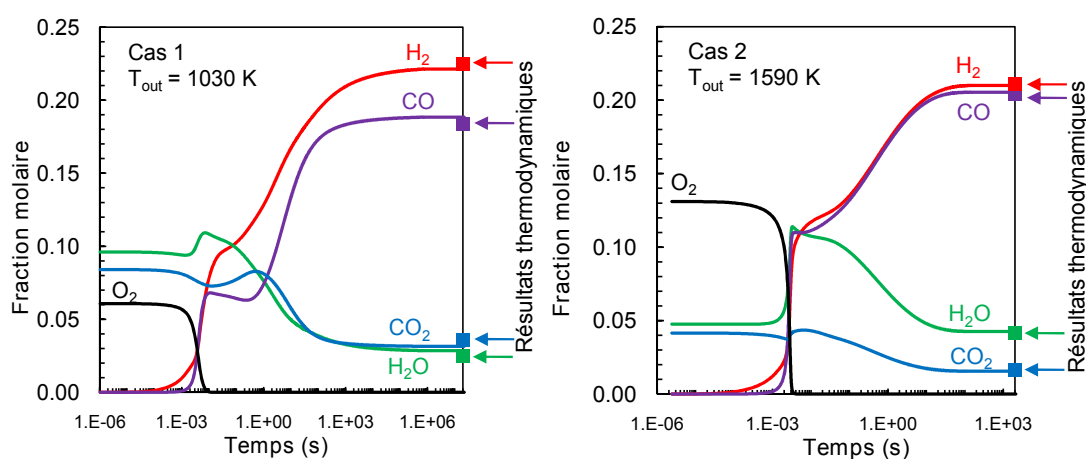


FIGURE 5.8: Validation du schéma cinétique du *n*-heptane de Curran et al. dans les conditions de purge d'un NO_x trap pour les cas 1 et 2. (—) Modèle cinétique 1D. (■) Equilibre thermodynamique (T&TWinner).

5.3.3 Influence du ratio O/C

Nous considérons désormais le volume réel du réacteur expérimental. Le rapport O/C est un point clé de l'étude car elle détermine la quantité de gazole à injecter. Plus le rapport O/C augmente, moins on injecte de gazole. Or, la consommation de gazole est directement liée aux émissions de CO_2 . La figure 5.9 montre que le rendement énergétique passe par un maximum pour un rapport O/C de 0,75 dans le premier point de fonctionnement et 1,35 dans le deuxième. Pour ce O/C optimal, le rendement énergétique passe de 37 % pour le premier point de fonctionnement à 60 % dans le deuxième, ce qui montre l'importance capitale du taux d'oxygène présent dans le mélange, qui est 2 fois plus important à faible charge. Le taux de conversion est également affecté par le manque d'oxygène à forte charge où il atteint 70 % pour le O/C optimal alors qu'il est proche de 100 % à faible charge.

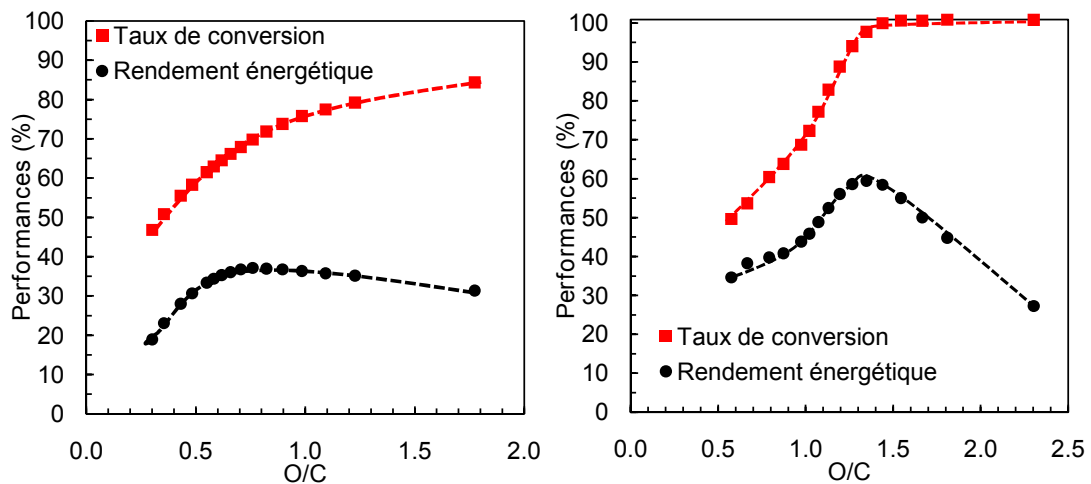


FIGURE 5.9: Rendement énergétique et taux de conversion en fonction de O/C. Modèle 1D. $P_{plasma} = 1000 \text{ W}$. $V = 200 \text{ cm}^3$.

Néanmoins, le rendement maximal ne nous donne pas une information suffisante pour déterminer la plage de fonctionnement à utiliser. En effet, dans le cas de la purge d'un NO_x trap, le débit molaire des espèces réactives va déterminer le temps de purge du NO_x trap, ce temps devant être le plus court possible du point de vue énergétique car il détermine la consommation en gazole et en électricité.

La figure 5.10 représente le débit molaire de gaz de synthèse en fonction de O/C. Pour le premier point de fonctionnement, le débit molaire maximal est donné pour un O/C de 0,5. Pour cette valeur, la fraction molaire sèche de CH_4 , qui est comptabilisée dans les hydrocarbures imbrûlés des réglementations européennes, est de 1,1 %. La figure 5.11 nous montre que la teneur en CO_2 diminue lorsque l'on s'écarte des conditions de combustion (augmentation de la richesse), entraînant en contrepartie une forte production de CH_4 . Pour ce point de fonctionnement, la plage optimale à considérer est donc pour un rapport O/C compris entre 0,5 et 0,75.

Pour le second point de fonctionnement, on observe 2 maxima relatifs. Le premier, pour $\text{O/C} = 0,6$, induit un mélange très riche et donc une forte consommation en gazole, une production importante de CH_4 en sortie (1,5 %) montrée sur la figure

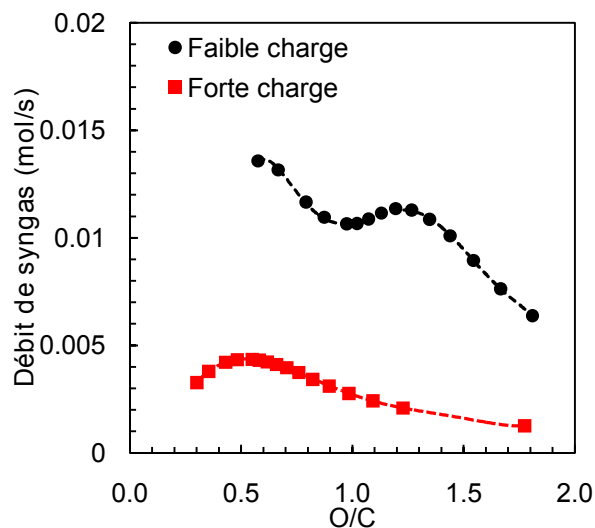


FIGURE 5.10: Débit molaire de gaz de synthèse en fonction de O/C. Modèle 1D. $P_{plasma} = 1000$ W.

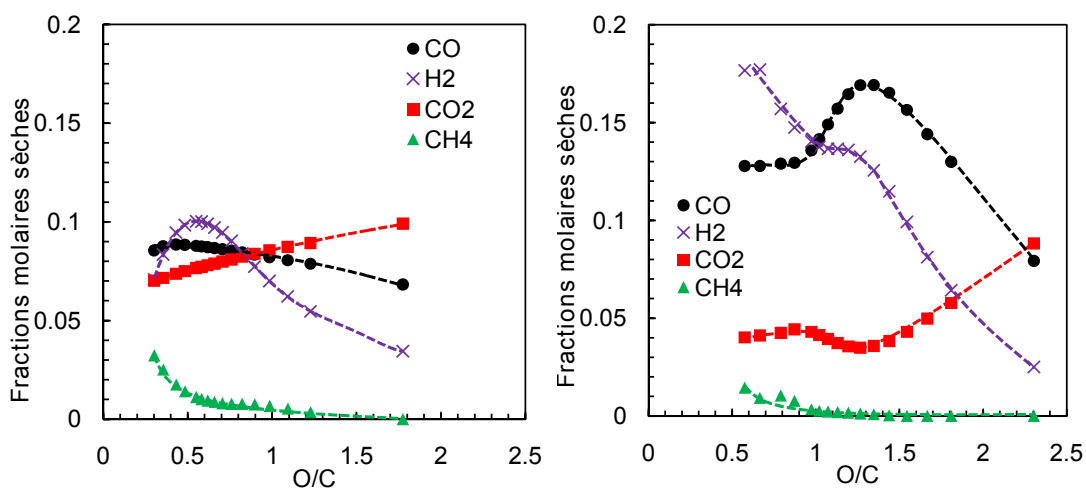


FIGURE 5.11: Espèces majoritaires en sortie de réacteur en fonction de O/C. Modèle 1D. A gauche : Forte charge. A droite : Faible charge. $P_{plasma} = 1000$ W.

5.11 et un taux de conversion faible. Ce cas est donc seulement intéressant par son rapport H_2/CO supérieur à 1, avantageux pour l'application de purge du NO_x trap. Le deuxième maximum correspond à un O/C égal à 1,2 pour lequel une forte production de CO , au détriment de CO_2 , est observée. Pour ce O/C , la production de CH_4 est nulle. La plage optimale de fonctionnement est donc pour $1,2 < O/C < 1,35$.

La production d'hydrogène semble très sensible au rapport O/C , notamment dans le point de fonctionnement 1, ce qui est moins le cas pour le monoxyde de carbone. Le rapport O/C influe directement sur la température comme le montre la fig. 5.12. En effet, plus O/C augmente et plus on se rapproche de l'oxydation totale du n -heptane qui est très exothermique. Ces résultats montrent que la production de H_2 est sensible à O/C et donc à la température, d'où l'importance de l'optimisation thermique de la post-décharge.

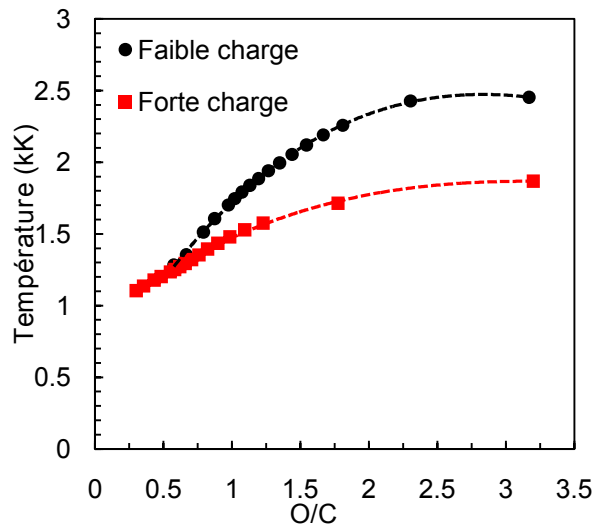


FIGURE 5.12: Température en sortie de réacteur en fonction de O/C . Modèle 1D. $P_{plasma} = 1000$ W.

La fig. 5.13 montre l'évolution des espèces majoritaires en fonction du temps. N_2 n'est jamais représenté pour des raisons pratiques. Les autres espèces non-représentées sont largement minoritaires ($< 0,004$ %). On peut s'apercevoir le déclenchement des réactions d'oxydation partielle est plus tardif dans le premier point de fonctionnement, plus pauvre en oxygène. Pour les deux points de fonctionnement, l'équilibre cinétique n'est pas atteint en sortie de réacteur, même si l'équilibre thermique est, quant-à-lui, quasiment atteint. L'oxydation brutale du n -heptane produit une quantité importante de vapeur d'eau dans les deux cas, qui est ensuite partiellement consommée. Le CO_2 semble intervenir relativement peu dans la cinétique du reformage de gaz d'échappement.

5.3 Modélisation cinétique 1D hétérogène

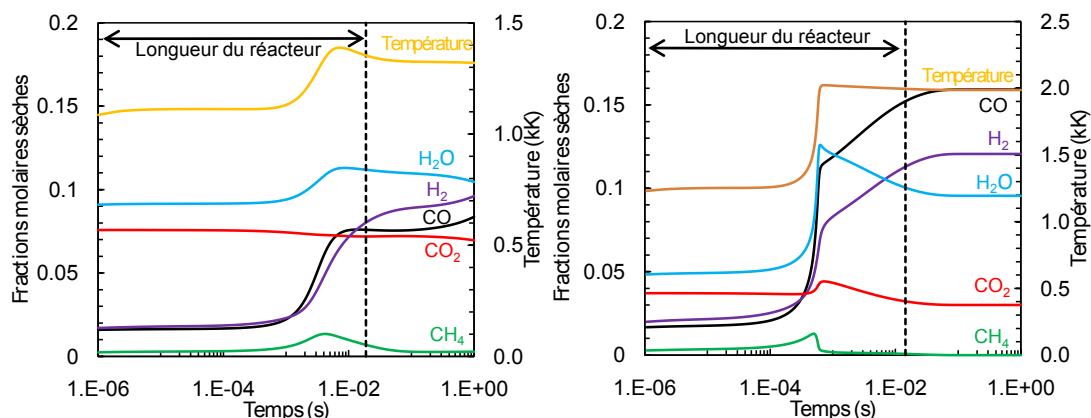


FIGURE 5.13: Evolution des espèces majoritaires en fonction du temps. A gauche : Forte charge, $O/C = 0,75$. A droite : Faible charge, $O/C = 1,35$. $P_{plasma} = 1000$ W.

5.3.4 Influence du rayon de l'arc plasma

La figure 5.14 représente l'influence du rayon de l'arc plasma donc du paramètre α . Ce paramètre représentant le ratio entre les gaz passant dans le plasma et ceux passant autour, il revient à modifier la densité de puissance injectée. Les calculs ont été réalisés pour 3 rayons : 1, 1,5 et 2 mm, correspondant à une valeur de α de 0,0625, 0,14 et 0,25.

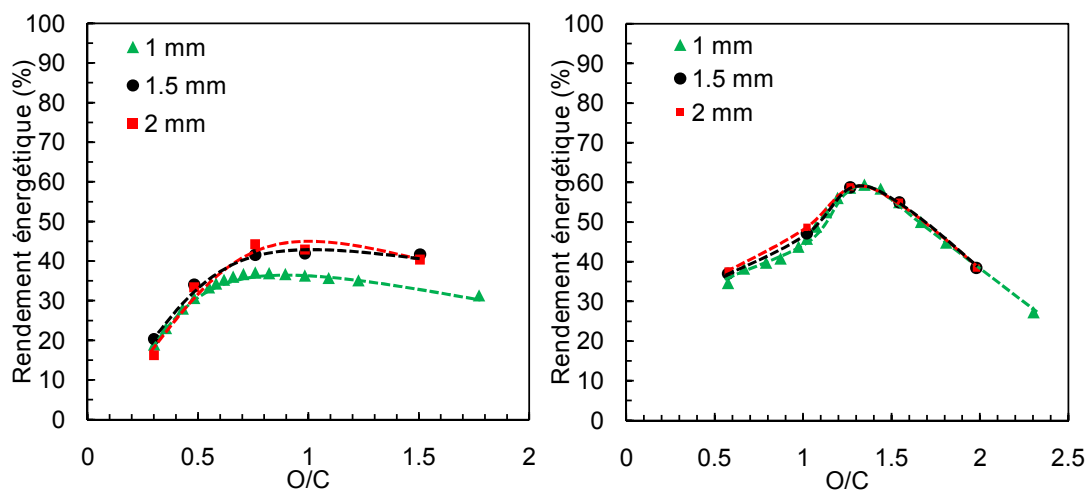


FIGURE 5.14: Influence du rayon de l'arc plasma sur le rendement énergétique. A gauche : Point de fonctionnement 1. A droite : Point de fonctionnement 2. $P_{plasma} = 1000$ W.

A faible charge, les résultats sont quasi-identiques pour les 3 valeurs de α . Pour le cas le moins favorable énergétiquement contenant seulement 6 % d'oxygène, l'augmentation de α est légèrement bénéfique pour un O/C supérieur à 0,75.

Ces résultats montrent que le rayon de l'arc a relativement peu d'influence dans les deux cas, mais il est légèrement plus influent dans le cas 1 que dans le cas 2. Les

hypothèses fortes de la zone de mélange, parfaite et instantanée, ont pour effet d'atténuer l'effet des radicaux dans les réactions. On constate simplement que plus on augmente le rayon de l'arc, plus la température après la zone de mélange est élevée mais moins le mélange possède de radicaux. L'élévation de la température provient du fait que pour un rayon plus grand, l'oxydation exothermique du carburant est davantage avancée. En revanche, pour un rayon d'arc plus petit, la température est bien plus élevée avant la zone de mélange ce qui favorise la production de radicaux. Cette zone de mélange doit donc être améliorée si l'on veut obtenir des résultats sur l'influence des radicaux.

5.3.5 Influence de la puissance électrique injectée et de la température initiale

La figure 5.15 montre l'influence de la puissance injectée pour les deux points de fonctionnement. A forte charge (6 % O₂), une saturation est atteinte pour une puissance supérieure à 600 W. Le deuxième point de fonctionnement (13 % O₂) est indépendant de la puissance électrique en dessous de 1200 W. Au dessus de 1200 W, le rendement commence à augmenter. Le vaporeformage et le reformage à sec prennent place à la suite de la réaction d'oxydation partielle qui libère une énergie suffisante à leurs déclenchements (cf. fig. 5.16). La température du milieu dépasse alors les 1800 K.

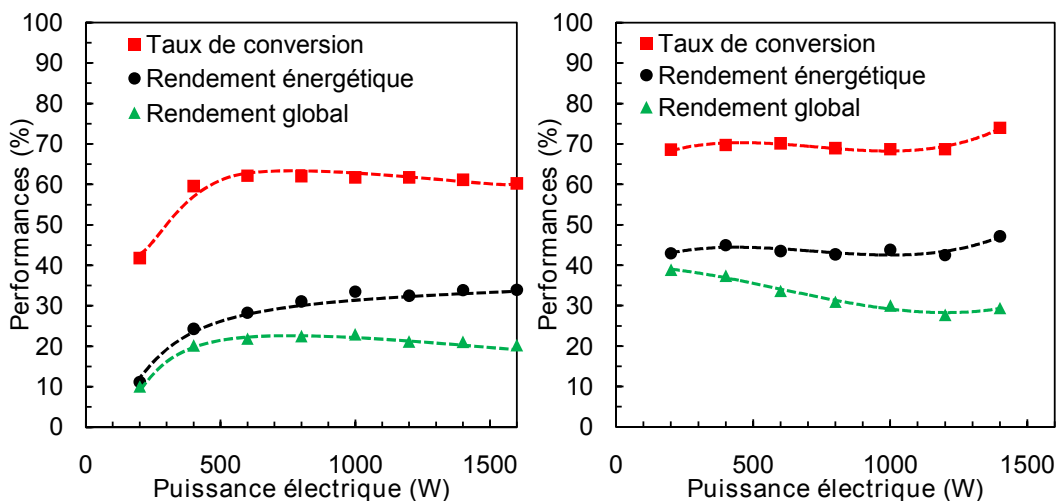


FIGURE 5.15: Rendement énergétique et taux de conversion en fonction de la puissance électrique injectée. Modèle 1D. A gauche : Point de fonctionnement 1. A droite : Point de fonctionnement 2. $OIC = 1$. $R_{arc} = 1$ mm.

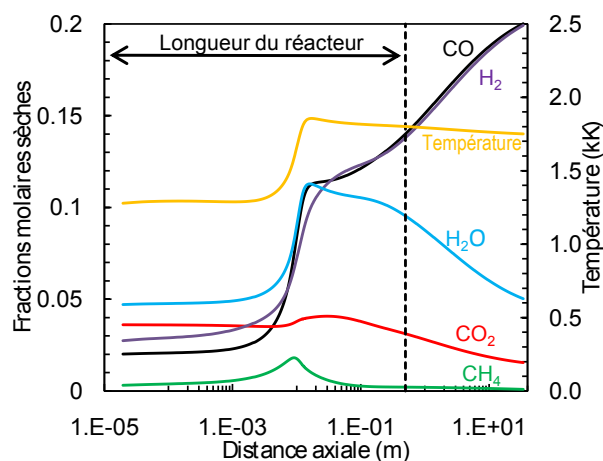


FIGURE 5.16: Evolution des espèces majoritaires en fonction du temps. Point de fonctionnement 2. $P_{\text{plasma}} = 1400 \text{ W}$. $O/C = 1$.

Une puissance électrique suffisante est nécessaire pour déclencher la réaction d'oxydation partielle en présence de gaz d'échappement, CO_2 et H_2O absorbant une partie de l'énergie électrique injectée. Une fois cette réaction exothermique amorcée, la teneur en oxygène devient le paramètre prédominant. Pour améliorer les rendements, une puissance électrique encore plus importante doit être appliquée afin d'augmenter la température, dépasser plus rapidement la saturation et donc déclencher les réactions très endothermiques de vaporeformage et de reformage à sec.

Les résultats concernant l'influence de la température initiale sont sensiblement identiques à ceux présentés pour la puissance électrique et ne seront pas montrés ici. En effet, une augmentation de la température initiale ou de la puissance revient à une élévation de l'enthalpie initiale du gaz.

5.3.6 Influence de la pression

Pour l'application d'alimentation d'une pile à combustible, le dispositif expérimental permettait de monter le réacteur en pression. Même si pour l'application de purge d'un NO_x trap, il n'est pas possible d'augmenter la pression en bout de ligne d'échappement, il est tout de même intéressant de voir l'influence de ce paramètre.

L'influence de la pression est montrée sur la fig. 5.17. L'augmentation de la pression mène à une augmentation linéaire de τ et η . En effet, l'augmentation de la pression provoque une augmentation du temps de séjour et donc une augmentation de l'efficacité de la réaction. L'influence de la pression reste tout de même limitée.

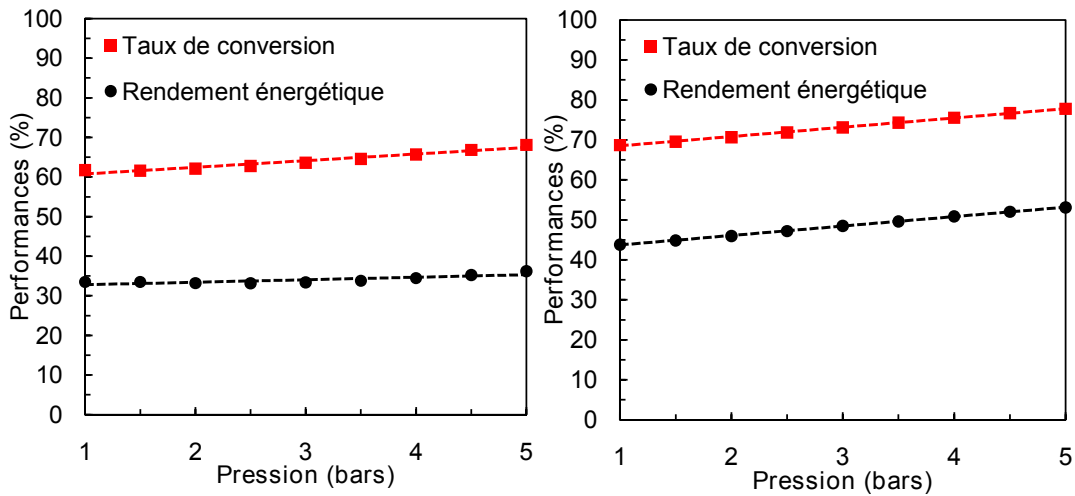


FIGURE 5.17: Influence de la pression absolue sur les performances du système. A gauche : Point de fonctionnement 1. A droite : Point de fonctionnement 2.

5.3.7 Comparaison du modèle cinétique 1D hétérogène avec les résultats expérimentaux

Influence du ratio O/C

Ce paragraphe est une traduction littérale d'un extrait de l'article [181], publié dans *Energy & Fuels*.

L'influence du rapport O/C et de la pression a été comparée aux résultats expérimentaux du chap. 3. La fig. 5.18 montre l'influence du rapport O/C sur le rendement énergétique. La puissance électrique injectée n'est plus constante mais basée sur des mesures expérimentales. Les résultats du modèle thermodynamique sont montrés également sur cette figure afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec les résultats du modèle 1D avec les rendements énergétiques maximaux théoriques.

Dans le premier point de fonctionnement, un écart important est observé entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle 1D. Premièrement, les pertes thermiques, non prises en compte dans le modèle, peuvent expliquer en grande partie cet écart. Deuxièmement, la zone de mélange parfaite et instantanée en sortie de réacteur plasma est une hypothèse peu représentative des conditions expérimentales, cette zone étant fortement hétérogène. Des hétérogénéités locales peuvent également apparaître dans le réacteur plasma, menant à la production de H_2O et CO_2 au lieu de H_2 et CO . Cependant, les tendances du modèle sont similaires aux tendances expérimentales.

Dans le deuxième point de fonctionnement, cet écart est moins important. Pour $O/C > 1,5$, les résultats du modèle 1D très sont proches de la thermodynamique. Pour un rapport O/C égal à 1, on distingue une légère bosse dans la courbe. Celle-ci est plus nette que sur la fig. 5.9, réalisée pour une puissance plasma plus élevée. Cependant, les tendances des résultats expérimentaux sont similaires au modèle 1D. Pour $O/C > 1,5$, les résultats expérimentaux et les résultats du modèle 1D sont proches des résultats du modèle thermodynamique.

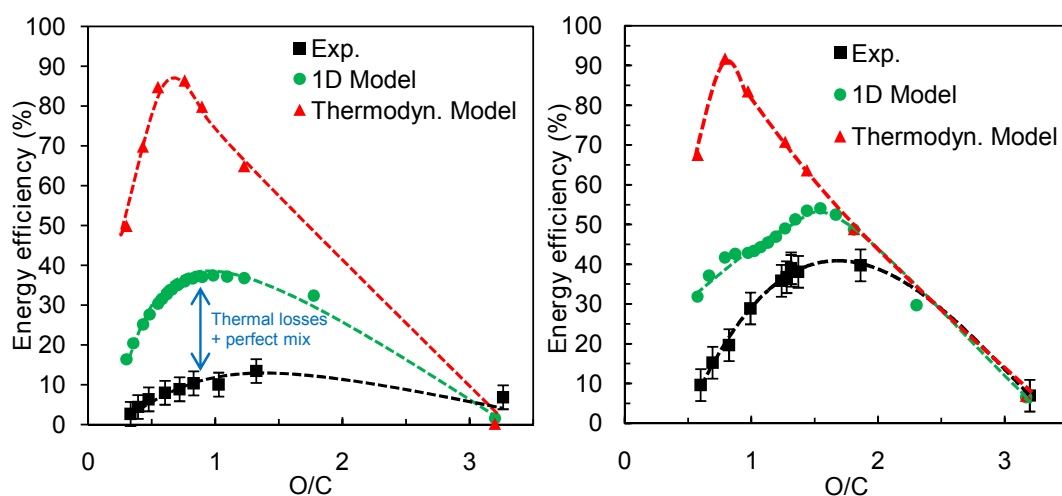


FIGURE 5.18: Comparaison du modèle thermodynamique et du modèle 1D avec les résultats expérimentaux en fonction de O/C. A gauche : Forte charge. A droite : Faible charge.

La fig. 5.19 confirme que, dans les conditions étudiées, le vaporeformage et le reformage à sec interviennent très peu dans le reformage du gazole par les gaz d'échappement. En effet, en prenant comme référence les fractions molaires initiales de H_2O et CO_2 (~4 %), CO_2 est créé le long de l'axe du réacteur. Une fraction élevée de H_2O est produite (+ 6 %) en raison des réactions impliquant le radical hydroxyle ($\text{OH} \cdot$). Les radicaux hydroxyles sont très réactifs et promeuvent la production de H_2O . La légère production de CO_2 et la forte production de H_2O entraînent une diminution de la production de gaz de synthèse et en particulier une diminution de H_2 . Néanmoins, après le pic réactionnel, H_2O et CO_2 diminuent légèrement pour former H_2 et le CO . En conséquence, la réaction de gaz à l'eau, le vaporeformage et le reformage à sec jouent un rôle mineur dans le processus réactionnel après le pic de la réaction. Pour atteindre l'équilibre cinétique, un réacteur adiabatique 6 fois plus long est nécessaire.

Ces résultats corroborent les résultats expérimentaux qui montrent un taux de conversion élevé mais une faible sélectivité en H_2 , au maximum 40 % (cf. figure 3.15). Toutefois, dans l'état actuel de développement de notre banc expérimental et des moyens de diagnostics associés, il n'est pas possible de comparer les vitesses de réaction expérimentales avec le modèle. Une telle comparaison nécessite des méthodes avancées de diagnostic (intrusives et/ou non-intrusives), telles que la spectrométrie de masse ou la spectroscopie d'émission optique.

Influence de la pression

La pression considérée est la pression absolue. La puissance électrique dissipée par le plasma varie linéairement avec la pression. Elle est de 683 W à pression atmosphérique et atteint 930 W à 2,5 bars. Ces puissances ont été utilisées en entrée du modèle.

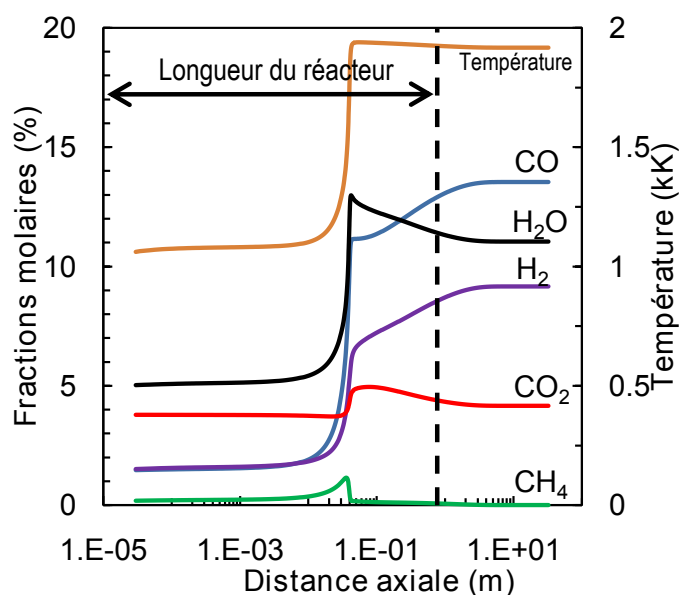


FIGURE 5.19: Evolution des espèces majoritaires et de la température le long de la post-décharge. Point de fonctionnement 2. $O/C = 1,54$.

On peut observer sur la fig. 5.20 qu'expérimentalement, la pression a un effet positif sur les performances du système. Pour une pression de 2,5 bars, les résultats deviennent très proches du modèle 1D car les temps de séjour expérimentaux s'allongent et se rapprochent de l'équilibre chimique. Sur le modèle 1D, l'influence de la pression a un rôle mineur et tend légèrement à diminuer les performances du système.

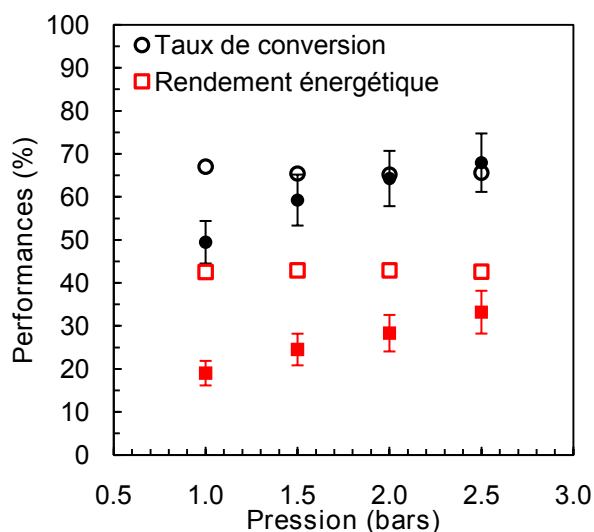


FIGURE 5.20: Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle 1D sur l'influence de la pression. Point de fonctionnement 2. $O/C = 0,91$. (■) : Expérimentations. (□) : Modèle 1D.

5.4 Modèle couplé CFD-cinétique en 2D axisymétrique

Cette partie a fait l'objet de la publication d'un article dans la revue à comité de lecture : Energy & Fuels [215]. Cet article porte le titre : *2D Axisymmetric Coupled Computational Fluid Dynamics-Kinetics Modeling of a Nonthermal Arc Plasma Torch for Diesel Fuel Reforming*. L'introduction de cet article a été reportée au chap. 1 et a été étoffée. L'article est fourni dans son intégralité en annexe E.

5.4.1 Abstract

The present study is dedicated to the 2D axisymmetric coupled computational fluid dynamics-kinetics modeling of a plasma-assisted diesel fuel reformer developed for two different applications : (i) onboard H₂ production for fuel-cell feeding and (ii) NO_x trap regeneration. These cases correspond to very different reaction conditions. In the first case, diesel fuel reacts with air, while in the second case, it reacts with diesel engine exhaust gas. The plasma is modeled with a simple power source domain. *n*-Heptane has been chosen as a surrogate molecule for diesel fuel. A reduced kinetic mechanism is used for the study. Both cases have been studied under adiabatic and nonadiabatic postreactor conditions. We can distinguish four zones in the torch : a reactant heating zone, a plasma zone, a mixing zone, and a postdischarge zone. The main precursors of the reforming reactions are H, O, and OH radicals. The oxygen rate is a key point of the application. The thermal losses make the reforming reaction difficult to ignite and beget a lower syngas production and a lower postdischarge temperature. For the nonadiabatic reactor, the results have been compared to experimental data. The model predicts relevant gas fractions.

5.4.2 Mathematical Model

Assumptions

The 2D axisymmetric model studied is based on the following main assumptions :

- The plasma is modeled as a homogeneous high-density power source under thermodynamics equilibrium, and thus the nonequilibrium phenomena are not taken into account.
- The kinetic mechanism does not consider the excited or charged species.
- Gravitational effects are not taken into account.
- The gas is treated as semicompressible. The mass density depends on the temperature.

Governing Equations

The stationary conservation equations can be written in the generalized form as

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} \phi) = \nabla \cdot (\Gamma_{\phi} \nabla \phi) + S_{\phi} \quad (5.5)$$

where ρ is the fluid mass density, \vec{V} the velocity vector, Γ_{ϕ} the diffusion coefficient, S_{ϕ} the source term, and ϕ the scalar variable that must be solved in the various conservation equations. ϕ , Γ_{ϕ} , and S_{ϕ} are given for each conservation equation in Tableau 5.5.

u, v, w, μ_l, μ_t, P are $x, y,$ and z velocity, laminar viscosity, turbulent viscosity, and pressure, respectively. h, λ, C_p, Pr_r are the enthalpy, thermal conductivity, specific heat, and Prandtl number, respectively. X_i is the mass fraction. k, P_k, ϵ, C_1 and C_2^* are the turbulent kinetic energy, production rate of the turbulent kinetic energy, dissipation rate, 1.42 (model constant) and model nonconstant coefficient, respectively. The viscosity and specific heat depend on the temperature. The thermodynamic and transport properties have been taken from the *CHEMKIN* thermodynamic [216] and transport databases [217].

 TABLEAU 5.5: ϕ, Γ_ϕ and S_ϕ for Each Conservation Equation

Conservation equations	ϕ	Γ_ϕ	S_ϕ
Mass	1	0	0
Momentum	u, v and w	$\mu_l + \mu_t$	$-\nabla P$
Energy	h	$\frac{\lambda}{C_p} + \frac{\mu_t}{Pr_{t,h}}$	0
Mass fraction	X_i	$\frac{\lambda}{C_p} + \frac{\mu_t}{Pr_t}$	0
Kinetic energy	k	$\mu_l + \frac{\mu_t}{Pr_{t,k}}$	$P_k - \rho \epsilon$
Dissipation rate	ϵ	$\mu_l + \frac{\mu_t}{Pr_{t,\epsilon}}$	$\frac{\epsilon}{k}(C_1 P_k - \rho C_2^* \epsilon)$

The equations have been solved using the commercial CFD code *Fluent* v. 12.1. The SIMPLE algorithm and pressure-based solver have been used. The renormalization group (RNG) $k-\epsilon$ turbulence scheme has been chosen. The RNG $k-\epsilon$ model is a classical turbulence scheme used for swirl-dominated combustion flows. The RNG $k-\epsilon$ model considers several scales of turbulence, contrary to the standard $k-\epsilon$ model, which considers only one scale of turbulence. It guarantees that turbulent mixing is computed at the finest possible case regarding the mechanical conditions. As in the case of a rotating flow, we considered using the RNG formalism of the $k-\epsilon$ model because it is known to give better results in this case [218]. Both schemes are not different because they both use a closure on the same two variables. We did not compare the quality result for the two schemes because there is no evidence in the literature showing that the results should be degraded in our case.

The turbulence-chemistry interaction model is based on the eddy dissipation concept (EDC). It assumes that reactions occur on small turbulent scales, called fine scales. We know that the EDC model may be influenced by the mixing conditions : the mixing time and fine scale fraction at the cell level. We know that specific works show the influence of this effect [219], but our goal is to evaluate, at this step, the limits and needs of classical computing schemes.

The radiation emitted by the plasma has not been taken into account because,

in a developed MHD model, assuming an optically thin plasma, we have shown that the arc radiation is negligible in the energy equation compared to Joule heating and convection (about 4 orders of magnitude).

Computational grid and boundary conditions

The torch geometry is presented in Figure 5.21 and corresponds to a real experimental setup, shown in Figure 2.8. It is composed of two separated zones : the plasma zone and the postdischarge zone with 70 mm/4 mm and 500 mm/11 mm length/inner radius, respectively, with a divergent between both zones. Let us point out that the plasma zone is the part where the arc plasma really takes place, whereas the postdischarge zone is an active or passive zone, located downstream of the plasma zone, where reactions ignited in the plasma zone continue to take place. The whole reactor domain has been meshed to obtain significant information about the entry zone, the reactive plasma zone, and the mixing zone. The postdischarge zone has also been entirely meshed to obtain the syngas production reached at the exit in order to compare them to experiments. The grid mesh is exclusively composed of hexaelements and contains 13 456 cells. The mesh is structured and exclusively composed of rectangular elements. In the nozzle, the mesh cell size is $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$. The number of cells is 20 in the radial direction in the whole torch. In the postdischarge zone, the mesh is released in the axial direction. The mesh is not refined at the wall. A sensibility study is made on the mesh density and shows that our mesh was refined enough. The plasma source, modeled by a source term of power, is implemented by means of a user defined function (UDF) in a limited zone of 1 mm/70 mm radius/length, respectively, in the center of the nozzle.

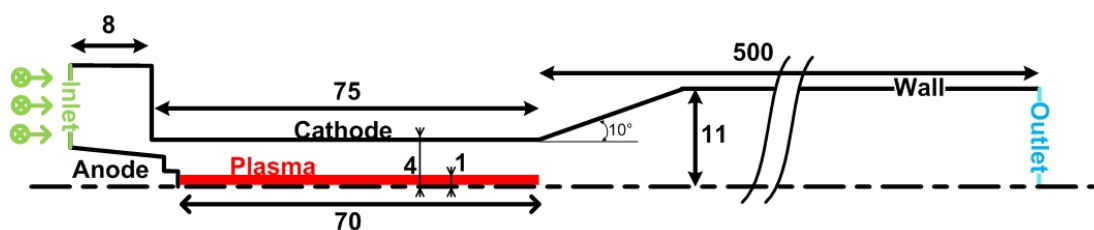
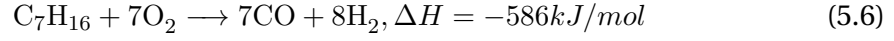


FIGURE 5.21: Scheme of the computational grid (unit : mm).

The boundary conditions are detailed in Tableau 5.6. The atmospheric pressure is imposed at the outlet. Experimentally, the diesel fuel is vaporized externally by a plug-flow system and then mixes with the exhaust gas before entering the torch. The mixture temperature measured by a thermocouple before entering the torch is about 573 K and is used as the inlet parameter of the model. A swirl injection is applied at the inlet. The swirl allows the wall stabilization of the plasma, the rotation of the arc root to avoid fast destruction of the electrode, and coverage of a higher reaction volume. The swirl intensity has not been evaluated. Experimentally, the flow is injected tangentially to the anode. This corresponds to an infinite swirl number. In the system, we injected a small component of the axial velocity in order to run the simulation and stay close to the experimental parameters. After the bottleneck, the swirl intensity (tangential velocity over axial velocity) varies between 1 and 2. Thus, the bottle-

neck leads to a strong decrease in the swirl intensity, and the boundary conditions before the bottleneck will not slightly influence the results. The injected species for both cases studied are detailed in Tableau 5.7. The first case corresponds to the partial oxidation reaction, which is highly exothermic [220] :



The second operating condition corresponds to a real diesel engine exhaust gas for a low engine load. The high content of H_2O and CO_2 in the plasma gas (up to 5%) leads to energetically unfavorable conditions compared to the partial oxidation commonly studied. Indeed, in addition to PO_x , the steam and dry reforming of n -heptane can occur and are significantly endothermic reactions. These reactions are represented by the two equations hereafter [220, 221] :

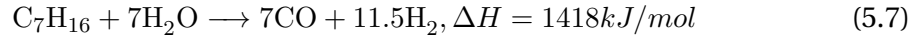


TABLEAU 5.6: Boundary Conditions of the 2D Axisymmetric Model

	Inlet	Outlet	Walls	Axis
V (m/s)	Vortex profile	$\frac{\partial V}{\partial \bar{n}} = 0$	0	$\frac{\partial V}{\partial \bar{n}} = 0$
T (K)	573 K	$\frac{\partial T}{\partial \bar{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \bar{n}} = 0$ or $\frac{\partial T^2}{\partial^2 \bar{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \bar{n}} = 0$
P (Pa)	$\frac{\partial P}{\partial \bar{n}} = 0$	1.013×10^5	$\frac{\partial P}{\partial \bar{n}} = 0$	$\frac{\partial P}{\partial \bar{n}} = 0$
k (m ² /s ²)	k_i	$\frac{\partial k}{\partial \bar{n}} = 0$	0	$\frac{\partial k}{\partial \bar{n}} = 0$
ϵ (m ² /s ³)	ϵ_i	$\frac{\partial \epsilon}{\partial \bar{n}} = 0$	0	$\frac{\partial \epsilon}{\partial \bar{n}} = 0$
X_i	X_i	$\frac{\partial X_i}{\partial \bar{n}} = 0$	0	$\frac{\partial X_i}{\partial \bar{n}} = 0$

Kinetic mechanism

A n -heptane (C_7H_{16}) molecule has been chosen for the calculations because it is a commonly used surrogate molecule for diesel fuel. n -Heptane has a cetane number of approximately 54 [138] which is very similar to conventional diesel fuel. This choice has been detailed in ref [181].

TABLEAU 5.7: *Inlet Composition for the Two Cases Studied*

Conditions	Case 1 : PO _x	Case 2 : NO _x trap regeneration
Total reactants mass flow (g/s)	0.75	1.04
C ₇ H ₁₆ (% _{mol})	5.66	3.85
O ₂ (% _{mol})	19.81	13.11
N ₂ (% _{mol})	74.53	74.12
CO ₂ (% _{mol})	0	4.16
H ₂ O (% _{mol})	0	4.76

The plasma-assisted reforming process is far from combustion processes because of the low amount of oxygen, O/C ~1 and O/C > 2 for reforming and combustion, respectively. Furthermore, because of the presence of H₂O and CO₂, the conditions of exhaust gas fuel reforming are very far from those of partial oxidation. However, the relevance of a combustion kinetic mechanism has been proven by Benilov and Naidis for low-current arc discharge [213].

To avoid large computational times, a reduced mechanism of *n*-heptane, developed for combustion, has been chosen. However, reduced mechanisms are valid in a narrow conditions range with respect with the detailed mechanism. In a first step, several mechanisms [141, 142, 205, 222–224] have first been tested numerically for both PO_x and exhaust gas fuel reforming conditions : rich condition, atmospheric pressure, and low temperature. The kinetic model used the Senkin module of the *CHEMKIN* II package, which simulates a plug-flow reactor (PFR). The model has been run for a long numerical time (~10⁸ s) corresponding to the steady state. The results are checked against a thermodynamic-model-based T&TWinner database [214], with the same inlet molar fractions. The output data of the thermodynamic model are the species molar fractions as a function of the temperature. For the outlet temperature of the *CHEMKIN* kinetic model, we compare the outlet molar fractions of the main species with the molar fractions of these species for the same temperature from the thermodynamic model.

Unfortunately, most of these mechanisms turned out to be not adapted to the reforming conditions. The kinetic outlet molar fractions are very far from the thermodynamic model because of the low outlet temperature. The only kinetic mechanism, with less than 50 species and 50 reactions, that gave coherent results in terms of outlet molar fractions for exhaust gas fuel reforming conditions is presented in Appendix F. It is taken from ref [225] and contains 18 species and 41 reactions. No charged or excited species are considered. The kinetic mechanism does not include NO chemistry. From an energy balance point of view, nitrogen-based species will not intervene. NO_x, NH₃, and CN compound production is, of course, of interest regarding the environmental impact of gas emission. Studies made with a gas chromatography-mass spectrometry apparatus have shown that cyanides were in trace amounts but no ammonia was observed.

5.4.3 Results and discussion

First, the effect of the inlet composition has been investigated in terms of temperature, syngas production, and turbulence for an adiabatic reforming torch. Then, the effects of thermal losses on the kinetics evolution and temperature have been studied and compared with the experimental results. N_2 is never shown for convenience reasons.

H_2 Fuel-Cell Feeding Application

A first inlet composition, corresponding to the PO_x condition, has been studied in order to produce syngas, which can be used in fuel cells, after a treatment unit. The input power is 1000 W. The thermal losses are not considered.

Figure 5.22 displays the H_2 molar fraction in the fluid domain in which we can observe a delay in H_2 production in the nozzle because of the significant temperature gradient in the radial direction. In this zone, the torch cannot be considered as a PFR. Once the flow is well mixed, this delay in conversion is not very important because of the lower temperature on the axis. At the outlet, the temperature and species gradients in the radial direction are relatively low and the H_2 concentration is homogeneous in the postdischarge zone. So, the results represented along the axis allow a study of the phenomena occurring in the plasma zone and are representative of the postdischarge sections. Figure 5.23 presents the evolution of the main species and the temperature along the reactor axis and Figure 5.24 the minority species present in the first 150 mm of the torch. We can distinguish four distinct zones. The first zone corresponds to heating of the reactants (C_7H_{16} and O_2). In the very beginning of the plasma zone, a strong mixing is observed because of the geometry of the plasma torch. In this heating zone, the radical densities do not vary much until an axial distance of 37 mm. Then, C_7H_{16} attains a sufficient temperature to be subjected to pyrolysis. Thermal decomposition of *n*-heptane leads to the growth of many species and radicals such as CH_3 , H , OH , and O , which are known to play a significant role in the reforming reactions.

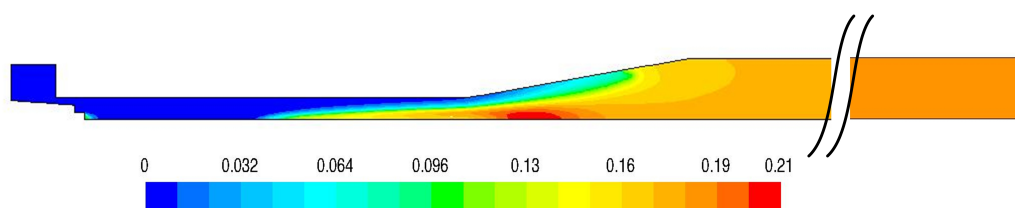


FIGURE 5.22: H_2 molar fraction in the fluid domain. PO_x condition. $O/C=1$. $P_{plasma} = 1000$ W.

The second zone begins in the middle of the plasma zone located at 44 mm from the input. Thanks to the high concentration of radicals, the reforming reactions take place in the plasma zone. In the beginning of the PO_x reaction, while most of the species densities decrease, we can see a bump of CH_3 and CH_3HCO , the species oxidation of which helps the PO_x reaction to ignite by a quick increase in the temperature. Reaction 38 (see Appendix A) is ignited by the H species produced and leads to a chain reaction dominated by reaction 1, reaction 38, and the reversed reaction 3. As a

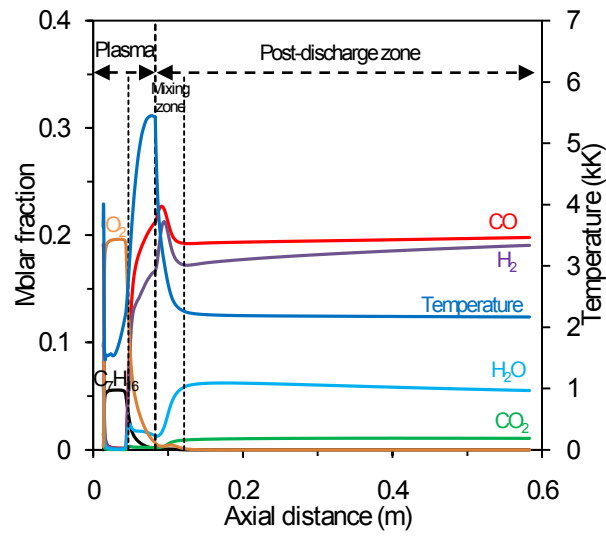


FIGURE 5.23: Evolution of the temperature and main species along the reactor axis. $P_{plasma} = 1000\text{ W}$.

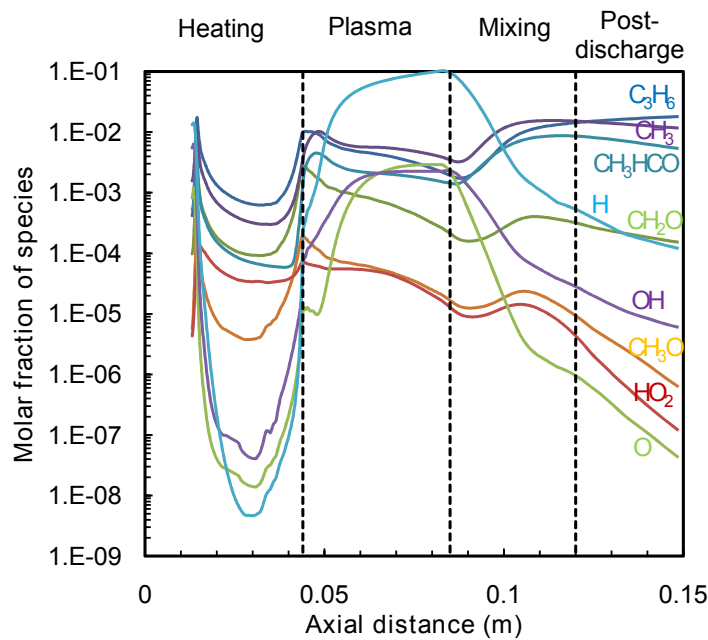


FIGURE 5.24: Evolution of the minority species in the beginning of the torch axis.

consequence, we can also observe a high increase of the very reactive radicals H (up to 10%), O, and OH. A sudden decrease of C_7H_{16} and O_2 and a significant increase of the temperature are observed. The significant increase of the temperature is due to the very exothermic properties of the partial oxidation reaction. The temperature in the domain is displayed in Figure 5.25. The decrease of C_7H_{16} and O_2 implies a sudden increase of H_2 and CO by radical recombination until the end of the plasma zone but also a small amount of H_2O . The bump of H_2O (+2.2%) is mainly due to the reactions involving OH.

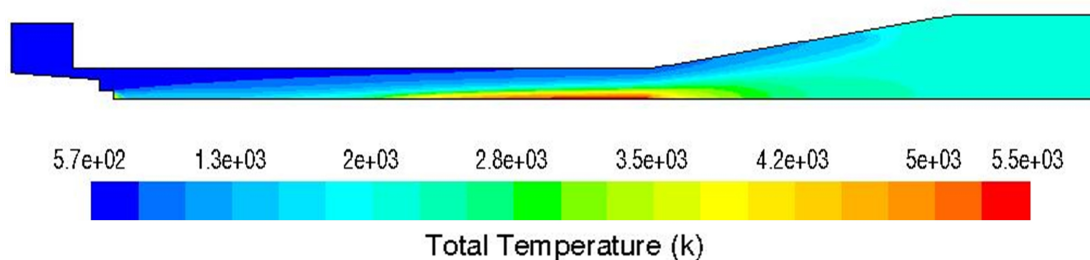


FIGURE 5.25: Temperature field in the plasma zone and mixing zone. PO_x condition.

The third zone, just downstream of the plasma zone, is a mixing zone. In the PO_x conditions, the mixing zone corresponds to the divergent zone. The hot gas coming from the plasma zone and the cold gas that passes around the plasma zone are mixed. The strong mixing downstream of the plasma zone is highlighted in Figure 5.26 by the turbulent intensity. It leads to a significant drop of the temperature and a drop of the H_2 and CO molar fractions. We can also observe a jump of the H_2O production (+6.2%) and a slight increase of the CO_2 production (+1%). The steam production comes mainly from thermal decomposition of species such as CH_2O and from reaction 40 around the arc, where the temperature is around 2200 K. The radicals H, O, and OH, which were present only close to the axis because of high temperature needed, are mixed together with other species that exist only around the plasma. As a consequence, we can observe a bump of most the minority species. Because these species have a short lifetime, they decrease in the end of the mixing zone.

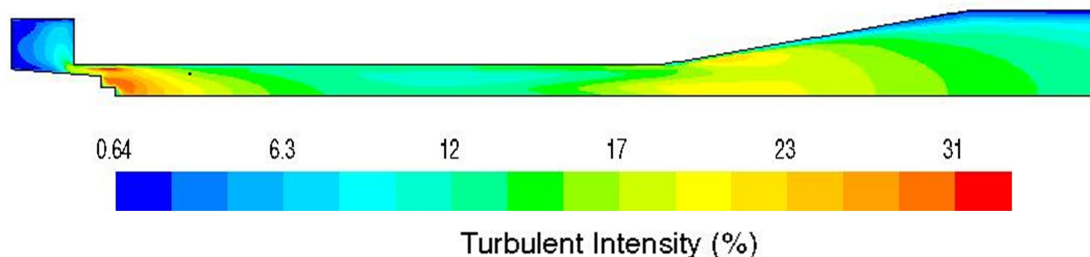


FIGURE 5.26: Turbulent intensity in the plasma zone and mixing zone. PO_x condition.

The fourth zone, downstream of the mixing zone, is the postdischarge zone. The reactions ignited in the plasma zone continue to take place. Along the postdischarge zone, CO and H₂ slightly increase, H₂O and the temperature slightly decrease, and CO₂ remains constant. The reversed reaction of reaction 3 results in a slight H₂ increase and a H₂O decrease. Indeed, the preexponential factor (*A*) of reaction 3 is very low and the temperature is not sufficient to increase the reaction speed. As a consequence, this endothermic reaction has a long characteristic time, which explains the observed trends. At the outlet, the H₂ and CO molar fractions reach 19% and 19.8%, respectively.

These results can be compared to the results of the 1D multistage model from ref [148], which use a *n*-octane detailed mechanism. The main PO_{*x*} reaction precursors are similar : H, O, OH, and CH₃. The reactions follow the same scheme with a jump of these precursors just before PO_{*x*} ignition and then a decrease of these precursors to the benefit of H₂ and CO.

The velocity profiles are shown in Figure 5.27. The profile near the wall has been plotted at a distance of 0.7 mm from the wall in the plasma zone (*y* = 3.3 mm). However, in the postdischarge zone, it corresponds to a distance of 7.7 mm from the wall. The gas is highly accelerated until 60 m/s in the injection zone because of the bottleneck. In the plasma zone, the high temperature increase leads to a very low mass density and thus a high volumetric flow rate and a velocity of up to 110 m/s. Consequently, the species residence time is very low in the plasma zone. The total average residence time is comprised between 23 ms, for the part of the gas going through the plasma, and 30 ms, for the gas passing next to the walls. In the postdischarge zone, except in the boundary layer, the velocity is homogeneous in the radial direction.

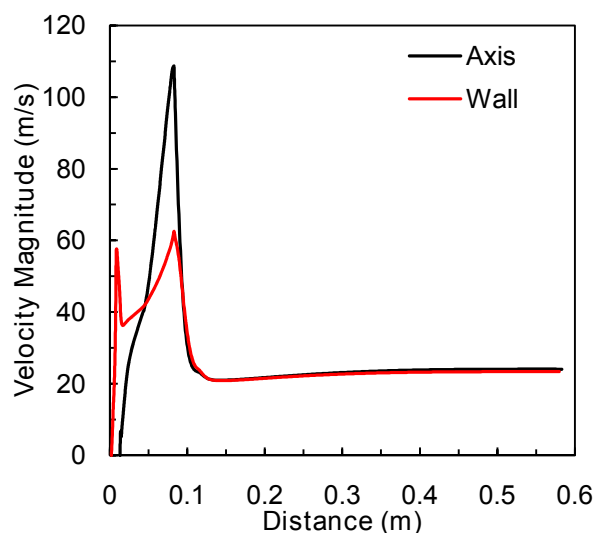


FIGURE 5.27: Velocity magnitude on the axis and on a line near the cathode wall (*y* = 3.3 mm).

NO_x Trap Regeneration Application

Figure 5.28 shows the evolution of the main species and temperature along the axis for the NO_x trap regeneration condition. The first zone, corresponding to the heating of the gas, is longer due to the high fractions of H₂O and CO₂ in the inflow and a higher mass flow rate. As a result, the second zone is shorter and leads to a lower temperature peak (4200 K). A part of the plasma energy is absorbed by CO₂ and H₂O, which are already oxidized species and have a high heat capacity. As a consequence, C₇H₁₆ and O₂ are not totally consumed in the second zone and a high fraction of these species appear in the mixing zone. Downstream of the mixing zone, the speed of the reforming reactions is lower than that in the PO_x conditions. This phenomenon, already observed in ref [181], is due to the low concentration of oxygen in the gas leading to lower temperature.

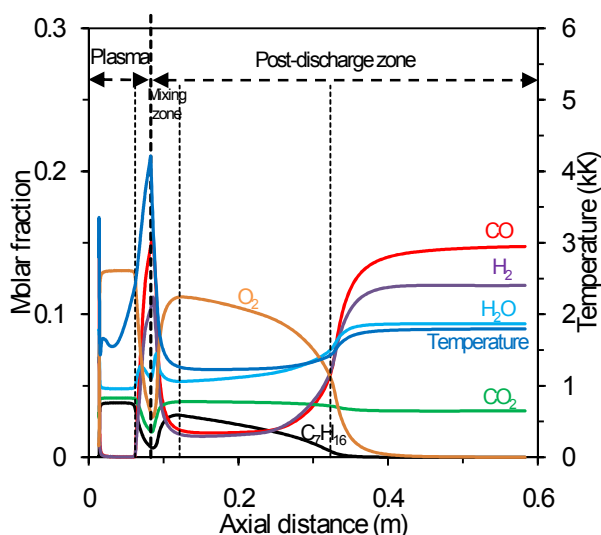


FIGURE 5.28: Evolution of the temperature and main species along the reactor axis for the NO_x trap application. $P_{plasma} = 1000$ W.

We can distinguish two different zones in the postdischarge zone. In the first part, the PO_x reaction continues to occur, raising the temperature and, therefore, accelerating the reaction. All *n*-heptane is consumed before O₂. C₇H₁₆ is successively cracked into smaller hydrocarbons as C₇H₁₅, C₃H₆, and CH₃. This results in a slight increase of the temperature due to the exothermic property of oxidation. In the middle of the postdischarge zone, we there is a runaway of the PO_x reaction, which leads to a high increase of the temperature and syngas production. From an axial distance of 0.4 m, we can observe a slight consumption of CO₂ and H₂O and the temperature decreases. This shows that the dry and steam reforming slightly occurs in this part. A submechanism of the dry reforming is modeled by the reversed reaction of reaction 15, which produces CO and OH. It is known that the OH radical has a significant role in the reforming reaction ignition.

Influence of Thermal Losses and Comparison with Experimental Data

The postdischarge walls are mainly composed of ceramics mullite C530, which has a density of 2400 kg/m^3 , a specific heat of 753 J/(kg.K) , and a thermal conductivity of 2 W/(m.K) . The external temperature is set to 300 K . Convection is neglected. For the PO_x conditions, the experimental data used for the comparison are taken from unpublished results. For the second case, the experimental data are taken from ref [181]. In the latter case, the injected power has been increased to 1200 W because 1000 W is not sufficient to ignite the reforming reactions.

Figure 5.29 shows the evolution of the main species and temperature for the PO_x conditions. In order to compare both models, with and without thermal losses, this figure displays also the temperature and H_2 and H_2O fractions for the adiabatic and nonadiabatic reactors. Because the thermal losses are only implemented in the post-discharge zone, we do not observe any difference in the plasma zone. The temperature decreases quickly from 2200 to 1100 K downstream of the mixing zone. In the end of the postdischarge zone, we observe a slight increase of the H_2O molar fraction, leading to a slight decrease of H_2 . The thermal losses lead to a too low temperature to ignite the steam reforming reaction and lead to lower H_2 and CO production.

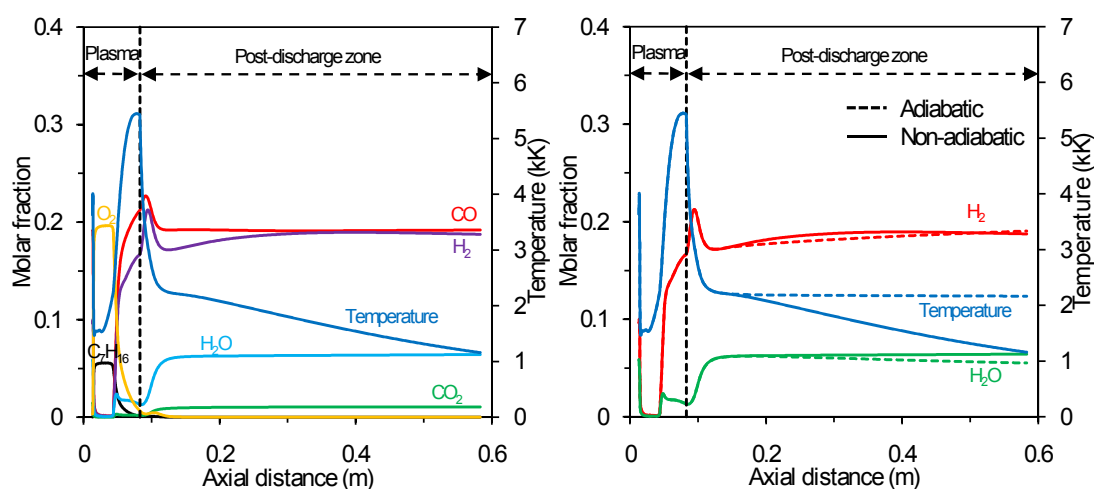


FIGURE 5.29: Evolution of the temperature and main species along the nonadiabatic reactor axis for the PO_x condition (left) and comparison with the adiabatic model (right). $P_{\text{plasma}} = 1000 \text{ W}$.

The results for the NO_x trap regeneration condition are shown in 5.30. In the plasma zone, because the input power applied is higher in the nonadiabatic model, the temperature is higher and the reforming reactions occur more quickly. H_2O and CO_2 reach the same values, but the thermal losses lead to a decrease of syngas in the second part of the postdischarge zone. Consequently, a good insulation is needed to improve performances of the system.

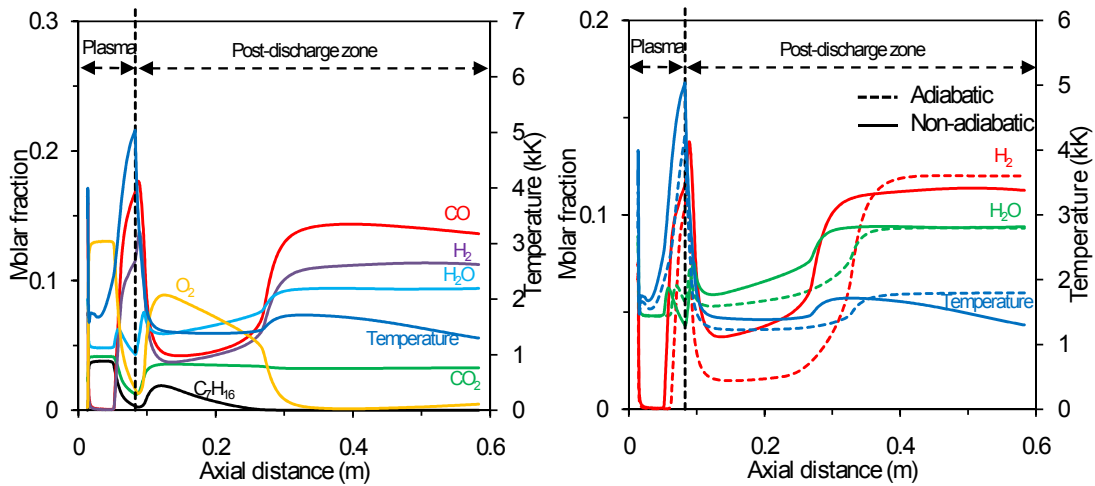


FIGURE 5.30: Evolution of the temperature and main species along the nonadiabatic reactor axis for the NO_x trap regeneration condition (left, $P_{plasma} = 1200$ W) and comparison with the adiabatic model (right).

Tableau 5.8 shows a comparison of both cases with experiments. The model predicts relevant syngas fraction rates in both cases. In the PO_x condition, the difference in CO_2 production comes mainly from gas nonhomogeneity in the experimental reactor. The phenomenon is weaker in the exhaust gas reforming condition where a significant fraction of CO_2 is injected.

TABLEAU 5.8: Comparison between the 2D Model and Experiments. Dry molar fractions are considered.

	Cas	P_{plasma} (W)	O/C	CO	CO_2	H_2
Model	PO_x	800	1,2	18.7	1.42	17.3
Exp.	PO_x	790	1,2	18.6	2.78	14.2
Model	NO_x trap	1200	1	15.7	3.8	12.9
Exp.	NO_x trap	1178	1	16.0	4.1	10.8

Even if the trends are similar for the nonadiabatic case, we observe a significant shift between the model and the experimental data for the temperature. The experimentally measured temperatures given by thermocouples are several hundreds of kelvins lower than the predicted temperatures obtained by the model. One explanation is certainly linked to the fact that the thermocouples do not directly measure the gas temperature but a temperature resulting from the thermal equilibrium of the thermocouples between the convective gas temperature and the radiation exchanges between the thermocouple and the walls, which are much colder than both the gas flow and the thermocouple.

5.4.4 Conclusions

We have successfully implemented a coupled CFD-kinetics model in order to study plasma-assisted reforming of diesel fuel in partial oxidation conditions and a poor oxidative condition corresponding to two different applications. The plasma torch used experimentally has been modeled. First, the study has focused on the influence of thermal losses in the reforming processes for both cases. Then, the numerical results have been compared with experimental results. Among the most important results to point out, one can quote the following :

- The model shows a very good correlation with the experimental data in terms of H_2 , CO, and CO_2 outlet fractions.
- Four zones can be extracted for each case : a reactant heating zone, a plasma zone, a mixing zone, and a postdischarge zone.
- The main precursors of the reforming reactions are very reactive species : atomic hydrogen (H), atomic oxygen (O), and hydroxyl radical ($OH \cdot$).
- O_2 and the temperature are the key points of the plasma-assisted reforming process. The higher the inlet oxygen rate, the higher the temperature, the quicker the reforming reactions, and the higher the syngas production.
- The thermal losses in the postdischarge lead to a more difficult ignition of the reforming reactions and lead to a decrease of syngas production in the postdischarge zone. A good insulation of the postdischarge zone is needed to raise the performances.

The perspectives of the model are implementation of a 3D model able to better reproduce the swirl flow and interactions with kinetics. A more detailed kinetic mechanism may be implemented depending on the growth of numerical resources.

5.5 Conclusion du chapitre

La modélisation offre un outil capable d'appréhender les phénomènes physico-chimiques intervenant au sein du plasma et de prédire le comportement du système sur une large gamme de conditions opératoires. Les modèles développés dans ce chapitre pour l'étude du reformage d'hydrocarbures sont de complexité croissante : 3D non-réactif, 0D thermodynamique, 1D cinétique et CFD/cinétique couplé en 2D axi-symétrique.

Le modèle 3D non-réactif permet d'obtenir rapidement les pertes de charge à l'entrée de la torche, et d'optimiser la géométrie de la zone d'entrée afin de diminuer ces pertes de charge. En fonction des cas, les pertes de charge, qui dépendent essentiellement du débit sont de l'ordre de 150 mbar. L'optimisation de la zone d'entrée a permis de réduire de 10 à 25 % ces pertes de charge et donc d'obtenir des valeurs de l'ordre de 100 mbar compatibles avec la pression disponible en bout de ligne d'échappement.

Le modèle 0D thermodynamique montre que le rendement énergétique est fortement dépendant du rapport O/C. Dans la plage de O/C qui nous intéresse, le rendement maximal que l'on peut atteindre est compris entre 60 et 90 %. Les maxima de performances sont obtenus avec ce modèle pour des rapports stœchiométriques du gazole avec tous les atomes d'oxygènes présents dans le gaz d'échappement (y compris CO_2 et H_2O).

Un schéma cinétique très détaillé du *n*-heptane a été sélectionné à partir de la littérature afin d'obtenir des informations sur les intermédiaires réactionnels, et surtout sur l'influence des radicaux dans les réactions de reformage. Quatre paramètres ont été étudiés au cours d'une étude de sensibilité avec le modèle 1D cinétique dans les conditions de purge d'un NO_x trap : le rapport O/C, le rayon de l'arc plasma, l'enthalpie initiale des gaz et la pression.

L'ensemble des résultats montrent l'importance de la thermique et du taux d'oxygène dans le gaz plasmagène pour l'accroissement des rendements. Une plage de fonctionnement de O/C comprise entre 2 et 2,5 est la plus adaptée. La maximisation de la densité de puissance dans la zone plasma augmente le nombre de radicaux créés ainsi que la température avant la zone de mélange. Néanmoins, les effets sont très atténués par la zone de mélange qui considère un mélange homogène instantané avec les gaz passant autour du plasma. En conséquence, la densité de puissance injectée a peu d'influence pour les temps de séjour étudiés probablement à cause des hypothèses fortes de ce modèle (adiabaticité et mélange parfait et instantané des gaz). La zone de mélange parfaite a pour conséquence de noyer l'effet des radicaux et ne permet pas d'observer leurs effets sur la cinétique des réactions.

Le modèle 1D a montré une bonne cohérence avec les tendances expérimentales et thermodynamiques, mais avec un décalage important provenant surtout des fortes hypothèses du modèle .

Afin d'obtenir de meilleures corrélations entre la modélisation et les résultats expérimentaux, les pertes thermiques et un mélange non-parfait des gaz ont été pris en compte avec un modèle fluide 2D axisymétrique. Un schéma réactionnel réduit du *n*-heptane a été sélectionné afin de réaliser le couplage avec l'écoulement CFD. Ce modèle donne de bonnes corrélations avec les résultats expérimentaux concernant les fractions molaires des espèces en sortie. En revanche, les échanges thermiques entre les parois du réacteur expérimental, et notamment leur rayonnement qui n'est pas pris en compte dans le modèle, et les thermocouples étant importants, le modèle mis en place surestime la température du gaz en post-décharge. Les pertes thermiques ont un effet important sur les résultats du modèle. Dans tous les cas, il a été possible d'isoler 4 zones distinctes dans le processus de reformage : chauffage, plasma, mélange et post-décharge. Les principaux précurseurs des réactions de reformage sont des espèces très réactives comme H, O et le radical OH.

Conclusions et Perspectives

Les émissions d'oxydes d'azote, réglementées par les normes européennes Euro, obligent les constructeurs automobiles à innover en matière de dépollution. Ces normes imposeront une diminution de 56 % des émissions de NO_x pour les moteurs Diesel entre 2009 et 2014. La norme Euro 7, toujours en discussion au parlement européen, devrait encore plus contraindre les constructeurs. La réglementation des COV non-méthaniques et du CO_2 sont d'ores et déjà évoquée.

Pour répondre à ces contraintes toujours plus sévères, l'état de l'art a révélé qu'il existait deux techniques pour traiter les NO_x : soit directement à la source, soit le post-traitement. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié une technologie de reformage assisté par plasma du gazole par les gaz d'échappement afin de produire un gaz réducteur pouvant être utilisé dans un système de post-traitement des gaz d'échappement. L'application envisagée consiste à purger périodiquement d'un piège à NO_x par l'apport de gaz de synthèse produit par un reformeur.

Dans un premier temps, nous avons étudié expérimentalement une torche à arc tournant, à haute tension et faible courant, en conditions réactives. L'étude expérimentale a été réalisée avec un gaz de complexité croissante. L'oxydation partielle, le reformage autotherme puis le reformage par les gaz d'échappement du gazole ont été successivement étudiés. Pour l'oxydation partielle du gazole, de bonnes performances ont été atteintes avec un rendement énergétique allant jusqu'à 58 %. Le reformage autotherme a montré le caractère inhibiteur de la vapeur d'eau sur la production de gaz de synthèse. Le reformage du gazole par les gaz d'échappement (mélange de gazole et de gaz d'échappement sous forme gazeuse) a été effectué sur 2 points de fonctionnement moteur : à forte et faible charge. Le reformage dans de telles conditions a été démontré possible malgré un mélange énergétiquement défavorable à cause de la faible teneur en oxygène. Une étude de sensibilité sur le rapport O/C, le courant, le débit de gaz d'échappement et la longueur de la tuyère a été réalisée. Les résultats ont montré que le reformage du gazole par plasma était fortement dépendant de la quantité d'oxygène présente dans le milieu. Un rapport O/C compris

entre 1 et 1,5 a présenté généralement les meilleures performances. Une tuyère de 75 mm de longueur est également nécessaire pour améliorer les résultats. Aux débits étudiés (3,45 % des gaz d'échappement totaux déviés dans le reformeur), la purge du NO_x trap peut être estimée à 12 s à faible charge. Le couplage plasma-catalyse peut être envisagé pour préchauffer le reformeur et améliorer ses performances, ainsi que limiter la puissance électrique injectée en amorçant les réactions de reformage. Cette solution est envisagée à forte charge alors qu'à faible charge, la technologie plasma seule est applicable pour l'application embarquée.

Dans un second temps, l'état de l'art a montré qu'il n'existait pas dans la littérature de modèles 3D MHD appliqués aux torches plasma de faible courant et haute tension. Il semblerait que les instabilités de ce type de torche, causées par le faible champ magnétique induit, soit la cause de ce manque d'études. Les instabilités numériques ont été surmontées et un tel modèle MHD simplifié a donc pu être implémenté, moyennant des hypothèses simplificatrices comme l'ETL. Les résultats montrent une bonne concordance des tendances entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux. Néanmoins, l'hypothèse de l'ETL entraîne une surestimation de la tension. Après la mise en place du modèle à injection axiale, le modèle a été complexifié par la mise en place de l'injection vortex. Celle-ci provoque un enroulement hélicoïdal de l'arc, confirmé par les expérimentations. La tension est moins surestimée dans ce cas car l'injection vortex entraîne une longueur inférieure de la colonne plasma. Enfin, un modèle de reclaquage à la cathode a été mis en place afin de modéliser le fonctionnement *glidarc* de l'arc tournant du CEP. La forme des oscillogrammes sont très similaires à ceux observés expérimentalement, et le modèle montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux concernant la tension moyenne et la fréquence *glidarc*.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la modélisation du reformage du gazole en conditions réactives. Un modèle 3D a tout d'abord permis d'estimer les pertes de charge à environ 150 mbar en entrée de torche. Celles-ci ont été diminuées jusqu'à 25 % avec une géométrie légèrement différente et permettant d'obtenir des ordres de grandeur de pertes de charge compatibles avec l'application embarquée. Ensuite, un modèle thermodynamique a permis de donner les performances maximales pouvant être atteintes en fonction de O/C. Un modèle cinétique 1D hétérogène a révélé les tendances sur l'influence des différents paramètres, avec une bonne corrélation pour un O/C supérieur à 1,5 et des tendances cohérentes en dessous.

Enfin, un modèle plus complet, permettant de s'affranchir de la zone de mélange parfaite et du réacteur adiabatique du modèle 1D, a été développé en 2D axisymétrique. Ce modèle couplant CFD et cinétique chimique a montré dans chaque cas la présence de quatre zones distinctes dans la torche : une zone de chauffage, une zone plasma, une zone de mélange et une zone de post-décharge. Il donne également des indications sur les intermédiaires réactionnels amorçant les réactions de reformage : H, O et OH.

Cette étude, qui s'inscrit dans la continuité des recherches menées au CEP, sur la conversion d'hydrocarbures par voie plasma a permis de mettre en évidence une nouvelle application pour le plasma en plus de celles déjà étudiées auparavant : l'alimentation d'une pile à combustible, la synthèse et le traitement de nanoparticules de TiO_2 ou l'élaboration de carbone nanostructuré. Néanmoins, cette étude préliminaire réalisée uniquement sur la partie reformage du procédé de dépollution doit être testé

sur banc moteur afin de connaître les difficultés industrielles qui pourraient intervenir : pilotage, alimentation en gaz, source de courant électrique... Aussi, le couplage plasma-catalyse devrait être testé directement sur banc moteur pour se situer dans des conditions de température réalistes pour le catalyseur, difficilement reproductibles en laboratoire : rampe de montée en température, pertes thermiques...

Du point de vue de la modélisation, les perspectives du modèle 3D MHD sont la mise en place de pertes thermiques et de zones de gaine aux électrodes, d'un modèle de rayonnement des vapeurs métalliques aux électrodes et enfin, sur le long terme, la mise en place d'un modèle à 2 températures pour s'affranchir de l'hypothèse de l'ETL qui a une influence d'autant plus forte que le courant est faible. Concernant le couplage CFD/cinétique chimique, il serait intéressant de coupler un schéma plus complet du *n*-heptane ou d'une molécule plus grosse et plus représentative du gazole. Un modèle en 3D permettrait également de voir des zones d'hétérogénéité dans la torche, et d'observer réellement l'écoulement vortex réactif.

Bibliographie

- [1] ADEME : *Les véhicules particuliers en France*. Mai 2007.
- [2] <http://www.ademe.fr/particuliers/fiches/voiture/rub3.htm>.
- [3] Jean-Damien ROLLIER : *Etude théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors équilibre*. Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2006.
- [4] Guillaume PETITPAS : *Étude du reformage d'hydrocarbures liquides assisté par plasma hors-équilibre pour la production de gaz de synthèse*. Thèse de doctorat, MINES Paris-Tech, 2008.
- [5] http://www.citepa.org/emissions/nationale/aep/emissions_frmt_aep.pdf, 2008.
- [6] K. Kuo KENNETH : *Principles of combustion - second edition*. John Wiley & Sons, 2005.
- [7] A. ASTHANA, P. SESSIECQ, F. PATISSON et D. ABLITZER : *Modélisation de la formation des NO_x dans le lit d'un incinérateur d'ordures ménagères à grille*. SFGP, 2007. 11^e Congrès de la Société française de génie des procédés.
- [8] <http://www.freepistonjetengine.741.com/hcci.html>.
- [9] N. TAKAHASHI, H. SHINJOH, T. IJIMA, T. SUZUKI, K. YAMAZAKI, K. YOKOTA, H. SUZUKI, N. MIYOSHI, S. MATSUMOTO, T. TANIZAWA, T. TANAKA, S.-S. TATEISHI et K. KASAHARA : The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine : NO_x storage and reduction catalyst. *Catalysis Today*, 27:63–69, 1996.
- [10] S. MATSUMOTO : Recent advances in automobile exhaust catalyst. *Catalysis Surveys from Japan* 1, pages 111–117, 1997.
- [11] M. JUNG : *Mean-Value Modelling and Robust Control of the Airpath of a Turbocharged Diesel Engine*. Thèse de doctorat, University of Cambridge, 2003.
- [12] Y. LI, S. ROTH, J. DETTLING et T. BEUTEL : Effects of lean/rich timing and nature of reductant on the performance of a NO_x trap catalyst. *Topics in Catalysis*, 16 / 17(1-4), 2001.

-
- [13] N. TAKAHASHI, K. YAMAZAKI, H. SOBUKAWA et H. SHINJOH : The low-temperature performance of NO_x storage and reduction catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 70:198–204, 2007.
- [14] J.-S. CHOI, W. P. PARTRIDGE et C. S. DAW : Spatially resolved in situ measurements of transient species breakthrough during cyclic, low-temperature regeneration of a monolithic Pt/K/Al₂O₃ NO_x storage-reduction catalyst. *Applied Catalysis A : General*, 293:24–40, 2005.
- [15] W. EPLING, A. YEZERETS et N. CURRIER : The effect of exothermic reactions during regeneration on the NO_x trapping efficiency of a NO_x storage/reduction catalyst. *Catalysis Letters*, 110(1):143–148, 2006.
- [16] J.P. BREEN, C. RIOCHE, R. BURCH, C. HARDACRE et E.C. MEUNIER : Identifying critical factors in the regeneration of NO_x-trap materials under realistic conditions using fast transient techniques. *Applied Catalysis B : Environmental*, 72:178–186, 2007.
- [17] Brevet US/1994/5599758 : Regeneration of catalyst/absorber, Goal Line Environmental Technologies.
- [18] Brevet US/1997/5910097 : Exhaust emission control system with adsorbers for nitrogen oxides, Daimler-Benz Aktiengesellschaft.
- [19] Brevet WO/2006/002037 : Optimum use of fuel reformers for regeneration of particulate filters and NO_x traps, Massachusetts Institute of Technology.
- [20] V. MEDHEKAR, V. BALAKOTAIAH et M. P. HAROLD : TAP study of NO_x storage and reduction on Pt/Al₂O₃ and Pt/Ba/Al₂O₃. *Catalysis Today*, 121(3-4):226–236, MAR 30 2007. Air Pollution Abatement Catalysis Symposium (APAC), Cracow, Poland, Sep 21-24, 2005.
- [21] I. NOVA, L. LIETTI et P. FORZATTI : Mechanistic aspects of the reduction of stored NO_x over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap systems. *Catalysis Today*, 136(1-2):128–135, 2008. 20th Meeting of the North-American-Catalysis-Society (NAM), Houston, TX, Jun, 2007.
- [22] C. M. L. SCHOLZ, V. R. GANGWAL, M. H. J. M. de CROON et J. C. SCHOUTEN : Influence of CO₂ and H₂O on NO_x storage and reduction on a Pt-Ba/gamma-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 71(3-4):143–150, 2007.
- [23] M. TAKEUCHI et S. MATSUMOTO : NO_x storage-reduction catalysts for gasoline engines. *Topics in Catalysis*, 28(Nos. 1-4), 2004.
- [24] J. SUZUKI et S. MATSUMOTO : Development of catalysts for diesel particulate NO_x reduction. *Topics in Catalysis*, 28(1-4), 2004.
- [25] Y. JI, C. FISK, V. EASTERLING, U. GRAHAM, A. POOLE, M. CROCKER, J.-S. CHOI, W. PARTRIDGE et K. WILSON : NO_x storage-reduction characteristics of Ba-based lean NO_x trap catalysts subjected to simulated road aging. *Catalysis Today*, 151(3-4):362 – 375, 2010.
- [26] J.-J. HE, M. MENG, Z.-Q. ZOU et X.-X. HE : High-Temperature NO_x Storage and Sulfur-Resistance of the Lithium-Based Lean-Burn NO_x Trap Catalyst Pt/Li/TiO₂-Al₂O₃. *Catalysis Letters*, 136(3-4):234–242, 2010.
- [27] Z.-Q. ZOU, M. MENG, X.-Y. ZHOU, X.-G. LI et Y.-Q. ZHA : The Effect of Al₂O₃ Doping into TiO₂-ZrO₂ on the Storage and Sulfur-resistance Performance of the NO_x Trap Catalyst Pt/K/TiO₂-ZrO₂. *Catalysis Letters*, 128(3-4):475–482, 2009.

- [28] D. H. KIM, J. H. KWAK, J. SZANYI, X. WANG, G. LI, J. C. HANSON et C. H. F. PEDEN : Characteristics of Desulfation Behavior for Presulfated Pt-BaO/CeO₂ Lean NO_x Trap Catalyst : The Role of the CeO₂ Support. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(50):21123–21129, 2009.
- [29] Brevet WO/2006/131825 : LNT regeneration strategy over normal truck driving cycle, Eaton Corporation.
- [30] Brevet US/2007/0012032 : Hybrid system comprising HC-SCR, NO_x-trapping, and NH₃-SCR for exhaust reduction emission, Eaton Corporation.
- [31] Brevet WO/2006/131825 : LNT desulfation strategy with reformer temperature management, Eaton Corporation.
- [32] Brevet US/2007/0028601 : Device and method for exhaust gas aftertreatment, Daimler Chrysler.
- [33] S.-K. RYI, J.-S. PARK, D.-K. KIM, T.-H. KIM et S.-H. KIM : Methane steam reforming with a novel catalytic nickel membrane for effective hydrogen production. *Journal of Membrane Science*, 339:189–194, 2009.
- [34] M. M. YUNG, W. S. JABLONSKI et K. A. MAGRINI-BAIR : Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. *Energy & Fuels*, 23:1874–1887, 2009.
- [35] S.S. MALUF et E.M. ASSAF : Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. *Fuel*, 88:1547–1553, 2009.
- [36] J. N. ARMOR : The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A : General*, 176:159–176, 1999.
- [37] B. C. ENGER, R. LØDENG et A. HOLMEN : A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 346:1–27, 2008.
- [38] Z. Y. HOU, O. YOKOTA, T. TANAKA et T. YASHIMA : Surface properties of a coke-free Sn doped nickel catalyst for the CO₂ reforming of methane. *Applied Surface Science*, 233(1-4):58–68, 2004.
- [39] J. JUAN-JUAN, M. C. ROMAN-MARTINEZ et M. J. ILLAN-GOMEZ : Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming. *Applied Catalysis A-General*, 264(2):169–174, 2004.
- [40] N. LAOSIRIPOJANA et S. ASSABUMRUNGRAT : Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria. *Journal of Power Sources*, 158:1348–1357, 2006.
- [41] I. KANG et J. BAE : Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 159:1283–1290, 2006.
- [42] G. PETITPAS, J.-D. ROLLIER, A. DARMON, J. GONZALEZ-AGUILAR, R. METKEMEIJER et L. FULCHERI : A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14):2848–2867, 2007.
- [43] T. NOZAKI, W. FUKUI et K. OKAZAKI : Reaction Enhancement Mechanism of the Non-thermal Discharge and Catalyst Hybrid Reaction for Methane Reforming. *Energy & Fuels*, 22(6):3600–3604, 2008.

-
- [44] Y. CHAO, C.-T. HUANG, H.-M. LEE et M.-B. CHANG : Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasma-assisted catalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2):664–671, 2008.
- [45] Y. N. CHUN, H. W. SONG, S. C. KIM et M. S. LIM : Hydrogen-rich gas production from biogas reforming using plasmatron. *Energy & Fuels*, 22(1):123–127, 2008.
- [46] V. GOUJARD, J.-M. TATIBOUET et C. BATIOU-DUPEYRAT : Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas. *Applied Catalysis A-General*, 353(2):228–235, 2009.
- [47] M.W. LI, C.P. LIU, Y.L. TIAN, G.H. XU, F.C. ZHANG et Y.Q. WANG : Effects of catalysts in carbon dioxide reforming of methane via corona plasma reactions. *Energy & Fuels*, 20(3):1033–1038, 2006.
- [48] H. LONG, S. SHANG, X. TAO, Y. YIN et X. DAI : CO₂ reforming of CH₄ by combination of cold plasma jet and Ni/gamma-Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20):5510–5515, 2008.
- [49] Y.-C. YANG, B.-J. LEE et Y.-N. CHUN : Characteristics of methane reforming using gliding arc reactor. *Energy*, 34(2):172–177, 2009.
- [50] X. TAO, M. BAI, X. LI, H. LONG, S. SHANG, Y. YIN et X. DAI : CH₄-CO₂ reforming by plasma - challenges and opportunities. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(2):113–124, 2011.
- [51] F. OUNI, A. KHACEF et J. CORMIER : Syngas Production from Propane Using Atmospheric Non-thermal Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29(2):119–130, 2009.
- [52] D. H. LEE, K. T. KIM, M. S. CHA et Y. H. SONG : Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31:3343–3351, 2007.
- [53] D. H. LEE, K.-T. KIM, M. S. CHA et Y.-H. SONG : Plasma-controlled chemistry in plasma reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20, Sp. Iss. SI): 10967–10976, 2010.
- [54] C.S. KALRA, A.F. GUTSOL et A.A. FRIDMAN : Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(1):32–41, 2005.
- [55] M. J. GALLAGHER, R. GEIGER, A. POLEVICH, A. RABINOVICH, A. GUTSOL et A. FRIDMAN : On-board plasma-assisted conversion of heavy hydrocarbons into synthesis gas. *Fuel*, 89(6):1187–1192, 2010. Symposium on Advanced Fossil Energy Utilization, Tampa, FL, APR 26-30, 2009.
- [56] D. LEVKO, A. SHCHEDRIN, V. CHERNYAK, S. OLSZEWSKI et O. NEDYBALIUK : Plasma kinetics in ethanol/water/air mixture in a "tornado" -type electrical discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(14), 2011.
- [57] A. CZERNICHOWSKI et M. CZERNICHOWSKI : Further development of plasma sources : the GlidArc-III.
- [58] A. CZERNICHOWSKI : http://pagesperso-orange.fr/albin.czernichowski/some_reports.htm.
- [59] Z. BO, J. YAN, X. LI, Y. CHI et K. CEN : Plasma assisted dry methane reforming using gliding arc gas discharge : Effect of feed gases proportion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20):5545 – 5553, 2008.

- [60] S. C. KIM et Y. N. CHUN : Experimental study on partial oxidation of methane to produce hydrogen using low-temperature plasma in AC Glidarc discharge. *International Journal of Energy Research*, 32(13):1185–1193, 2008.
- [61] N. RUEANGJITT, C. AKARAWITOO, T. SREETHAWONG et S. CHAVADEJ : Reforming of CO₂-Containing natural gas using an AC gliding arc system : Effect of gas components in natural gas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(5):559–576, 2007.
- [62] B. SARMIENTO, J. J. BREY, I. G. VIERA, A. R. GONZÁLEZ-ELIPE, J. COTRINO et V. J. RICO : Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge. *Journal of Power Sources*, 169(1):140 – 143, 2007.
- [63] Q. WANG, B.-H. YAN, Y. JIN et Y. CHENG : Investigation of Dry Reforming of Methane in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29(3):217–228, 2009.
- [64] H. LEE, C.-H. LEE, J.-W. CHOI et H. K. SONG : The effect of the electric pulse polarity on CO₂ reforming of CH₄ using dielectric barrier discharge. *Energy & Fuels*, 21(1):23–29, 2007.
- [65] S. FUTAMURA, H. KABASHIMA et G. ANNADURAI : Roles of CO₂ and H₂O as oxidants in the plasma reforming of aliphatic hydrocarbons. *Catalysis Today*, 115(1-4):211–216, 2006.
- [66] M. SUGASAWA et S. FUTAMURA : CO₂ reforming of aliphatic hydrocarbons with silent discharge plasma. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 44(1):46–52, 2008.
- [67] B. WANG, Y. LUE, X. ZHANG et S. HU : Hydrogen generation from steam reforming of ethanol in dielectric barrier discharge. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(2):151–154, 2011.
- [68] M.-W. LI, Y.-L. TIAN et G.-H. XU : Characteristics of Carbon Dioxide Reforming of Methane via Alternating Current (AC) Corona Plasma Reactions. *Energy & Fuels*, 21(4): 2335–2339, 2007.
- [69] D. LI, X. LI, M. BAI, X. TAO, S. SHANG, X. DAI et Y. YIN : CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure glow discharge plasma : A high conversion ability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1):308–313, 2009.
- [70] X. LI, X. TAO et Y. YIN : An Atmospheric-Pressure Glow-Discharge Plasma Jet and Its Application. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37(6, Part 1 Sp. Iss. SI):759–763, 2009.
- [71] B. H. YAN, Q. WANG, Y. JIN et Y. CHENG : Dry Reforming of Methane with Carbon Dioxide Using Pulsed DC Arc Plasma at Atmospheric Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(2):257–266, 2010.
- [72] A. M. GHORBANZADEH, R. LOTFALIPOUR et S. REZAEI : Carbon dioxide reforming of methane at near room temperature in low energy pulsed plasma. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1):293–298, 2009.
- [73] D. SHEKHAWAT, D. A. BERRY, D. J. HAYNES et J. J. SPIVEY : Fuel constituent effects on fuel reforming properties for fuel cell applications. *Fuel*, 88(5):817–825, 2009.
- [74] L. BROMBERG, A. RABINOVICH, N. ALEXEEV et D.R. COHN : Plasma reforming of diesel fuel. Proceedings of the 1999 U.S DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-26938, 1999.

-
- [75] L. BROMBERG, S. CRANE, A. RABINOVICH, Y. KONG, D.R. COHN, J. HEYWOOD, N. ALEXEEV et A. SAMOKHIN : Hydrogen generation from plasmatron reformers : a promising technology for NO_x adsorber regeneration and other automotive applications. Extrait de *Diesel Engine Emission Reduction (DEER), Newport RI, 2003*.
- [76] L. BROMBERG, D. COHN, K. HADIDI, J. HEYWOOD et A. RABINOVICH : Plasmatron Fuel Reformer Development and Internal Combustion Engine Vehicle Applications. Rapport interne, PSFC/JA-05-22, 2005.
- [77] L. BROMBERG, D. COHN, A. RABINOVITCH, N. ALEXEEV, A. SAMOKHIN, K. HADIDI, J. PALAIA et N. MARGARIT-BEL : Onboard plasmatron hydrogen production for improved vehicles. Rapport interne, PSFC/JA-06-03, 2006.
- [78] M. CZERNICHOWSKI, P. CZERNICHOWSKI et A. CZERNICHOWSKI : Non-catalytical reforming of various fuels into syngas. France Deutschland fuel cell conference on « material, engineering, systems, applications », 7-10, October 2002.
- [79] A. CZERNICHOWSKI, P. CZERNICHOWSKI et K. WESOLOWSKA : Plasma-assisted Reforming of some Liquid Fuels into Synthesis Gas. 15th Annual U.S Hydrogen Conference, April 26-30, 2004, Los Angeles, USA.
- [80] A. CZERNICHOWSKI, P. CZERNICHOWSKI, M. CZERNICHOWSKI et K. WESOLOWSKA : Conversion of Diesel oil, Aviation fuel, Rapeseed oil, and Soybean biodiesel into a Reformate gas.
- [81] D. H. LEE, K.-T. KIM, M. S. CHA et Y.-H. SONG : Effect of excess oxygen in plasma reforming of diesel fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10, Sp. Iss. SI):4668–4675, 2010.
- [82] A. TSOLAKIS, R. TORBATI, A. MEGARITIS et A. ABU-JRAI : Low-Load Dual-Fuel Compression Ignition (CI) Engine Operation with an On-Board Reformer and a Diesel Oxidation Catalyst : Effects on Engine Performance and Emissions. *Energy & Fuels*, 24:302–308, 2010.
- [83] A. ABU-JRAI, J. RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, A. TSOLAKIS, A. MEGARITIS, K. THEINNOI, R.F. CRACKNELL et R.H. CLARK : Performance, combustion and emissions of a diesel engine operated with reformed EGR. Comparison of diesel and GTL fuelling. *Fuel*, 88:1031–1041, 2009.
- [84] A. ABU-JRAI et A. TSOLAKIS : The effect of H₂ and CO on the selective catalytic reduction of NO_x under real diesel engine exhaust conditions over Pt/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12):2073–2080, 2007.
- [85] A. TSOLAKIS et A. MEGARITIS : Partially premixed charge compression ignition engine with on-board H₂ production by exhaust gas fuel reforming of diesel and biodiesel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7):731–745, 2005.
- [86] A. TSOLAKIS, J.J. HERNANDEZ, A. MEGARITIS et M. CRAMPTON : Dual fuel diesel engine operation using H₂ center dot effect on particulate emissions. *Energy & Fuels*, 19(2): 418–425, 2005.
- [87] A. TSOLAKIS et S.E. GOLUNSKI : Sensitivity of process efficiency to reaction routes in exhaust-gas reforming of diesel fuel. *Chemical Engineering Journal*, 117(2):131–136, 2006.
- [88] A. TSOLAKIS, A. MEGARITIS et M.L. WYSZYNSKI : Low temperature exhaust gas fuel reforming of diesel fuel. *Fuel*, 83:1837–1845, 2004.

- [89] A. TSOLAKIS, A. MEGARITIS et M.L. WYSZYNSKI : Application of exhaust gas fuel reforming in compression ignition engines fueled by diesel and biodiesel fuel mixtures. *Energy & Fuels*, 17(6):1464–1473, 2003.
- [90] A. TSOLAKIS, A. MEGARITIS et D. YAP : Application of exhaust gas fuel reforming in diesel and homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines fuelled with biofuels. *Energy*, 33(3):462–470, 2008.
- [91] A. TSOLAKIS et A. MEGARITIS : Exhaust gas assisted reforming of rapeseed methyl ester for reduced exhaust emissions of CI engines. *Biomass & Bioenergy*, 27(5):493–505, 2004.
- [92] A. ABU-JRAI, A. TSOLAKIS, K. THEINNOI, R. CRACKNELL, A. MEGARITIS, M. L. WYSZYNSKI et S. E. GOLUNSKI : Effect of gas-to-liquid diesel fuels on combustion characteristics, engine emissions, and exhaust gas fuel reforming. Comparative study . *Energy & Fuels*, 20(6):2377–2384, 2006.
- [93] A. ABU-JRAI, A. TSOLAKIS, K. THEINNOI, A. MEGARITIS et S.E. GOLUNSKI : Diesel exhaust-gas reforming for H₂ addition to an aftertreatment unit. *Chemical Engineering Journal*, 141:290–297, 2008.
- [94] A. ABU-JRAI, A. TSOLAKIS et A. MEGARITIS : The influence of H₂ and CO on diesel engine combustion characteristics, exhaust gas emissions, and after treatment selective catalytic NO_x reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15):3565–3571, 2007.
- [95] A. GLEIZES, J.J. GONZALEZ et P. FRETON : Thermal plasma modelling. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(9):R153–R183, 2005.
- [96] J. P. TRELLES, C. CHAZELAS, A. VARDELLE et J. V. R. HEBERLEIN : Arc Plasma Torch Modelling. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(5-6):728–752, 2009.
- [97] L. CHEMARTIN, P. LALANDE, E. MONTREUIL, C. DELALONDRE, B. G. CHERON et F. LAGO : Three dimensional simulation of a DC free burning arc. Application to lightning physics. *Atmospheric Research*, 91(2-4, Sp. Iss. SI):371–380, 2009.
- [98] J.J. GONZALEZ, F. LAGO, P. FRETON, M. MASQUERE et X. FRANCERIES : Numerical modelling of an electric arc and its interaction with the anode : part II. The three-dimensional model-influence of external forces on the arc column. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(2):306–318, 2005.
- [99] S. W. CHAU, K. L. HSU, D. L. LIN, J. S. CHEN et C. C. TZENG : Modeling and experimental validation of a 1.2 MW DC transferred well-type plasma torch. *Computer Physics Communications*, 177(1-2):114–117, 2007.
- [100] A. BLAIS, P. PROULX et M.I. BOULOS : Three-dimensional numerical modelling of a magnetically deflected DC transferred arc in argon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36(5):488–496, 2003.
- [101] A. DOUCE, C. DELALONDRE, H. BIAUSSER et J.B. GUILLOT : Numerical modelling of an anodic metal bath heated with an argon transferred arc. *ISIJ International*, 43(8):1128–1135, 2003.
- [102] E. MOREAU, C. CHAZELAS, G. MARIAUX et A. VARDELLE : Modeling the restrike mode operation of a DC plasma spray torch. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(4):524–530, 2006.

-
- [103] B. SELVAN, K. RAMACHANDRAN, K. P. SREEKUMAR, T. K. THIYAGARAJAN et P. V. ANANTHAPADMANABHAN : Three-Dimensional Numerical Modeling of an Ar-N₂ Plasma Arc Inside a Non-Transferred Torch. *Plasma Science and Technology*, 11(6):679–687, 2009.
- [104] B. SELVAN et K. RAMACHANDRAN : Comparisons Between Two Different Three-Dimensional Arc Plasma Torch Simulations. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(5-6):846–857, 2009.
- [105] B. SELVAN, K. RAMACHANDRAN, K. P. SREEKUMAR, T. K. THIYAGARAJAN et P. V. ANANTHAPADMANABHAN : Numerical and experimental studies on DC plasma spray torch. *Vacuum*, 84(4):444–452, 2009.
- [106] M. I. BOULOS, P. FAUCHAIS et E. PFENDER : *Thermal Plasmas-Fundamentals and Applications vol 1*. New York Plenum, 1994.
- [107] Q. ZHOU, H. LI, X. XU, F. LIU, S. GUO, X. CHANG, W. GUO et P. XU : Comparative study of turbulence models on highly constricted plasma cutting arc. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(1):015210, 2009.
- [108] A. B. MURPHY : The effects of metal vapour in arc welding. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(43), 2010.
- [109] C. BAUDRY, A. VARDELLE et G. MARIAUX : Numerical modeling of a DC non-transferred plasma torch : Movement of the arc anode attachment and resulting anode erosion. *High Temperature Material Processes*, 9(1):1–15, 2005.
- [110] Cyril BAUDRY : *Contribution à la modélisation instationnaire et tridimensionnelle du comportement dynamique de l'arc dans une torche de projection plasma*. Thèse de doctorat, ENSIL / Université de Limoges, 2004.
- [111] P. FRETON, J.-J. GONZALEZ et G. ESCALIER : Prediction of the cathodic arc root behaviour in a hollow cathode thermal plasma torch. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(19):195205, 2009.
- [112] K. M. TANG, J. D. YAN, C. CHAPMAN et M. T. C. FANG : Three-dimensional modelling of a dc arc plasma in a twin-torch system. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(34):345201, 2010.
- [113] A. KADDANI, S. ZAHRAI, C. DELALONDRE et O. SIMONIN : Three-dimensional modeling of unsteady high-pressure arcs in argon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 28(11):2294–2305, 1995.
- [114] P. FRETON, J.J. GONZALEZ et A. GLEIZES : Comparison between a two- and a three-dimensional arc plasma configuration. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(19):2442–2452, 2000.
- [115] D. BERNARDI, V. COLOMBO, E. GHEDINI et A. MENTRELLI : Comparison of different techniques for the FLUENT[®] -based treatment of the electromagnetic field in inductively coupled plasma torches. *European Physical Journal D*, 27(1):55–72, 2003.
- [116] C. DELALONDRE, S. ZAHRAI et Simonin O. : Turbulence Modelling in Electric Arc. *International Symposium on Heat and Transfer under Plasma Conditions*, 1994.
- [117] J.-M. BAUCHIRE, J.-J. GONZALEZ et A. GLEIZES : Modeling of a DC plasma torch in laminar and turbulent flow. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 17(4):409–432, 1997.
- [118] J. P. TRELLES, E. PFENDER et J. V. R. HEBERLEIN : Modelling of the arc reattachment process in plasma torches. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(18):5635, 2007.

- [119] C. CHAZELAS, E. MOREAU, G. MARIAUX et A. VARDELLE : Numerical modeling of arc behavior in a DC plasma torch. *High Temperature Material Processes*, 10(3):393–405, 2006.
- [120] J. P. TRELLES, J. V. R. HEBERLEIN et E. PFENDER : Non-equilibrium modelling of arc plasma torches. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(19):5937–5952, 2007.
- [121] K.C. HSU et E. PFENDER : Analysis of the cathode region of a free-burning high-intensity argon arc. *Journal of Applied Physics*, 54(7):3818–3824, 1983.
- [122] Clarisse DELALONDRE : *Modélisation aérothermodynamique d'arcs électriques à forte intensité avec prise en compte du déséquilibre thermodynamique local et du transfert thermique à la cathode*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1990.
- [123] J. PARK, J. HEBERLEIN, E. PFENDER, G. CANDLER et C. H. CHANG : Two-Dimensional Numerical Modeling of Direct-Current Electric Arcs in Nonequilibrium. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28(2):213–231, 2008.
- [124] Alexandre DOUCE : *Modélisation 3-D du chauffage d'un bain métallique par plasma d'arc transféré. Application à un réacteur axisymétrique*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, 1999.
- [125] M. FALCITELLI, S. PASINI et L. TOGNOTTI : Modelling practical combustion systems and predicting NO_x emissions with an integrated CFD based approach. *Computers & Chemical Engineering*, 26(9):1171–1183, 2002.
- [126] S. NIKSA et G.S. LIU : Detailed reaction mechanisms for coal-nitrogen conversion in pulverized fuel flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(Part 2):2259–2265, 2002. 29th International Combustion Symposium, Sapporo, Japan, Jul 21-26, 2002.
- [127] A. HABIBI, B. MERCI et G. J. HEYNDERICKX : Multiscale modeling of turbulent combustion and NO_x emission in steam crackers. *AIChE Journal*, 53(9):2384–2398, 2007.
- [128] R. J. KEE, F. M. RUPLEY et J.A. MILLER : CHEMKIN-II : a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Rapport technique SAND89-8009, Sandia National Laboratories, 1989.
- [129] <http://www.ensic.inpl-nancy.fr/dcpr/images/exgas2004>.
- [130] S. S. AHMED, F. MAUSS, G. MORÉAC et T. ZEUCH : A comprehensive and compact *n*-heptane oxidation model derived using chemical lumping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:1107–1126, 2007.
- [131] A.S. TOMLIN, T. TURANYI et M.J. PILLING : *Low Temperature Combustion and Autoignition*. M.J. Pilling, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1997.
- [132] J. F. GRIFFITHS : Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 21(1):25–107, 1995.
- [133] D.A. FRANK-KAMENETSKII : Conditions for the Application of the Bodenstein Method in Chemical Kinetics. *Zhurnal Fizicheskoy Himii*, 14:695–700, 1940.
- [134] L. LU et S. B. POPE : An improved algorithm for in situ adaptive tabulation. *Journal of Computational Physics*, 228(2):361–386, 2009.
- [135] Z.W. ZHAO, J. LI, A. KAZAKOV, E.L. DRYER et S.P. ZEPPIERI : Burning velocities and a high-temperature skeletal kinetic model for *n*-decane. *Combustion Science and Technology*, 177(1):89–106, 2005.

-
- [136] C. K. WESTBROOK, W. J. PITZ, M. MEHL et H. J. CURRAN : Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for primary reference fuels for diesel cetane number and spark-ignition octane number. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(Part 1):185–192, 2011.
- [137] C. J. MONTGOMERY, M. A. CREMER, J.-Y. CHEN, C. K. WESTBROOK et L. Q. MAURICE : Reduced Chemical Kinetic Mechanisms for Hydrocarbon Fuels. *Journal of Propulsion and Power*, 18(1):192–198, 2002.
- [138] R. C. SANTANA, P. T. DO, M. SANTIKUNAPORN, W. E. ALVAREZ, J. D. TAYLOR, E. L. SUGHRUE et D. E. RESASCO : Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels. *Fuel*, 85(5-6):643 – 656, 2006.
- [139] D.I. KATSOURINIS et M.A. FOUNTI : CFD modelling of a « stabilized cool flame » reactor with reduced mechanisms and a direct integration approach. *Chemical Engineering Science*, 63:424–433, 2008.
- [140] D. I. KOLAITIS et M. A. FOUNTI : Numerical Simulation of Diesel Spray Evaporation in a « Stabilized Cool Flame » Reactor : A Comparative Study. *Flow Turbulence and Combustion*, 82(4, Sp. Iss. SI):599–619, 2009. 2nd ECCOMAS Thematic Conference on Meshless Methods, Porto, Portugal, Jul 09-11, 2007.
- [141] S. LIU, J. C. HEWSON, J. H. CHEN et H. PITSCH : Effects of strain rate on high-pressure nonpremixed *n*-heptane autoignition in counterflow. *Combustion and Flame*, 137(3): 320–339, 2004.
- [142] S. TANAKA, F. AYALA et J. C. KECK : A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 133(4):467–481, 2003.
- [143] Z. ZHENG et M. YAO : Charge stratification to control HCCI : Experiments and CFD modeling with *n*-heptane as fuel. *Fuel*, 88:354–365, 2009.
- [144] https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-nc7h16_reduced_mechanism, Janvier 2009.
- [145] T. ZEUCH, G. MORÉAC, S. S. AHMED et F. MAUSS : A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of *n*-heptane generated by chemistry-guided reduction. *Combustion and Flame*, 155(4):651–674, 2008.
- [146] P.A. GLAUDE, V. CONRAUD, R. FOURNET, F. BATTIN-LECLERC, G.M. COME, G. SCACCHI, P. DAGAUT et M. CATHONNET : Modeling the oxidation of mixtures of primary reference automobile fuels. *Energy & Fuels*, 16(5):1186–1195, 2002.
- [147] P.A. GLAUDE, V. WARTH, R. FOURNET, F. BATTIN-LECLERC, G. SCACCHI et G.M. COME : Modeling of the oxidation of *n*-octane and *n*-decane using an automatic generation of mechanisms. *International Journal of Chemical Kinetics*, 30(12):949–959, 1998.
- [148] J. GONZALEZ-AGUILAR, G. PETITPAS, A. LÉBOUVIER, J.-D. ROLLIER, A. DARMON et L. FULCHERI : Three Stages Modeling of *n*-Octane Reforming Assisted by a Nonthermal Arc Discharge. *Energy & Fuels*, 23(10):4931–4936, 2009.
- [149] H. RAMIREZ-LANCHEROS, A. DARMON et G. MORÉAC : Simulated Impact of the Addition of Reformate on *n*-Heptane Oxidation Under Engine Conditions. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2009.
- [150] D. CASTIÑEIRA et T.F. EDGAR : CFD for simulation of steam-assisted and air-assisted flare combustion systems. *Energy & Fuels*, 20(3):1044–1056, 2006.

- [151] F. LIESA, M.U. ALZUETA, A. MILLERA et R. BILBAO : An experimental and computational fluid dynamics (CFD) simulation study of reburning under laboratory turbulent mixing conditions. *Energy & Fuels*, 19(3):833–841, 2005.
- [152] Z. WANG, S.-J. SHUAI, J.-X. WANG et G.-H. TIAN : A computational study of direct injection gasoline HCCI engine with secondary injection. *Fuel*, 85(12-13):1831–1841, 2006.
- [153] C. L. GENZALE, S.-C. KONG et R. D. REITZ : Modeling the Effects of Variable Intake Valve Timing on Diesel HCCI Combustion at Varying Load, Speed, and Boost Pressures. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 130(5):052806, 2008.
- [154] O AUBRY, C MET, A KHACEF et JM CORMIER : On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 106(3):241–247, 2005.
- [155] L. BROMBERG : CFD modeling of Plasmatron Methane Reformer. Rapport interne, PSFC/JA-05-14, 2005.
- [156] A. CHIROKOV, A. GUTSOL, A. FRIDMAN et L. KENNEDY : Reverse-vortex plasma stabilization : experiments and numerical simulation. Extrait de *Proceedings of the 15th International symposium on plasma chemistry, Orléans, 2001*.
- [157] J. ANDERSEN, C. L. RASMUSSEN, T. GISELSSON et P. GLARBORG : Global Combustion Mechanisms for Use in CFD Modeling under Oxy-Fuel Conditions. *Energy & Fuels*, 23(Sp. Iss. SI):1379–1389, 2009.
- [158] I. GRAN et B. F. MAGNUSSEN : A Numerical Study of a Bluff-body Stabilized Diffusion Flame. Part 1. Influence of Turbulence Modeling and Boundary Conditions. *Combustion Science and Technology*, 119:171–190, 1996.
- [159] I. GRAN et B. F. MAGNUSSEN : A Numerical Study of a Bluff-Body Stabilized Diffusion Flame. Part 2. Influence of Combustion Modeling And Finite-Rate Chemistry. *Combustion Science and Technology*, 119:191–217, 1996.
- [160] A. BABAJIMOPOULOS, D. N. ASSANIS, D. L. FLOWERS, S. M. ACEVES, et R. P. HESSEL : A fully coupled computational fluid dynamics and multi-zone model with detailed chemical kinetics for the simulation of premixed charge compression ignition engines. *International Journal of Engine Research*, 6, 2005.
- [161] R. P. HESSEL, D. E. FOSTER, S. M. ACEVES, M. L. DAVISSON, F. ESPINOSA-LOZA, D. L. FLOWERS, W. J. PITZ, J. E. DEC, M. SJÖBERG et A. BABAJIMOPOULOS : Modeling Iso-octane HCCI using CFD with Multi-Zone Detailed Chemistry ; Comparison to Detailed Speciation Data over a Range of Lean Equivalence Ratios. *SAE paper 2008-01-0047*, 2008.
- [162] S. M. ACEVES, D. L. FLOWERS, C. K. WESTBROOK, J. R. SMITH, W. PITZ, R. DIBBLE, M. CHRISTENSEN et B. JOHANSSON : A multi-zone model for prediction of HCCI combustion and emissions. *SAE paper 2000-01-0327*, 2000.
- [163] S. M. ACEVES, D. L. FLOWERS, J. MARTINEZ-FRIAS, C. K. WESTBROOK, W. J. PITZ, R. DIBBLE, J. F. WRIGHT, W. C. AKINYEMI et R. P. HESSEL : A sequential fluid-mechanic chemical-kinetic model of propane HCCI combustion. *SAE paper 2001-01-1027*, 2001.
- [164] S. M. ACEVES, J. MARTINEZ-FRIAS, D. L. FLOWERS, J. R. SMITH, R. DIBBLE, J. F. WRIGHT et R. P. HESSEL : A decoupled model of detailed fluid mechanics followed by detailed chemical kinetics for prediction of iso-octane HCCI combustion. *SAE paper 2001-01-3612*, 2001.

-
- [165] S.C. KONG et R.D. REITZ : Use of detailed chemical kinetics to study HCCI engine combustion with consideration of turbulent mixing effects. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME*, 124(3):702–707, 2002.
- [166] S.C. KONG et R.D. REITZ : Application of detailed chemistry and CFD for predicting direct injection HCCI engine combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(Part 1):663–669, 2002. 29th International Combustion Symposium, Sapporo, Japan, Jul 21-26, 2002.
- [167] L. LIANG, J. G. STEVENS, S. RAMAN et J. T. FARRELL : The use of dynamic adaptive chemistry in combustion simulation of gasoline surrogate fuels. *Combustion and Flame*, 156(7):1493–1502, 2009.
- [168] H. AMIRSHAGHAGHI, A. ZAMANIYAN, H. EBRAHIMI et M. ZARKESH : Numerical simulation of methane partial oxidation in the burner and combustion chamber of autothermal reformer. *Applied Mathematical Modelling*, 34(9):2312–2322, 2010.
- [169] X. ZHAI, S. DING, Y. CHENG, Y. JIN et Y. CHENG : CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11, Sp. Iss. SI):5383–5392, 2010.
- [170] M. T. SADEGHI et M. MOLAEI : CFD Simulation of a Methane Steam Reforming Reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6, 2008.
- [171] A. FAZELI et M. BEHNAM : CFD modeling of methane autothermal reforming in a catalytic microreactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, 2007.
- [172] J. XUAN, M. K. H. LEUNG, D. Y. C. LEUNG et M. NI : Integrating chemical kinetics with CFD modeling for autothermal reforming of biogas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(22):9076–9086, 2009.
- [173] L. SHI, D. J. BAYLESS et M. E. PRUDICH : A CFD model of autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(18):7666–7675, 2009.
- [174] V. M. JANARDHANAN et O. DEUTSCHMANN : Modeling of solid-oxide fuel cells. *Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 221(4):443–478, 2007.
- [175] L. ROSES, G. MANZOLINI et S. CAMPANARI : CFD simulation of Pd-based membrane reformer when thermally coupled within a fuel cell micro-CHP system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(22, Sp. Iss. SI):12668–12679, 2010.
- [176] B. DOU et Y. SONG : A CFD approach on simulation of hydrogen production from steam reforming of glycerol in a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19, Sp. Iss. SI):10271–10284, 2010.
- [177] S. I. SERBIN et I. B. MATVEEV : Theoretical Investigations of the Working Processes in a Plasma Coal Gasification System. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 38(12, Part 1 Sp. Iss. SI):3300–3305, 2010.
- [178] J.-D. ROLLIER, J. GONZALEZ-AGUILAR, G. PETITPAS, A. DARMON, L. FULCHERI et R. METKEMEIJER : Experimental Study on Gasoline Reforming Assisted by Nonthermal Arc Discharge. *Energy & Fuels*, 22(1):556, 2008.
- [179] Serge VACQUIÉ : *L'arc électrique*. Eyrolles et CNRS Editions, 2000.
- [180] J. Reece ROTH : *Industrial Plasma Engineering, Volume 1, Principles*. Taylor & Francis, 1995.

- [181] A. LÉBOUVIER, F. FRESNET, F. FABRY, V. BOCH, V. ROHANI, F. CAUNEAU et L. FULCHERI : Exhaust gas fuel reforming of Diesel fuel by non-thermal arc discharge for NO_x trap regeneration application. *Energy & Fuels*, 25(3):1034–1044, 2011.
- [182] A. LÉBOUVIER, C. DELALONDRE, F. FRESNET, V. BOCH, V. ROHANI, F. CAUNEAU et L. FULCHERI : Three-Dimensional Unsteady MHD Modeling of a Low Current - High Voltage Nontransferred DC Plasma Torch Operating With Air. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 39(9):1889–1899, 2011.
- [183] O. A. SINKEVICH, S. E. CHIKUNOV, V. V. GLAZKOV et E. Kh. ISAKAEV : Boundaries of stability of the plasma flow in cylindrical channels. *Progress in Plasma Processing of Materials*, 2002. TPP 7 Thermal Plasma Processes (Strasbourg, France).
- [184] P. FRETON, J. J. GONZALEZ, F. CAMY PEYRET et A. GLEIZES : Complementary experimental and theoretical approaches to the determination of the plasma characteristics in a cutting plasma torch. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36:1269–1283, 2003.
- [185] Y. TANAKA : Thermally and chemically non-equilibrium modelling of Ar- N_2 - H_2 inductively coupled plasmas at reduced pressure. *Thin Solid Films*, 518(3):936–942, 2009.
- [186] A. D'ANGOLA, G. COLONNA, C. GORSE et M. CAPITELLI : Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range. *European Physical Journal D*, 46(1):129–150, 2008.
- [187] Y. NAGHIZADEH-KASHANI, Y. CRESSAULT et A. GLEIZES : Net emission coefficient of air thermal plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35(22):2925–2934, 2002.
- [188] F. ARCHAMBEAU, N. MECHITOUA et M. SAKIZ : Code_Saturne : a finite volume code for the computation of turbulent incompressible flows - Industrial applications. *International Journal on Finite Volumes*, 1(1):1–62, 2004.
- [189] J.P. VAN DOORMAAL et G.D. RAITHBY : Enhancements of the SIMPLE method for predicting incompressible fluid flows. *Numerical Heat Transfer*, 7(2):147–163, 1984.
- [190] J.-D. ROLLIER, G. PETITPAS, J. GONZALEZ-AGUILAR, A. DARMON, L. FULCHERI et R. METKEMEIJER : Thermodynamics and kinetics analysis of gasoline reforming assisted by arc discharge. *Energy & Fuels*, 22(3):1888–1893, 2008.
- [191] <http://www.salome-platform.org/>.
- [192] L. CHEMARTIN, P. LALANDE, C. DELALONDRE, B. CHERON, H. ANDREU et C. ANDRE : 3D simulation of electric arc column for lightning aeroplane certification. *High Temperature Material Processes*, 12(1-2):65–78, 2008.
- [193] J. M. PARK, K. S. KIM, T. H. HWANG et S. H. HONG : Three-Dimensional Modeling of Arc Root Rotation by External Magnetic Field in Nontransferred Thermal Plasma Torches. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 32(2):479 – 487, 2004.
- [194] J. MENART et S. MALIK : Net emission coefficients for argon-iron thermal plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35(9):867–874, 2002.
- [195] Z. DUAN et J. HEBERLEIN : Arc instabilities in a plasma spray torch. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(1):44–51, 2002.
- [196] N.A. CHIGIER et M.J. BEÉR : Velocity and Static-Pressure Distributions in Swirling Air Jets Issuing from Annular and Divergent Nozzles. *Journal of Basic Engineering*, pages 788–796, 1964.

-
- [197] H. J. SHEEN, W. J. CHEN, S. Y. JENG et T. L. HUANG : Correlation of swirl number for a radial-type swirl generator. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 12(4):444 – 451, 1996.
- [198] A. LEBOUVIER, C. DELALONDRE, F. FRESNET, F. CAUNEAU et L. FULCHERI : 3D MHD modelling of low current - high voltage DC plasma torch under restrike mode. *Article soumis à Journal of Physics D : Applied Physics*, 2011.
- [199] M. S. NAIDU et V. KAMARAJU : *High voltage engineering, 2nd Edition*. MacGraw Hill, 1995.
- [200] J.M. SIMMIE : Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29(6):599–634(36), 2003.
- [201] J.D. BLOUCH et C.K. LAW : Nonpremixed Ignition of *n*-Heptane and iso-Octane in a Laminar Counterflow. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(Part 2):1679–1686, 2000. 28th International Symposium on Combustion, Edinburgh, Scotland, Jul 30-Aug 04, 2000.
- [202] A. CHAKIR, M. BELLIMAM, J.C. BOETTNER et M. CATHONNET : Kinetic study of *n*-heptane oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 24(4):385–410, 1992.
- [203] H.J. CURRAN, P. GAFFURI, W.J. PITZ et C.K. WESTBROOK : A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation. *Combustion and Flame*, 114(1-2):149, 1998.
- [204] H.J. CURRAN, P. GAFFURI, W.J. PITZ et C.K. WESTBROOK : A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation. *Combustion and Flame*, 129(3):253–280, 2002.
- [205] T.J. HELD, A.J. MARCHESE et E.L. DRYER : A semi-empirical reaction mechanism for *n*-heptane oxidation and pyrolysis. *Combustion Science and Technology*, 123(1-6):107–146, 1997.
- [206] R.P. LINDSTEDT et L.Q. MAURICE : Detailed kinetic modelling of *n*-heptane combustion. *Combustion Science and Technology*, 107(4-6):317–353, 1995.
- [207] E. RANZI, P. GAFFURI, T. FARAVELLI et P. DAGAUT : A wide-range modeling study of *n*-heptane oxidation. *Combustion and Flame*, 103(1-2):91 – 106, 1995.
- [208] T. LU et C. K. LAW : Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons : *n*-heptane. *Combustion and Flame*, 154(1-2):153 – 163, 2008.
- [209] O. HERBINET, W. J. PITZ et C. K. WESTBROOK : Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. *Combustion and Flame*, 154(3):507–528, 2008.
- [210] T. PEDERSEN et R.C. BROWN : Simulation of electric field effects in premixed methane flames. *Combustion and Flame*, 94(4):433–448, 1993.
- [211] J. M. RODRIGUES, A. AGNERAY, X. JAFFREZIC, M. BELLENOUE, S. LABUDA, C. LEYS, A. P. CHERNUKHO, A. N. MIGOUN, A. CENIAN, A. M. SAVEL'EV, N. S. TITOVA et A. M. STARIK : Evolution of charged species in propane/air flames : mass-spectrometric analysis and modelling. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(1, Sp. Iss. SI):161–172, 2007. 2nd International Symposium on Nonequilibrium Processes, Combustion, and Atmospheric Phenomena, Dagomys, Russia, Oct 03-07, 2005.
- [212] D. L. WISMAN, S. D. MARCUM et B. N. GANGULY : Chemi-Ion-Current-Induced Dissociative Recombination in Premixed Hydrocarbon/Air Flames. *Journal of Propulsion and Power*, 24(5):1079–1084, 2008.

- [213] M.S. BENILOV et G.V. NAIDIS : Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(6):769–774, 2006.
- [214] B. PATEYRON, G. DELLUC et N. CALVE : T&T Winner, la chimie et les propriétés de transports en ligne, dans l'intervalle de 300 K à 20000 K. *Mécanique et Industries*, 6(6):651–654, 2005.
- [215] A. LEBOUVIER, F. CAUNEAU et L. FULCHERI : 2D Axisymmetric Coupled Computational Fluid Dynamics-Kinetics Modeling of a Nonthermal Arc Plasma Torch for Diesel Fuel Reforming. *Energy & Fuels*, 25(7):2833–2840, 2011.
- [216] R. J. KEE, F. M. RUPLEY et J. A. MILLER : The Chemkin Thermodynamic Data Base. Rapport technique SAND87-8215B, Sandia National Laboratories, 1987.
- [217] R. J. KEE, G. DIXON-LEWIS, J. WARNATZ, M. E. COLTRIN, et J. A. MILLER : A FORTRAN computer code package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties. Rapport technique SAND86-8246, Sandia National Laboratories, 1986.
- [218] V. YAKHOT, S. A. ORSZAG, S. THANGAM, T. B. GATSKI et C. G. SPEZIALE : Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique. *Physics of Fluids A*, 4(7):1510–1520, 1992.
- [219] M. REHM, P. SEIFERT et B. MEYER : Theoretical and numerical investigation on the EDC-model for turbulence-chemistry interaction at gasification conditions. *Computers & chemical engineering*, 33(2):402–407, 2009.
- [220] K.J. PUOLAKKA, S. JUUTILAINEN et A.O.I. KRAUSE : Combined CO₂ reforming and partial oxidation of n-heptane on noble metal zirconia catalysts. *Catalysis Today*, 115(1-4): 217 – 221, 2006. Proceedings of the 8th International Conference on Carbon Dioxide Utilization - Dedicated to Professor Michele Aresta.
- [221] A. E. LUTZ, R. W. B., L. BROMBERG et A. RABINOVICH : Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(8):809 – 816, 2004.
- [222] http://www.erc.wisc.edu/modeling/modeling_index.htm.
- [223] F. MAROTEAUX et L. NOEL : Development of a reduced n-heptane oxidation mechanism for HCCI combustion modeling. *Combustion and Flame*, 146(1-2):246–267, 2006.
- [224] N. PETERS, G. PACZKO, R. SEISER et K. SESHADRI : Temperature cross-over and non-thermal runaway at two-stage ignition of n-heptane. *Combustion and Flame*, 128(1-2):38–59, 2002.
- [225] A. Di NARDO, G. CALCHETTI, S. GIAMMARTINI, G. MONGIBELLO et C. MONGIELLO : Numerical Analysis of Liquid Fuel and Coal Water Slurry Combustion in an Innovative Reactor. *INEA Report*, 2009.

*Annexe A : Article publié sur les
résultats expérimentaux*

Exhaust Gas Fuel Reforming of Diesel Fuel by Nonthermal Arc Discharge for NO_x Trap Regeneration Application

Alexandre Lebouvier,^{†,‡} François Fresnet,[‡] Frédéric Fabry,[†] Valérie Boch,[‡] Vandad Rohani,[†] François Cauneau,[†] and Laurent Fulcheri^{*,†}

[†]Center for Energy and Processes, MINES ParisTech, Rue Claude Daunesse BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

[‡]Technocentre Renault, Direction de la Recherche, des Etudes Avancées et des Matériaux DREAM/DTAA - Service 68240, 1 avenue du golf, 78288 Guyancourt Cedex, France

ABSTRACT: The present study is dedicated to the reforming of diesel fuel with diesel engine exhaust gas (i.e., air, CO₂, and H₂O mixture) using a nonthermal plasma torch for a NO_x trap regeneration application. The plasma technology developed is based on a high voltage/low current nonthermal plasma torch. In the first part of the paper, experimental results on synthesis gas production from exhaust gas fuel reforming of diesel fuel are reported. In the second part of the paper, these experimental results are compared with a 1D multistage model using *n*-heptane as a surrogate molecule for diesel fuel. Two compositions of synthetic diesel engine exhaust gas, corresponding to high and low engine loads, have been studied. It has been demonstrated that the oxygen from CO₂ and H₂O hardly ever intervenes in the reforming reactions. In the most favorable condition corresponding to a higher O₂ rate, a production of $7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ of syngas has been reached, corresponding to an energy efficiency and a conversion rate of 40% and 95%, respectively. The 1D multistage model shows fair trends with experimental results despite an important shift mainly due to thermal losses, which are not taken into account in the 1D model. From these results and considering a real NO_x trap regeneration onboard application, it can be estimated for the most favorable case that, during the regeneration phase (approximately 12 s every 11 km), the power needed to run the plasma will be around 2.2% of the engine power.

INTRODUCTION

Today in Europe, diesel-powered vehicles account for almost 50% of the passenger car market and up to 78% in France. Diesel engines offer several advantages over other internal combustion spark ignition engines due to their high energy efficiency and low level of CO₂ emissions. On the other hand, diesel engines are generally characterized by higher nitrogen oxides (NO_x) and particulate matter (PM) emissions than gasoline engines.

In Europe, Euro stage VI regulation for diesel engines, coming into force in September 2014, set a 56% reduction of NO_x emissions compared to Euro stage V (80 mg·km⁻¹ vs 180 mg·km⁻¹). This regulation forces car manufacturers to develop new efficient solutions. Although current three-way catalysts (TWCs) can efficiently lower NO_x from spark ignition engines, which operate under close to stoichiometric conditions, these technologies cannot be applied to diesel vehicles because they are ineffective under oxidizing environments, such as exhaust gas emitted from diesel engines.

In diesel engines, technologies based on NO_x trap catalysts are one of the technological solutions under development to meet the further emission regulations. NO_x trap technology, also called NO_x Storage and Reduction (NSR), was first developed by Toyota in 1994.¹ This system operates with cycles composed of successive storage and regeneration modes. In storage mode, the NO_x trap stores NO_x emitted from the engine on a catalyst material generally based on Ba. Once full, the classical way to regenerate NO_x trap catalysts consists of operating the engine under rich combustion conditions for a short while in order to produce reducing species in the exhaust gas,² which will convert NO_x into N₂. This method is not totally satisfying because it suffers from a significant drawback known as the oil dilution problem. Oil dilution is the phenomenon characterized by diesel

fuel mixing together with engine oil. This phenomenon requires increasing the oil changing frequency.

To overcome the oil dilution problem, it is possible to produce reducing species, such as H₂ and CO, by diesel fuel reforming, whose species will be used for NO_x trap regeneration. When the NO_x trap is full, only a small fraction (typically 3.5%) of the diesel engine exhaust gas is bypassed toward the reformer and is mixed with a small amount of diesel fuel, which provides the necessary species to regenerate the NO_x trap catalyst. Notice that this value is derived from a global system analysis carried out in a preliminary work. As a consequence, in a real onboard application, the reformer will operate under a cycling operating mode. This method has the distinct advantage of not modifying engine conditions (i.e., avoiding short/rich combustion cycles) and avoiding the oil dilution problem.

The catalytic exhaust gas fuel reforming of diesel fuel has been studied for several years by Megaritis et al. mainly for reformed exhaust gas recirculation (REGR) application.^{3–7} The authors have investigated different hydrocarbons: natural gas,⁸ diesel fuel,^{9,10} ultralow sulfur diesel fuel (ULSD), ultraclean synthetic gas to liquid (GTL),^{4,11} biodiesel,^{6,10} rapeseed methyl ester (RME),¹² bioethanol,^{8,13,14} and a mixture^{10,13} for diesel engines^{3–5,15} or HCCI engines.^{8,13,16,17} They have focused their analysis on NO_x and particulate matter (PM) reduction, the improvement of engine performances, and the fuel economy.^{5,7,18} The reformer was a nickel-free prototype catalyst, containing a low loading of precious metal promoted by metal oxides designed to promote all of the desired reactions: oxidation, steam reforming, dry reforming, and water gas shift reaction (WGSR) while, at the

Received: October 8, 2010

Published: February 03, 2011

same time, inhibiting coke formation.⁴ Some experiments have been realized for an aftertreatment unit, containing an HC-SCR catalyst.^{5,15,19} The investigations have concerned essentially the EGR rate, the reactor inlet temperatures, the reformer configuration, the O/C ratio, and λ . The aftertreatment unit performances were promoted by the presence of H₂ but inhibited by CO. Reference 15 contains an exhaust gas composition very similar to our condition 2. Eighteen percent of wet fraction of syngas has been achieved. The authors have tried to promote the H₂ production by WGSR and steam reforming for this application. A high content of CO₂ has been also produced (+8%) and almost no CH₄.

NO_x can also be treated directly by plasma with DBD^{20,21} or by pulsed or dc corona discharge,^{22,23} but the high content of oxygen in exhaust gas leads mainly to oxidize NO to NO₂.^{24,25} Hence, nonthermal plasmas alone achieve low NO_x abatement. Recent studies on NO_x removal have focused on the hybrid process of nonthermal plasma (NTP) coupled with an absorption process or a catalyst.^{26–28} In plasma catalysis technology, the NTP is used as a pretreatment, to oxidize NO to NO₂, and facilitate the catalysis action.

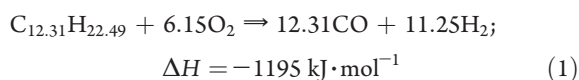
For several years, intensive studies have been dedicated at CEP on reforming processes for fuel cell powering^{29–32} using a nonthermal plasma torch. An alternative to the catalytic exhaust gas reforming of diesel fuel method is presented in this paper and consists of using an NTP torch. Using a plasma torch as a reformer has been previously explored by several research teams.³³ Contrary to catalysts, plasma processes are nonsensitive to sulfur, light and compact device, and have a short transient time. The amount of oxygen in the plasma gas is a key point for this application because it directly affects the performance of the system and the electric power needed for the reforming reactions. Indeed, at high load engine, the oxygen fraction in the exhaust gas becomes low (typically in the range of 5–15%).

Plasma reforming processes have been widely studied using different hydrocarbons with air (partial oxidation),^{33–40} an air and water mixture (autothermal reforming),^{29,32,33} or CO₂ (dry reforming)^{41–44} mostly with CH₄.

Some studies have been dedicated to the plasma-assisted diesel fuel reforming for NO_x trap regeneration application by Bromberg et al. in association with ArvinMeritor^{37–40} and, more recently, by Park et al.,⁴⁵ but all these techniques have used the partial oxidation of diesel fuel with an additional air pump. The plasmatron GEN 2 of Bromberg et al. was one of the most advanced technologies for POx of diesel fuel. They have achieved up to 14.3% and 8.2% of CO and H₂³⁹ in cycling quickly the plasmatron every 3–5 s. The energy efficiency has attained 70% for a deposited power up of 250 W.³³ CO₂ (4.7%) has been produced and also an important amount of CH₄ and C₂H₄ (2.6 and 2.4%, respectively). No soot has been observed.

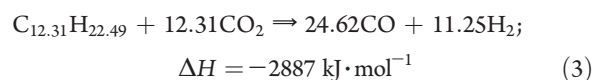
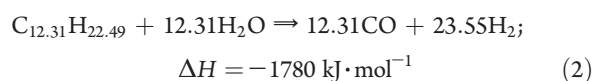
To avoid the cost of an additional pump and injector, the plasma-assisted exhaust gas fuel reforming of diesel fuel, with a high content of CO₂ and H₂O, can be directly realized and is presented in this paper.

The partial oxidation reaction for a typical diesel fuel at stoichiometry is



The POx reaction is highly exothermic. At the contrary, the steam and dry reforming of diesel fuel are significantly endothermic. These

reactions are represented by the two equations hereafter:



The high content of H₂O and CO₂ in the plasma gas (up to 9% for each) leads to highly endothermic reactions, energetically unfavorable compared to partial oxidation of diesel fuel, commonly studied.

The present study is dedicated to the reforming of diesel fuel with diesel engine exhaust gas by using a nonthermal plasma torch. After a presentation of the experimental set up, experimental results are presented and compared to thermodynamic and 1D multistage kinetic models. The effects of input current, O/C ratio, exhaust gas flow rate, and cathode length versus energy efficiency and conversion rate are presented and discussed.

EXPERIMENTAL SECTION

The experimental setup developed in previous studies for fuel cell powering by gasoline, E85, and ethanol reforming^{29,32} has been adapted to NO_x trap regeneration application. Henceforth, it enables the injection and evaporation of diesel fuel, which has a higher boiling point than gasoline and ethanol. The experimental device also allows the synthetic reconstitution of diesel engine exhaust gas composition corresponding to different operating regimes.

The experimental setup is presented in Figures 1 and 2. The plasma reactor is composed of two consecutive zones: a plasma zone and a postdischarge zone. The plasma zone is the part where the arc plasma really takes place. The postdischarge zone is a passive zone, located downstream of the plasma zone where most of the reforming reactions ignited in the plasma zone continue to take place depending on their kinetic speed. The power supply is a resonant converter⁴⁶ controlled in current. The current can be precisely tuned in the range of 0.22–0.66 A. The maximum voltage provided by the source is 15 kV. A high voltage is applied to the tip electrode (anode as we work in inverse polarity), and the cylinder electrode (cathode) is grounded. The anode is 2.5 mm in diameter and is composed mainly of nickel. The cathode is a stainless steel cylinder with an 8 mm inner diameter and 25 mm outer diameter and is 75 or 100 mm long.

Three mass flow controllers supply a mixture of air, N₂, and CO₂ in the range of 0–100 slpm (Brooks 5831 ES), 0–200 slpm (Air Liquide EL-FLOW), and 0–10 slpm (Bronkhorst F-201-CV), respectively. Two diaphragm metering pumps (KNF Stepdos FEM03 TT.18/RC) provide liquid water and diesel fuel in the range of 0–0.03 slpm. Water and diesel fuel are then evaporated separately by two glow-plug systems to avoid steam cracking. The electrical consumption of the plug flow systems is not considered in the energy efficiency calculations. The swirl injection of the reactants in the plasma torch is realized 10 mm before the tip electrode. The reactant temperature can be adjusted between ambient temperature and 600 K.

The postdischarge zone is 510 mm long. It is composed of a ceramic tube (Mullite C530) with a thickness of 4 mm and an inner diameter of 22 mm for thermal and electrical insulation. The ceramic is covered with a stainless steel tube with a thickness of 1.6 mm for mechanical purposes. The postdischarge zone is instrumented with five type K thermocouples, numbered from T1 to T5, located axially at 120, 180, 250, 330, and 460 mm from the cylindrical cathode output, respectively. The thermocouples are located along the reactor axis, except T1 and T2 thermocouples, which have been off-centered to avoid thermal damage. T1 is located at

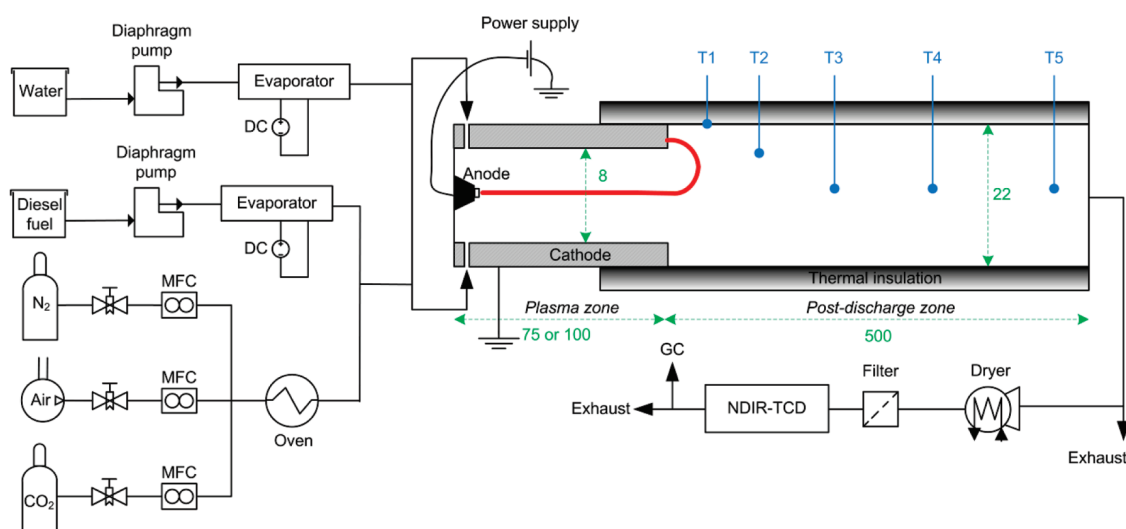


Figure 1. Schematic of the experimental setup.



Figure 2. Photograph of the experimental bench.

the surface of the ceramic, whereas T2 is located at 5.5 mm from the axis. After the postdischarge output, a fraction of the reformate gas is deflected from the main flow and is rapidly cooled down before entering two analyzers placed in series. The reformate gas composition is first analyzed by a Rosemount NGA 2000 composed of two detectors: a non-dispersive infrared (NDIR) detector and a thermal conductivity detector (TCD). This analyzer enables one to continuously measure the dry molar fraction of H_2 , CO , CO_2 , and CH_4 . The measurement is based on the assumption that the outlet dry gas only contains nitrogen and the four above-mentioned species. This assumption is verified with the second analyzer.

The second analyzer is a gas phase chromatograph Perichrom PR 2100. It is equipped with two independent analysis channels. The first channel is used to measure hydrogen with a molecular sieve 5 Å column and a TCD. The carrier gas is nitrogen. The second channel is used to measure CO , CO_2 , CH_4 , and C_2 hydrocarbons with a Poraplot U and a molecular sieve 5 Å column, a methanizer, a TCD, and a flame ionization detector (FID). The carrier gas is helium.

The electrical signals are analyzed by an HP 54615B oscilloscope (bandwidth of 500 MHz) with a high voltage probe Elditest GE3830 1:1000 (up to 30 kV) and a hall effect current probe Chauvin Arnoux E3N (bandwidth of 100 kHz). The NDIR-TCD analyzer and thermocouples data are collected every second by a computer.

Table 1. Main Physical Characteristics of Diesel Fuel and *n*-Heptane

	diesel fuel	<i>n</i> -heptane
empirical formula	$C_{12.31}H_{22.49}$	C_7H_{16}
density ($g \cdot cm^{-3}$)	0.833	0.684
low heating value ($MJ \cdot kg^{-1}$)	43.7	44.6
molecular weight ($g \cdot mol^{-1}$)	170.21	100

Table 2. Definition of Both Operating Conditions Used for Calculations and Experimentations

conditions	1 high load	2 low load
Φ	0.66	0.32
O_2 (%mol)	6.8	13.9
N_2 (%mol)	75.8	77.4
CO_2 (%mol)	9.1	4.5
H_2O (%mol)	8.3	4.1

The fuel used is a commercial diesel fuel. Table 1 reports the main characteristics of the fuel used for data analysis and of its surrogate molecule used for calculations.

Two operating conditions corresponding to different engine loads have been defined for this study: the exhaust gas composition of a diesel engine for two fuel/air equivalence ratios (Φ) of 0.66 and 0.32 based on the combustion equation for a Renault 2.0 L 16v dCi turbocharged engine ($M9R$ 842 1995 cm^3). The equivalence ratio is defined by

$$\phi = \frac{Q_{fuel}/Q_{air}}{Q_{fuel}/Q_{air}|_{stoich}} \quad (4)$$

where Q_{fuel} and Q_{air} refer to the molar flow rates of fuel and air, respectively, at engine intake. The first equivalence ratio corresponds to a high engine load and the second one to a low engine load. The gas composition for these both operating conditions is given in Table 2.

The reactant mixture is represented in terms of the O/C ratio. The O/C ratio stands for the molar ratio between oxygen atoms from air and carbon atoms from diesel fuel and is defined in eq 5. Note that

oxygen coming from H₂O and CO₂ is not taken into account in this ratio.

$$\frac{O}{C} = \frac{2Q_{O_2}}{nQ_{C_nH_m}} = \frac{0.21Q_{air}}{12.31Q_{C_{12.31}H_{22.19}}} \quad (5)$$

Q_i stands for the molar flow rate of species i and n the number of C atoms in the empirical formula of the fuel (C _{n} H _{m}). The stoichiometry of the partial oxidation reaction of diesel fuel is O/C = 1.

Plasma reformer performances are analyzed in terms of energy efficiency, η , conversion rate, χ , H₂ yield, and the specific energy requirement, ν , which are expressed as

$$\eta = \frac{Q_{H_2} \times LHV_{H_2} + Q_{CO} \times LHV_{CO}}{Q_{fuel} \times LHV_{fuel} + W} \quad (6)$$

$$\chi = \frac{Q_{CO} + \Delta Q_{CO_2} + Q_{CH_4}}{nQ_{fuel}} \quad (7)$$

$$H_2 \text{ yield} = \frac{\text{amount of H atoms in the formed } H_2}{\text{amount of H atoms in the injected fuel}} \quad (8)$$

$$\nu = \frac{W}{Q_{CO} + Q_{H_2}} \quad (9)$$

where LHV _{i} is the lower heating value of chemical species i and W is the electrical deposited power applied to the discharge. The conversion rate (eq 4) accounts for the fuel transformation and is an indicator of the mass balance on carbon atoms. ΔQ_{CO_2} corresponds to the difference between the output and input CO₂ molar flow rate. Only the main species (H₂, CO, CO₂, CH₄) were considered in these energy and mass balances. The other species C _{n} H _{m} O _{k} formed were analyzed and quantified by GC. They were present in minor concentrations when the conversion rate is high. In the results presented in this paper, the inlet temperature and working pressure have been set to 573 K and 0.1 MPa, respectively. For each measurement reported, the system is considered to be at the thermal steady state. A waiting time of 5 min is generally observed in order to allow the system to reach this equilibrium.

MODELING APPROACHES

In both models presented below, the n -heptane (C₇H₁₆) molecule has been chosen for calculations because it is a commonly used surrogate molecule for diesel fuel. n -Heptane has a cetane number of approximately 54,⁴⁷ which is very similar to that of conventional diesel fuel.

The thermodynamic equilibrium calculations are performed with the EQUIL module from the CHEMKIN II package.⁴⁸ The algorithm is based on Gibbs free energy minimization. The modeling approach is detailed in ref 6. This model assumes an infinite reactor, a perfect mix of species, and a uniform application of the plasma power. Given the initial composition, the initial temperature, and the reactor pressure, the initial enthalpy is evaluated. The initial temperature is 573 K, and the pressure reactor is 0.1 MPa. The final mixture enthalpy is the sum of the initial enthalpy and the enthalpy coming from the plasma. The equilibrium composition and temperature are calculated from the final enthalpy.

The exhaust gas diesel fuel reforming has also been simulated with a 1D kinetic model previously developed for gasoline reforming.³¹ The model has been adapted for NO _{x} trap regeneration application. Several n -heptane detailed mechanisms have been developed over the past two decades,^{49–56} widely for engine and propulsion devices. The calculations have been carried out using the n -heptane oxidation mechanism developed

by Curran et al.^{52,53} It has been extensively validated in a wide range of temperatures and pressures in different reactors, shock tubes, and rapid compression machine experiments. This kinetic mechanism is composed of 160 species and 1540 reactions and can be applied to a wide range of conditions. This large mechanism makes it applicable to a wide range of conditions. Recent studies have focused on reduced n -heptane mechanisms⁵⁷ based on the Curran et al. mechanism to integrate them in CFD models for example. This mechanism includes radicals, atoms, and vibrationally excited species but does not include ionized species. Most of the kinetic mechanisms that have been developed (mainly for combustion issues) generally do not include all the ionized and excited species due to a lack of basic knowledge. Some chemical mechanisms including ionized species have been proposed for methane (CH₄),⁵⁸ propane (C₃H₈),⁵⁹ and n -butane (C₄H₁₀)⁶⁰ with air. Because of the complexity of the involved mechanisms, no kinetic mechanism including charged species is available in the literature for higher hydrocarbons under reforming conditions. The plasma-assisted reforming process is far from these combustion processes due to a low amount of present oxygen, and even further from the exhaust gas fuel reforming. However, the relevance of a combustion kinetic mechanism has been proven by Benilov and Naidis for low current arc discharge.⁶¹ The mechanism has been first tested numerically in exhaust gas fuel reforming conditions in a plug flow reactor (PFR) for a very long time ($\sim 10^8$ s) and then has been compared to a thermodynamic model based on the T&TWinner⁶² database. The results with the n -heptane kinetic mechanism from Curran et al. were consistent with the thermodynamic model.

It has been demonstrated that low current arc discharges are highly nonhomogenous. This 1D multistage model, presented in Figure 3, has been detailed in ref 31. This model is based on the following assumptions: (i) The medium is adiabatic. (ii) Only a fraction of reactants' inlet flow passes through the arc discharge. The remaining fraction passes near the arc, and there is no mass transfer between the arc and the cold zone around the arc inside the reactor. (iii) These two fractions, that is, cold and hot streams, respectively, are perfectly and instantaneously mixed at the reactor exit. The arc is modeled by a perfectly stirred reactor (PSR) where a homogeneous input power is applied. Experimentally, we can observe that the plasma radius is around 1 mm, the cathode radius being 4 mm. The assumption made is that the fraction of the gas that passes through the arc is equal to the ratio between the arc volume and the inner cathode volume. As a consequence, the fraction ratio, which can be expressed with the section ratio of the arc and the cathode, is equal to 1/16 (6.25%). The mixing temperature is calculated from the global enthalpy balance. Finally, the postdischarge is modeled by means of PFR. The model has been implemented in FORTRAN code using the PSR and SENKIN modules of the CHEMKIN II package.⁴⁸

RESULTS AND DISCUSSION

Various parameters have been studied to assess their influence on the reformer performances: O/C, input current, mass flow rate, and cathode length. Unless otherwise specified, (i) the exhaust gas mass flow rate, which passes through the plasma reformer, is equal to 39×10^{-3} and 32×10^{-3} mol·s⁻¹ for the first and the second operating conditions, respectively, and both cases correspond to 3.45% of the total exhaust mass flow rate,

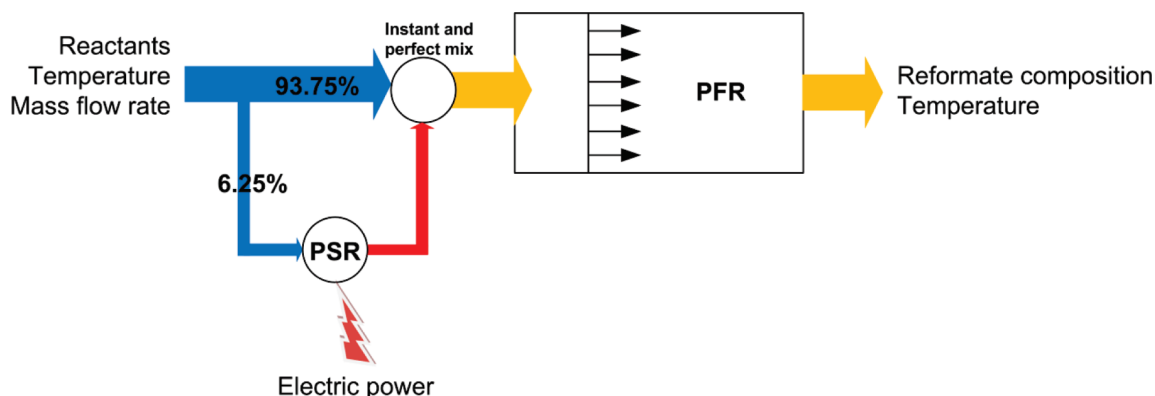


Figure 3. Diagram of the 1D multistage kinetic model describing the low current plasma reformer.

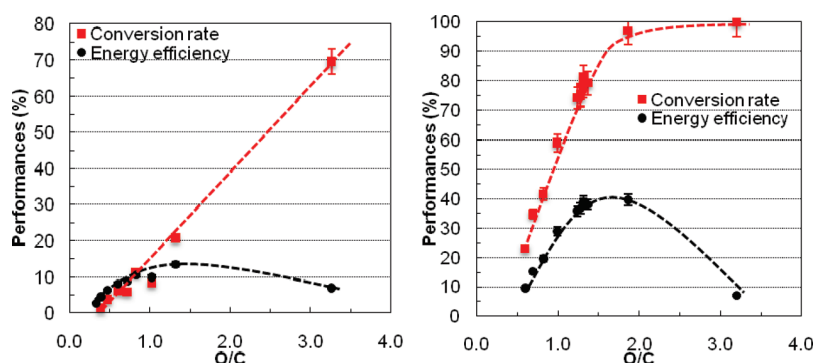


Figure 4. Experimental results of energy efficiencies and conversion rates as a function of O/C for both operating conditions (left, condition 1; right, condition 2). $I = 0.4$ A.

(ii) O/C is equal to 0.6 and to 1, respectively, (iii) the input current is 0.4 A, and (iv) the cathode length is 75 mm.

Influence of O/C Ratio. Figure 4 shows the results of the influence of the O/C ratio in terms of conversion rate and energy efficiency for both engine operating conditions. The range of the fuel flow rate is $0.02\text{--}0.24\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ for the range of O/C [0.2–3.2]. The exhaust gas flow rate is held constant.

For condition 2, the diesel fuel decomposition is higher than 80% for O/C greater than 1.3. The second operating condition ($\Phi = 0.32$) reaches an energy efficiency of 40% against only 15% for the first one ($\Phi = 0.66$). The strong difference in energy efficiencies is essentially due to the oxygen rate in the gas mixture, which is twice higher at low engine load, and CO_2 and H_2O , which are twice lower. Oxygen has the role to bring energy to the system and allows reaching higher temperatures for low engine load, as shown in Figure 5. In addition, at high load, an important part of calories are absorbed by CO_2 and H_2O present in high concentrations as in an EGR system. At low load, the higher the temperatures, the better the decomposition of diesel fuel, the faster the kinetic reactions, and, therefore, the better the energy efficiency. In both conditions, the decreasing temperatures between T3, T4, and T5 are due to thermal losses of the system.

The peak efficiencies are reached at an O/C greater than the POx stoichiometry reaction (respectively, for O/C equals 1.3 and 1.5 instead of O/C = 1). First, temperature is one of the most important parameters. As mentioned above, reforming reactions need a lot of energy to set quickly. More oxygen is needed to activate reforming reactions and thus a higher O/C ratio, but a part of this additional oxygen forms CO_2 (cf. Figure 6). The

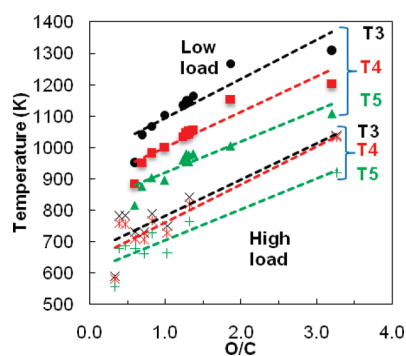


Figure 5. Temperature along the axis of the reactor.

increase of the H_2O mole fraction can also be inferred by the low H_2 yield shown in Figure 7. The nonhomogeneity of the plasma reformer can lead to a local combustion reaction that raises the temperature and leads to better performances, but higher CO_2 and H_2O production.

For each O/C ratio, Figure 6 also shows that the plasma reformer promotes CO_2 production. The dry reforming reaction does not take place because a decrease of the CO_2 molar fraction compared to the initial composition is not observed. Concerning steam reforming, it maybe takes place when O/C is lower than 1. Indeed, the H_2 and CO molar fractions are quite high (4 and 8%, respectively) and the CO_2 fraction increases. For O/C lower than 1, the high excess of fuel induces a high production of CH_4 and a very low conversion rate, which can be associated with

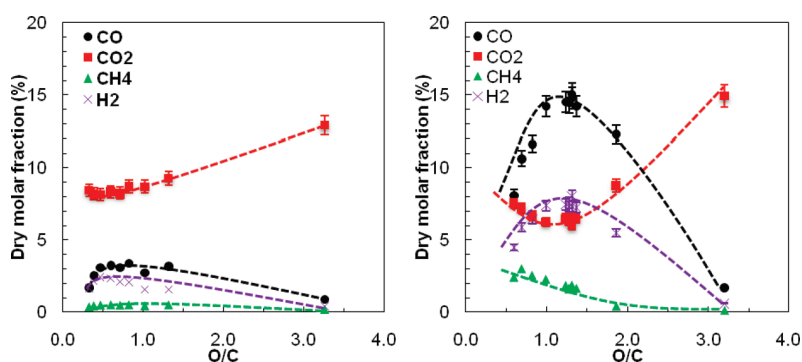


Figure 6. Dry molar fraction as a function of O/C (left, condition 1; right, condition 2). $I = 0.4$ A.

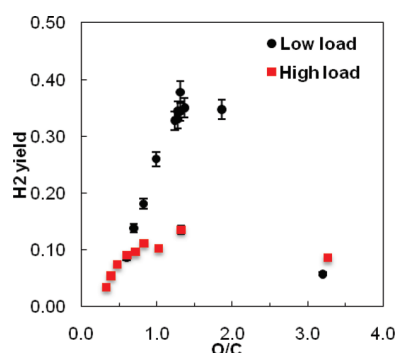


Figure 7. H_2 yield for both engine conditions.

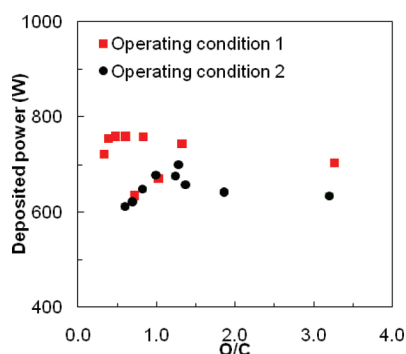


Figure 8. Deposited power into the arc discharge as a function of O/C.

methanation. The CH_4 mole fraction must be decreased at maximum as it is a regulated pollutant. For O/C higher than 2, conditions are getting close to the combustion reaction and high temperature, and high CO_2 and low CH_4 production are observed.

The H_2/C ratio of diesel fuel is equal to 0.92, and thus, generally more CO than H_2 is produced. It has been proved that H_2 has a higher reduction power than CO,^{63,64} but H_2 production is more sensitive than CO to the postdischarge temperature. During the transient regime, H_2 and CH_4 fractions vary inversely proportionally with the temperature.

Deposited power is represented in Figure 8. The lower the oxygen rate, the higher the deposited power. In condition 2 at O/C = 1.3, 15% and 8% dry molar fractions of CO and H_2 , respectively, for a deposited power of 720 W have been reached. In these conditions, the dry molar fraction of CH_4 is only 1.6%. For condition 2, the specific energy requirement, ν , is comprised

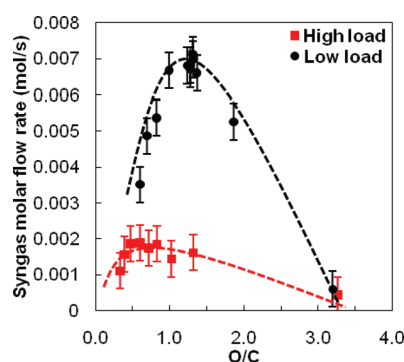


Figure 9. Experimental $H_2 + CO$ molar flow rate as a function of O/C.

between 86 and $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. This energy requirement is much higher than those obtained by other authors: Bromberg et al. and Czernichowski et al.³³ with diesel fuel partial oxidation. This result can easily be explained by the nature of the oxidant mixture (exhaust gas and air). Let us point out that the use of pulsed discharges could probably decrease the energy cost of the process.

In this study, another important parameter to take into account is the reductant molar flow rate, which will directly determine the NO_x trap regeneration duration. Figure 9 shows that the highest syngas production rate is obtained for O/C = 0.8 and O/C = 1.3 for the first and the second operating conditions, respectively. A syngas production of 2×10^{-3} and $7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ has been reached in the first and the second operating conditions, respectively. One can estimate that the best compromise between energy efficiency, syngas molar flow rate, and pollutant emissions correspond to O/C = 1 and O/C = 1.4 for the operating conditions 1 and 2, respectively.

The Euro V passenger car engines have to emit less than $180 \text{ mg} \cdot \text{km}^{-1}$ of NO_x , and typically their real NO_x emission is close to $150 \text{ mg} \cdot \text{km}^{-1}$ of NO_x . The Euro VI regulation imposes a NO_x emission lower than $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Consequently, $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of NO_x has to be treated by the NO_x trap. The homologation of European vehicles is based on NEDC (New European Driving Cycle), which is 11 km long. Assuming one regeneration during the cycle and that the NO_x emitted is essentially NO_2 , the NO_x trap has to store $16.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ of NO_x . Internal experiments in Renault showed that 5 mol of syngas is needed to reduce 1 mol of NO_x . Without scaling up the mass flow rate, $7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ of syngas leads to a NO_x trap regeneration duration of 12 s, which is a very promising.

On the contrary, the first condition leads to a NO_x trap regeneration duration of 45 s and is not competitive compared

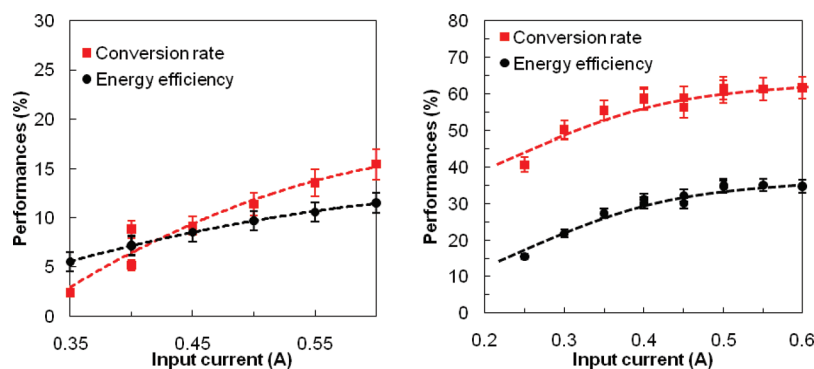


Figure 10. Performances of the plasma reformer as a function of input current for both conditions (left, condition 1, O/C = 0.6; right, condition 2, O/C = 1). $Q_{\text{fuel}} = 0.13 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$.

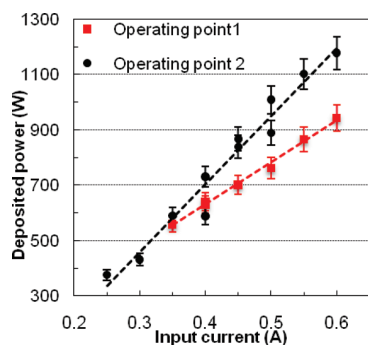


Figure 11. Deposited power as a function of input current.

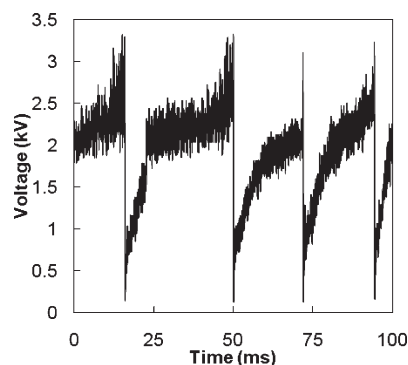


Figure 12. Typical oscillogram. Operating condition 2. $I = 0.6 \text{ A}$.

to catalytic processes. The catalytic reformers achieve results close to thermodynamics, that is, close to an energy efficiency of 70% and a conversion rate of 100%. In the second case, the plasma reformer achieved an energy efficiency of 40% and a conversion rate greater than 90%. These results are hopeful for an NTP working in a weakly oxidative environment.

Influence of Input Current. The monitoring of the input current directly affects the input power injected in the system. The electrical power onboard a vehicle is an expensive resource, and its consumption shall be limited for post-treatment purposes. Figure 10 shows the performances of the reformer as a function of input current. In the input current range [0.25–0.6 A], the deposited power varies quasi-linearly with the current (cf. Figure 11) as long as we stay in the gliding arc zone. The gliding frequency is determined by hydrodynamic parameters and cannot be varied. In NO_x trap regeneration conditions, the quasi-continuous regime, which gave the best results with ethanol, E85, and gasoline,^{4,5} cannot be reached anymore. A typical oscillogram is shown in Figure 12. The instabilities of the discharge are mainly due to reactive conditions. The stability increases with the current.

The performances at high load are quite low, and even a current of 0.6 A ($P = 940 \text{ W}$) cannot reach an adequate temperature to quicken the POx reaction. At low load, the energy efficiency grows quasi-linearly with the input current and hence with the deposited power until 0.4 A. The energy efficiency and the conversion rate reached 31% and 58%, respectively, for $I = 0.4 \text{ A}$ and 35% and 60%, respectively, for $I = 0.6 \text{ A}$ while the deposited power rises from 730 to 1180 W. Afterward, an input current of 0.4 A is, therefore, considered because of onboard application, which has limited usable power.

Influence of Exhaust Gas Flow Rate. As mentioned before, in a real application, only a small fraction of the exhaust mass flow rate will be treated by the plasma torch. The influence of the exhaust gas mass flow rate has been studied in a range of 2.5–5% of the total exhaust gas mass flow rate. One can observe in Figure 13 that the higher the exhaust gas flow rate, the lower the volume power injected and the lower the performances. Figure 14 shows that the syngas molar flow rate is quasi-constant at $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ for the first engine condition. For the second condition, a better syngas molar flow rate is attained ($4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$) between 30×10^{-3} and $40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ exhaust gas flow rate. This exhaust gas molar flow rate corresponds to a 3.5–4.5% range of total exhaust gas emitted by the engine. Figure 15 shows that postdischarge temperatures reach a maximum for both engine conditions around an exhaust gas molar flow rate of $42 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. For a lower exhaust gas flow rate, the partial oxidation reaction is aided by a higher plasma power density but the low quantities of fuel and oxygen release less energy, for a similar enthalpy of reaction. For a higher exhaust gas flow rate, the resident time becomes lower, the POx reaction cannot set completely, and temperatures drop. A scale-up of the exhaust gas flow rate was not further considered because it did not decrease the NO_x trap regeneration duration.

Influence of Cathode Length. To optimize the energy cost, the arc length can be tuned by means of cathode length. The plasma reactor allows using different lengths of cylinder electrode. If the arc can reach the cathode extremity, the higher the cathode length, the higher the plasma length and the higher the voltage drop. Thus, the deposited power can be increased with an input current held constant. Figure 16 shows that, even if the input power increases slightly (on average 7%), the energy

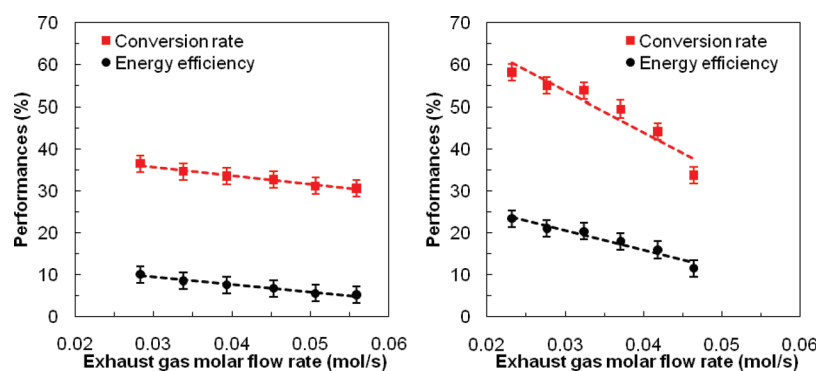


Figure 13. Performances of the plasma torch as a function of exhaust gas molar flow rate (left, high load; right, low load). $I = 0.4$ A. $Q_{\text{fuel}} = 0.13 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$.

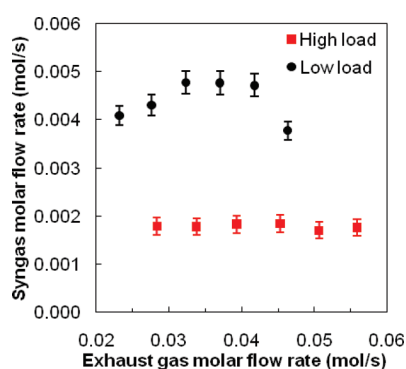


Figure 14. Syngas molar flow rate as a function of exhaust gas molar flow rate. $I = 0.4$ A. $Q_{\text{fuel}} = 0.13 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$.

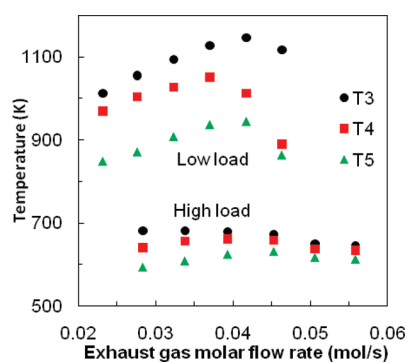


Figure 15. Temperature along the axis for both conditions. $I = 0.4$ A. $Q_{\text{fuel}} = 0.13 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$.

efficiency and conversion rate decrease for a longer cathode. We suppose that, for a 100 mm long cathode, the arc does not reach the extremity and, therefore, the arc treats less gas. Previous results in POx conditions showed that a shorter cathode (50 mm long) leads also to decrease performances. For a shorter cathode, the deposited power is insufficient and the reaction volume too small. The 75 mm cathode is the most adapted one regarding the energy cost and the performances.

Comparison between the Two Models and the Experimental Results. To investigate the highest energy efficiency that can be obtained, thermodynamics calculations have been realized. The results are shown in Figure 17. The input power is not kept constant and is based on experimental results (cf. Figure 8)

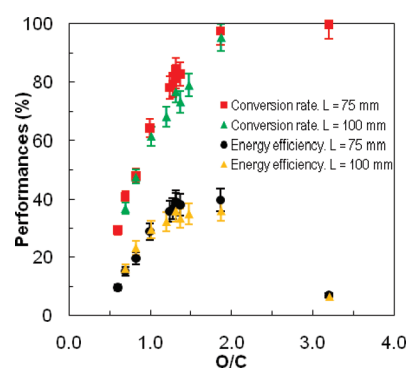


Figure 16. Experimental investigation on the influence of cathode length. Energy efficiency and conversion rate for 75 and 100 mm long cathodes. Operating condition 2. $I = 0.4$ A.

because the deposited power varies with the operating conditions and O/C.

For both conditions, the highest energy efficiency is attained for O/C = 0.8, and the energy efficiency reaches 86% for the first condition and 92% for the second one. For the second condition, the highest energy efficiency is at the stoichiometry of *n*-heptane with oxygen from O₂, CO₂, and H₂O. For the first condition, the maximal energy efficiency does not correspond to the stoichiometry of *n*-heptane with oxygen from O₂, CO₂, and H₂O. Figure 18 shows that, at stoichiometry, the equilibrium temperature is too low (900 K). *n*-Heptane is not completely oxidized, and a high CH₄ fraction is produced.

The exhaust gas diesel fuel reforming has also been simulated by means of a 1D model, and the results have been compared to the experimental results and thermodynamics results. An important shift in energy efficiency between experiments and the 1D model can also be observed in Figure 17. First, the energy efficiency discrepancy mainly comes from thermal losses. The model assumes the adiabaticity of the medium. Second, the perfect and instantaneous mix at the torch exit is far removed from the experimental torch exit, which is highly nonhomogeneous. Local nonhomogeneities could also appear in the plasma reactor, leading to H₂O and CO₂ production instead of H₂ and CO. However, the model trends are similar to the experimental trends. For O/C higher than 1.5, the experiments and the 1D model are very close to thermodynamics results and, consequently, close to the maximum achievable results. The small bump in Figure 17 (right side) for O/C close to 1 is due to the consideration of real input power because it does not appear for

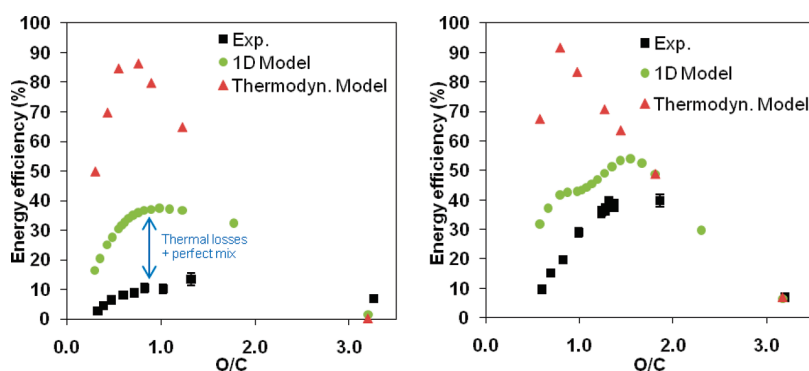


Figure 17. Exhaust gas diesel fuel reforming: 1D model, thermodynamics model, and experimental results as a function of O/C. The model used the diesel fuel surrogate: *n*-heptane. 6.25% of inlet reactants pass through the plasma zone for the 1D model (left, condition 1; right, condition 2).

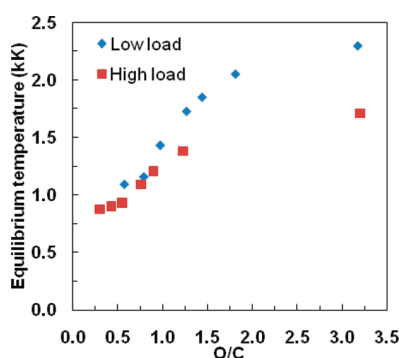


Figure 18. Equilibrium temperature from the thermodynamics model.

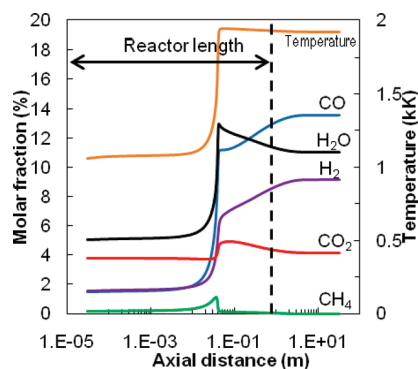


Figure 19. Main species molar fraction along the reactor. Engine condition 2. O/C = 1.54.

a constant input power (not shown in this paper). In the first case, for O/C = 3.2, the experimental point is higher than thermodynamics results. This can be due either to measurement uncertainties or to a shift in O/C we have observed and seen by the efficiency peaks.

Figure 19 represents the main species along the reactor. N₂ is not represented for convenience reasons. Considering only the main species, the mass balance equals 0.996 for the case represented. This figure confirms that steam reforming and dry reforming reactions are poorly involved in the exhaust gas diesel fuel reforming process in these conditions. Indeed, comparing with the initial H₂O and CO₂ molar fractions (~4%), CO₂ is created along the reactor axis and a high fraction of H₂O is produced (+6%) due to reactions wherein hydroxyl radicals

(OH•) are involved. Hydroxyl radicals are highly reactive and promote H₂O production. This slight CO₂ production and this high H₂O production lead to a decrease in the syngas production and especially H₂. Nevertheless, after the reaction peak, H₂O and CO₂ rates slightly decrease to form H₂ and CO. As a consequence, water gas shift and steam and dry reforming play a minor role in the process after the reaction peak. To achieve the kinetic equilibrium, a 6 times longer adiabatic reactor is needed.

These results corroborate the experimental results that show a high conversion rate but a low H₂ yield, up to 40% in Figure 7. However, with the current state of development of our experimental test bench and associated diagnostics, it is not possible to compare the experimental reaction rates with the model. Such a comparison requires advanced diagnostic methods (intrusive and nonintrusive), such as mass spectrometry or emission optical spectroscopy.

CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

The exhaust gas diesel fuel reforming has been investigated using a nonthermal high voltage and low current arc plasma torch. The low O₂ availability in the plasma gas made the plasma-assisted diesel fuel reforming harder than partial oxidation. First, it has been demonstrated that the oxygen from CO₂ and H₂O hardly ever intervenes in the exhaust gas diesel fuel reforming. On contrary, they absorb a part of the calories and lower the temperature. This implies lower temperatures, lower kinetic reaction speed, and lower energy efficiency compared with the POx reaction. To raise the temperature, more oxygen is needed, but local combustion can happen and promote H₂O and CO₂ production. As a consequence, a compromise has to be made between diesel fuel consumption, electric consumption, and methane production. At high engine load, the most suitable condition is reached for O/C = 1. At low engine load, an energy efficiency of 40% and a conversion rate of 95% have been reached, which corresponds to a 25% of syngas dry molar fraction. For these operating conditions, the best results have been obtained with a 75 mm length cathode.

The 1D model has shown good consistency with experimental and thermodynamics trends but with a significant shift deriving above all from the strong model hypotheses (adiabaticity and perfectly and instantaneously gas mix). In a further step, to obtain better correlations between modeling and experimental results, thermal losses and nonperfect mix will have to be taken into account together with a 2D fluid model.

We now consider a real onboard application. In the second case, which corresponds to the most favorable one, assuming (i) a 100 kW car engine thermal power (i.e., 40 kW mechanical power), (ii) that the plasma will treat only a small fraction of the exhaust gas (typically 3.5%), (iii) that the plasma will operate under a cycling operating mode, and (iv) an 80% efficiency for the onboard production of electricity from the car engine, one can estimate that the electric power needed to run the plasma will be around 2.2% of the engine power only during 12 s every 11 km (6.8 miles), that is, 12 s every 6 min assuming a $110 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ (68 mph) average car velocity.

In the first case, corresponding to the least oxidant environment, the plasma solution will hardly compete with catalytic reforming because it would necessitate a too long regeneration time. For this particular case, one solution could be the use of a hybrid plasma catalysis system where the plasma could favorably allow one to reduce the catalyst volume and, consequently, to decrease the amount of precious metal and catalyst price. The plasma could also give interesting benefits by quickly heating the catalyst during the startup phase. Plasma catalysis technology could compensate the energy cost of heating it up by another way, and it allows preactivating the reforming reactions. As a conclusion, even if the technology is far to be mature, the plasma torch technology is, therefore, an interesting option for onboard NO_x trap regeneration.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Telephone: +33 (0)4 93 95 74 06. Fax: +33 (0)4 93 95 75 35.
E-mail: laurent.fulcheri@mines-paristech.fr.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge the financial and technical support of RENAULT SAS.

REFERENCES

- (1) Miyoshi, N.; Matsumoto, S.; Katoh, K.; Tanaka, T.; Harada, J.; Takahashi, N.; Yokota, K.; Sugiura, M.; Kasahara, K. *SAE [Tech. Pap.] 1995* paper no. 950809.
- (2) Li, Y.; Roth, S.; Dettling, J.; Beutel, T. *Top. Catal.* **2001**, *16*–17, 139.
- (3) Tsolakis, A.; Torbati, R.; Megaritis, A.; Abu-Jrai, A. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 302–308.
- (4) Abu-Jrai, A.; Rodríguez-Fernández, J.; Tsolakis, A.; Megaritis, A.; Theinnoi, K.; Cracknell, R. F.; Clark, R. H. *Fuel* **2009**, *88*, 1031–1041.
- (5) Abu-Jrai, A.; Tsolakis, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2073–2080.
- (6) Tsolakis, A.; Megaritis, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 731–745.
- (7) Tsolakis, A.; Hernandez, J.; Megaritis, A.; Crampton, M. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 418–425.
- (8) Yap, D.; Megaritis, A.; Wyszynski, M. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1315–1323.
- (9) Tsolakis, A.; Megaritis, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1409–1419.
- (10) Tsolakis, A.; Megaritis, A.; Wyszynski, M. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 1464–1473.
- (11) Abu-Jrai, A.; Tsolakis, A.; Theinnoi, K.; Cracknell, R.; Megaritis, A.; Wyszynski, M. L.; Golunski, S. E. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2377–2384.
- (12) Tsolakis, A.; Megaritis, A.; Wyszynski, M. *Fuel* **2004**, *83*, 1837–1845.
- (13) Tsolakis, A.; Megaritis, A.; Yap, D. *Energy Fuels* **2008**, *33*, 462–470.

- (14) Tsolakis, A.; Megaritis, A.; Golunski, S. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 744–752.
- (15) Abu-Jrai, A.; Tsolakis, A.; Theinnoi, K.; Megaritis, A.; Golunski, S. E. *Chem. Eng. J.* **2008**, *141*, 290.
- (16) Xu, H. M.; Myszynski, M. L.; Megaritis, A.; Yap, D.; Wilson, T.; Qiao, J.; Richardson, S.; Golunski, S.; Peucheret, S. *Int. J. Engine Res.* **2007**, *8*, 29–40.
- (17) Yap, D.; Peucheret, S.; Megaritis, A.; Wyszynski, M.; Xu, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 587–595.
- (18) Tsolakis, A.; Megaritis, A. *Biomass Bioenergy* **2004**, *27*, 493–505.
- (19) Abu-Jrai, A.; Tsolakis, A.; Megaritis, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3565–3571.
- (20) Vincent, A.; Daou, F.; Amouroux, J. *High Temp. Mater. Processes* **2002**, *6*, 167–180.
- (21) Vincent, A.; Daou, F.; Santirso, E.; Moscova, M.; Amouroux, J. *High Temp. Mater. Processes* **2003**, *7*, 267–275.
- (22) Dors, M.; Mizeraczyk, J.; Czech, T.; Rea, M. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *45*, 25–36.
- (23) Filimonova, E.; Kim, Y.; Hong, S.; Song, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, *35*, 2795–2807.
- (24) Mok, Y. S.; Koh, D. J.; Kim, K. T.; Nam, I.-S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2960–2967.
- (25) Chae, J. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *57*, 251–262.
- (26) Skalska, K.; Miller, J. S.; Ledakowicz, S. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 3976–3989.
- (27) Chen, H. L.; Lee, H. M.; Chen, S. H.; Chao, Y.; Chang, M. B. *Appl. Catal., B* **2008**, *85*, 1–9.
- (28) Durme, J. V.; Dewulf, J.; Leys, C.; Langenhove, H. V. *Appl. Catal., B* **2008**, *78*, 324–333.
- (29) Rollier, J.-D.; Gonzalez-Aguilar, J.; Petitpas, G.; Darmon, A.; Fulcheri, L.; Metkemeijer, R. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 556.
- (30) Rollier, J.-D.; Petitpas, G.; Gonzalez-Aguilar, J.; Darmon, A.; Fulcheri, L.; Metkemeijer, R. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1888.
- (31) Gonzalez-Aguilar, J.; Petitpas, G.; Lebouvier, A.; Rollier, J.-D.; Darmon, A.; Fulcheri, L. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4931.
- (32) Petitpas, G.; Gonzalez-Aguilar, J.; Darmon, A.; Fulcheri, L. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2607.
- (33) Petitpas, G.; Rollier, J.-D.; Darmon, A.; Gonzalez-Aguilar, J.; Metkemeijer, R.; Fulcheri, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2848.
- (34) Lee, D. H.; Kim, K. T.; Cha, M. S.; Song, Y. H. *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 3343.
- (35) Kim, S. C.; Chun, Y. N. *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32*, 1185.
- (36) Bromberg, L.; Rabinovich, A.; Alexeev, N.; Cohn, D. R. *Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-26938*; 1999.
- (37) Bromberg, L.; Crane, S.; Rabinovich, A.; Kong, Y.; Cohn, D. R.; Heywood, J.; Alexeev, N.; Samokhin, A. *Hydrogen generation from plasmatron reformers: A promising technology for NO_x adsorber regeneration and other automotive applications*; Diesel Engine Emission Reduction (DEER) Workshop: Newport, RI, 2003.
- (38) Bromberg, L.; Cohn, D.; Hadidi, K.; Heywood, J.; Rabinovich, A. *Plasmatron Fuel Reformer Development and Internal Combustion Engine Vehicle Applications*; Internal report PSFC/JA-05-22, PSFC library, 2005. (http://www.psfc.mit.edu/library1/catalog/reports/2000/05ja/05ja022/05ja022_full.pdf).
- (39) Bromberg, L.; Cohn, D.; Rabinovich, A.; Alexeev, N.; Samokhin, A.; Hadidi, K.; Palaia, J.; Margarit-Bel, N. *Onboard Plasmatron Hydrogen Production for Improved Vehicles*; Internal report PSFC/JA-06-03, PSFC library, 2006. (http://www.psfc.mit.edu/library1/catalog/reports/2000/06ja/06ja003/06ja003_full.pdf).
- (40) Crane, S.; Iverson, B.; Goldschmidt, S.; Greathouse, M.; Khadiya, N. *SAE [Tech. Pap.] 2005* paper no. 2005-01-3547.
- (41) Li, D.; Li, X.; Bai, M.; Tao, X.; Shang, S.; Dai, X.; Yin, Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 308.
- (42) Sugasawa, M.; Futamura, S. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **2008**, *44*, 46.
- (43) Bo, Z.; Yan, J.; Li, X.; Chi, Y.; Cen, K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5545.
- (44) Wang, Q.; Yan, B.-H.; Jin, Y.; Cheng, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *29*, 217.

- (45) Park, C.; Kim, C.; Kim, K.; Lee, D.; Song, Y.; Moriyoshi, Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1789–1796.
- (46) Fulcheri, L.; Rollier, J.-D.; Gonzalez-Aguilar, J. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2007**, *16*, 183.
- (47) Santana, R. C.; Do, P. T.; Santikunaporn, M.; Alvarez, W. E.; Taylor, J. D.; Sughrue, E. L.; Resasco, D. E. *Fuel* **2006**, *85*, 643–656.
- (48) Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A. Sandia National Laboratories Report, SAND 89-8009, 1989.
- (49) Simmie, J. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2003**, *29*, 599.
- (50) Blouch, J.; Law, C. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 1679–1686.
- (51) Chakir, A.; Bellimam, M.; Boettner, J.; Cathonnet, M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, *24*, 385–410.
- (52) Curran, H.; Gaffuri, P.; Pitz, W.; Westbrook, C. *Combust. Flame* **1998**, *114*, 149–177.
- (53) Curran, H.; Gaffuri, P.; Pitz, W.; Westbrook, C. *Combust. Flame* **2002**, *129*, 253–280.
- (54) Held, T.; Marchese, A.; Dryer, F. *Combust. Sci. Technol.* **1997**, *123*, 107–146.
- (55) Lindstedt, R.; Maurice, L. *Combust. Sci. Technol.* **1995**, *107*, 317–353.
- (56) Ranzi, E.; Gaffuri, P.; Faravelli, T.; Dagaut, P. *Combust. Flame* **1995**, *103*, 91–106.
- (57) Lu, T.; Law, C. K. *Combust. Flame* **2008**, *154*, 153–163.
- (58) Pedersen, T.; Brown, R. *Combust. Flame* **1993**, *94*, 433–448.
- (59) Rodrigues, J. M.; Agneray, A.; Jaffrezic, X.; Bellenoue, M.; Labuda, S.; Leys, C.; Chernukho, A. P.; Migoun, A. N.; Cenian, A.; Savel'ev, A. M.; Titova, N. S.; Starik, A. M. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2007**, *16*, 161–172.
- (60) Wisman, D. L.; Marcum, S. D.; Ganguly, B. N. *J. Propul. Power* **2008**, *24*, 1079–1084.
- (61) Benilov, M.; Naidis, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 769–774.
- (62) Pateyron, B.; Delluc, G.; Calve, N. *Mec. Ind.* **2005**, *6* (6), 651–654.
- (63) Breen, J. P.; Rioche, C.; Burch, R.; Hardacre, C.; Meunier, F. C. *Appl. Catal., B* **2007**, *72*, 178.
- (64) Takahashi, N.; Yamazaki, K.; Sobukawa, H.; Shinjoh, H. *Appl. Catal., B* **2007**, *70*, 198.

*Annexe B : Article publié sur la
modélisation MHD en injection
axiale*

Three-Dimensional Unsteady MHD Modeling of a Low-Current High-Voltage Nontransferred DC Plasma Torch Operating With Air

Alexandre Lebouvier, Clarisse Delalondre, Francois Fresnet, Valerie Boch, Vandad Rohani, Francois Cauneau, and Laurent Fulcheri

Abstract—We present, in this paper, the MHD modeling of a dc plasma torch operating with air under very peculiar high-voltage low-current conditions. The model developed is 3-D, is time dependent, and assumes local thermodynamic equilibrium (LTE). The study has been carried out considering an axial injection of air with flow rates varying in the range of 0.16–0.5 g/s and currents varying in the range of 300–600 mA. The numerical modeling has been developed using Code_Saturne, a computational fluid dynamics software developed by EDF R&D which is based on collocated finite volume. After a detailed description of the model, the results are presented, analyzed, and discussed. The influence of current and that of air flow rate over the arc characteristics are studied in terms of temperature, velocity, electrical potential, Joule heating, and arc root motion. Regarding numerical issues, the MHD modeling of low-current high-voltage arc discharge is particularly tricky since, below 1 A, the self-induced magnetic field becomes negligible and the convection effects induce a highly irregular and unstable motion of the arc column. However, despite these difficulties, the numerical model has been successfully implemented. Numerical results have shown good correlation and good trends with experimental ones despite a discrepancy which is probably due to the LTE assumption. The model gave fruitful and significant information on parameters that could hardly be obtained experimentally. This preliminary work is likely to open the way toward a better understanding of low-current arc discharges, which technologies are currently encountering an important development in many application fields.

Index Terms—Low-current dc arc discharge, nontransferred plasma torch, 3-D MHD unsteady modeling.

I. INTRODUCTION

FOR MANY years, numerical modeling became a unique and powerful tool for the development and the optimization of plasma processes. With computing power improvement,

Manuscript received February 2, 2011; revised May 6, 2011; accepted June 13, 2011. Date of current version September 14, 2011. This work was supported by Renault SAS, Guyancourt, France.

A. Lebouvier, V. Rohani, F. Cauneau, and L. Fulcheri are with the Center for Energy and Processes, MINES ParisTech, 06904 Sophia Antipolis, France (e-mail: alexandre.lebouvier@mines-paristech.fr; vandad.rohani@mines-paristech.fr; francois.cauneau@mines-paristech.fr; Laurent.fulcheri@mines-paristech.fr).

C. Delalondre is with Fluid Mechanics, Power Generation and Environment (MFEE) Department, EDF R&D, 78400 Chatou, France (e-mail: clarisse.delalondre@edf.fr).

F. Fresnet and V. Boch are with DREAM/DELTA, Technocentre Renault, 78288 Guyancourt, France (e-mail: francois.fresnet@renault.com; valerie.boch@renault.com).

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TPS.2011.2160208

models get more and more sophisticated and close to real conditions, thus allowing today the simulation of 3-D and unsteady systems with detailed geometry description. Numerous fluid models have been reported in the literature mostly on direct-current (dc) arc discharge modeling using high current above 100 A [1], [2] including the following: free burning arcs [3], [4], transferred arcs [5]–[7], and nontransferred arcs [8]–[11]. Many dc arc plasma torch models have been developed for different applications [12], such as cutting [13], welding [14], deposition and spraying [8]–[11], [15], [16], steelmaking [7], waste disposal [17], and ultrafine particle production [18]. These thermal plasmas generally work under low-medium voltage between 30 and 500 V [2]. In nontransferred plasma torch, the arc behavior can generally be classified into three operation modes, namely, steady, takeover, and restrike modes, respectively [2]. The steady mode corresponds to a fixed position of the arc attachment, whereas the takeover mode corresponds to a quasi-periodic fluctuation of the voltage drop and, hence, of the arc movement. The restrike mode is characterized by a highly unstable movement of the arc where the reattachment phenomenon plays a significant role. The first models were 2-D or 2-D axisymmetric; thus, the vortex inflow and the arc root attachment could not be perfectly reproduced [7], [19], [20]. With the improvement of computing power, many research teams moved toward 3-D models which are closer to real configurations [4]. Most of these models assume the local thermodynamic equilibrium (LTE) except, e.g., Trelles *et al.* [21] and Park *et al.* [22] who developed non-LTE (NLTE) models in argon. The calculations are often realized in a simple gas, mainly argon [4], [15], [18], [20] as well as nitrogen [5], pure oxygen [13], or a gas mixture, namely, air [17], Ar/H₂ [8], and Ar/N₂ [9]–[11]. The main focuses of arc plasma torch modeling are the arc root displacement and attachment [16], [17], and the metal electrode evaporation [14], [16]. Although the laminar flow regime is commonly used for modeling plasma torch [6], [8], [10], [17], [23], literature reports few studies using turbulent k- ϵ model [15], [18], Rij- ϵ model, and low-Re model [24], comparing laminar to standard k- ϵ model [25] or comparing several turbulent models (standard k- ϵ , RNG k- ϵ , and realizable k- ϵ) [13].

For several years, researches carried out at the Center for Energy and Processes, MINES ParisTech, in the field of hydrocarbon reforming led to the development of a very peculiar dc plasma torch technology operating under low-current

high-voltage conditions, typically in the range of 400 mA and 2 kV, respectively. This type of torch is a nonthermal atmospheric plasma torch and, in some operating points, can be assimilated to a low-current gliding arc as we work under 1 A [26]. The high degree of nonequilibrium of this torch is promising for chemical applications to support chemical reactions selectively [26] but suffers from a lack of knowledge of its physics and chemistry. Our researches led to the development of basic knowledge on both experimental [27], [28] and numerical [29], [30] sides. Unfortunately, whereas many studies have been dedicated to high-current plasma discharges, the literature on MHD modeling of low-current high-voltage plasma torches is very poor, and the domain remains almost unexplored. One of the main reasons explaining the lack of studies dedicated to this purpose is probably due to the fact that, at low current, the self-induced magnetic field becomes negligible and the convection effects induce a highly irregular motion of the arc column. These arc motion instabilities imply very unstable physical phenomena. Thus, one of the most challenging issues in the field of plasma modeling for the next coming years is to be able to simulate very low-current arc discharges owing to important numerical instabilities deriving from physical instabilities.

Different numerical models developed for plasma reforming addressing thermodynamic and kinetic issues have been reviewed in [31]. On the other hand, Bromberg [32] and Fridman *et al.* [33] used computational fluid dynamic (CFD) codes to simulate the hydrodynamic flows in the torch with consideration of neither kinetic reactions nor MHD equations. In the first paper, the plasma is not considered, and the study has been focused on the methane/air mixing at the location of the plasma. In the second one, the plasma is considered as a source term of power, and the reverse vortex flow influence on the plasma is investigated.

In the first part of this paper, the model assumptions, boundary conditions, equations, and simulation parameters are successively presented. In the second part of this paper, the low-current arc discharge behavior is presented, analyzed, and discussed in terms of temperature, velocity, electrical potential, Joule heating, and arc root velocity with a special attention being paid to evaluate the influence of arc current and air flow rate.

II. MATHEMATICAL MODEL

A. Assumptions

The 3-D model studied is based on the following main assumptions.

- 1) The plasma is considered as a single continuous fluid (air).
- 2) The plasma is optically thin and at LTE.
- 3) The gas is treated as semicompressible because the Mach number is lower than 0.2.
- 4) The gas flow is laminar and time dependent.
- 5) Gravitational effects are taken into account (x -direction).

Let us point out that, on the other hand, high-current arcs or high-power-density plasmas [34] are commonly assumed to be in LTE. For low-current or low-power-density arcs, which have

a high degree of nonequilibrium, this hypothesis is generally not correct. It has been demonstrated that this assumption can imply great differences in the arc behavior and characteristics [21]. However, even if this is a strong assumption, the LTE assumption has been considered due to highly challenging numerical issues linked with the low current. The objective of this study was to get preliminary information on transport phenomena including mass, momentum, and energy as well as on the gas flow and temperature fields. Obviously, it would be interesting subsequently, in a later phase, to develop more sophisticated NLTE models such as two-temperature models.

B. Governing Equations

The model can be defined by the set of following equations based on equations of fluid dynamics, namely, Navier–Stokes and Maxwell electromagnetic equations, respectively. All the equations are written in a Cartesian system (Ox , Oy , Oz). In thermal plasmas, which are assumed to be electronically neutral, the only resulting force applied on a volume element is the Lorentz force (in newton per cubic meter)

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (1)$$

where \mathbf{J} and \mathbf{B} correspond to the electric current density vector (in ampere per square meter) and the magnetic field (in teslas), respectively. The generalized Ohm's law approximation commonly used in electric arc modeling [2] is

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2)$$

where σ and \mathbf{E} represent the electric conductivity (in siemens per meter) and the electric field (in volts per meter), respectively. Neglecting the Neumann's electromotive field, the electrical field can be linked to the electrical potential $\phi(V)$ by the following relation:

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi. \quad (3)$$

In the absence of external magnetic field, the electric potential equation is approximated to

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0. \quad (4)$$

The magnetic field and the magnetic vector potential (in tesla meter) are related by the following relation:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (5)$$

The Maxwell-Ampere equation is

$$\Delta \mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{J} \quad (6)$$

where μ_0 is the vacuum permeability.

The set of Navier–Stokes fluid conservation equations is presented as follows:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (7)$$

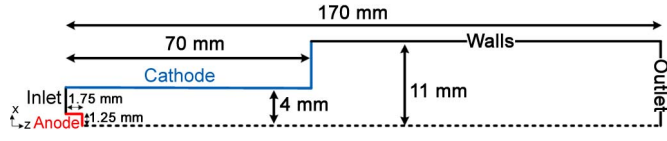


Fig. 1. Schematic of the plasma torch.

where ρ and V are the mass density and the velocity vector

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot \rho h \mathbf{V} - \nabla \cdot \frac{\lambda}{C_p} \nabla h = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} - S_{\text{rad}} \quad (8)$$

where h , λ , C_p , and S_{rad} are the gas enthalpy, the thermal conductivity, the specific heat, and the radiation losses, respectively

$$\frac{\partial \rho \mathbf{V}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} \otimes \mathbf{V}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} + \rho \mathbf{g} \quad (9)$$

where p , τ , and g are the pressure, the shear stress tensor, and the gravity vector, respectively.

The study was carried out for an arc discharge operating with air. The data of the properties have been taken from [35] for enthalpy, density, specific heat, electrical conductivity, dynamic viscosity, and thermal conductivity. For the source radiation, the net emission coefficients have been taken from [36].

The resistive MHD equations have been solved using Code_Saturne v. 1.3, developed by EDF R&D. The Code_Saturne electric arc module has been used. This CFD software is based on collocated finite volume [37]. Code_Saturne's capabilities enable the handling of incompressible and expandable flows with heat transfer using second-order linear upwind convective scheme and semi-implicit method for pressure-linked equation pressure correction scheme (consistent) [38].

C. Computational Grid and Boundary Conditions

The torch geometry corresponding to the real experimental setup is presented in Fig. 1. It is composed of two separated zones: the plasma zone and the postdischarge zone with lengths/inner radii of 70 mm/4 mm and 100 mm/11 mm, respectively. Let us point out that, under real reactive operating conditions, the plasma zone is the part where the arc plasma really takes place, whereas the postdischarge zone is an active or passive zone, located downstream the plasma zone where reactions ignited in the plasma zone continue to take place.

Usually, in dc plasma torches, the tip electrode is the cathode. In our case, the system operates under inverse polarity. The tip electrode, on which a positive electrical potential is applied, is the anode whereas the cylinder electrode is grounded and acts as the cathode. Indeed, previous works that demonstrated this configuration were the most suitable for low-current systems [30].

The grid mesh, shown in Fig. 2, is exclusively composed of hexaelements and contained 339 000 cells. Cubic cells of $\Delta x = 0.044$ mm compose the center of the computational grid. The mean axial and radial spacing grid are 0.7 and 0.21 mm, respectively. These values are very similar to the ones used by Freton *et al.* [17]. This very fine grid was chosen to compute correctly the gradients of all transport variables into

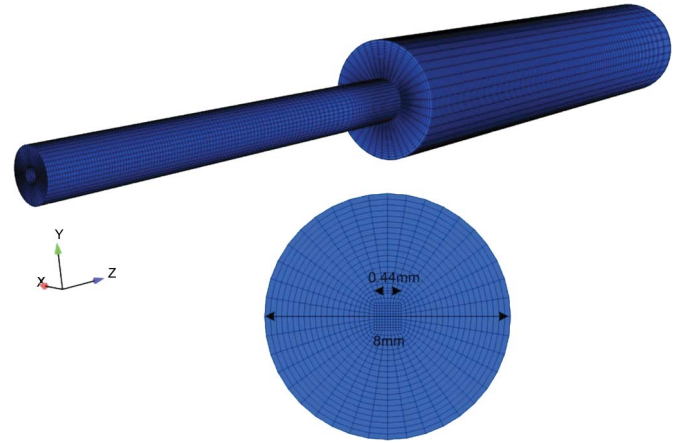


Fig. 2. Computational grid of the plasma torch.

TABLE I
BOUNDARY CONDITIONS OF THE 3-D MHD MODEL

	Inlet	Outlet	Walls	Anode	Cathode
u (m/s)	0	$\frac{\partial u}{\partial n} = 0$	0	0	0
v (m/s)	0	$\frac{\partial v}{\partial n} = 0$	0	0	0
w (m/s)	6.1 to 19.1	$\frac{\partial w}{\partial n} = 0$	0	0	0
T (K)	600	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$
ϕ (V)	$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$	$\phi^{(n)}$	0
P (Pa)	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$	$1.013 \cdot 10^5$	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$
A_x (T.m)	$\frac{\partial A_x}{\partial n} = 0$	0	$\frac{\partial A_x}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial A_x}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial A_x}{\partial n} = 0$
A_y (T.m)	$\frac{\partial A_y}{\partial n} = 0$	0	$\frac{\partial A_y}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial A_y}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial A_y}{\partial n} = 0$
A_z (T.m)	$\frac{\partial A_z}{\partial n} = 0$	0	$\frac{\partial A_z}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial A_z}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial A_z}{\partial n} = 0$

the arc column. The grid is axially finer near the anodic and the cathodic arc root attachment position.

The boundary conditions are detailed in Table I. The atmospheric pressure is imposed at the outlet. The temperature of the injected air is 600 K. The walls are considered adiabatic. At the first time step, an atmospheric pressure and a temperature of 600 K are applied to the whole domain.

The potential to the cathode is imposed to 0 V, and the potential to the anode is calculated from the previous time step. The voltage drop in the sheath is not included in the model. The potential results correspond to the voltage drop in the arc column. In our case, the electrical current is very low, so it is difficult to assume a value of electrical voltage drop in the cathodic and anodic sheaths. For high-intensity electric arcs, authors generally used an imposed value of 3–10 V for the potential drop in the sheaths [4], [8], [39].

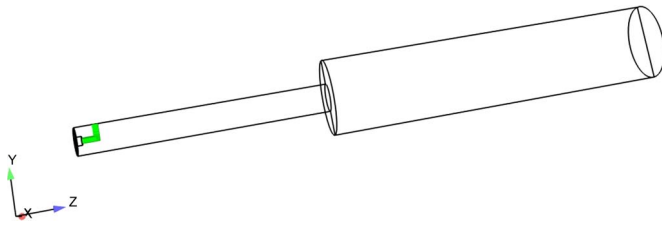


Fig. 3. View of the initial hot temperature channel at the first time step.

A null-flux condition is applied for the heat conduction at the electrodes. Even if this assumption is strong, it can be justified by the fact that the electrodes are not water cooled so the losses at the electrodes are not as significant as they are in thermal torches. Nevertheless, in the next step model, we will take into account the electrode sheath by introducing a global model based on the energy exchange in the cathodic and anodic sheaths [8], [40].

D. Simulation Parameters

The time step Δt is set to $10 \mu\text{s}$ as Chemartin *et al.* [3], [41]. This time step allows obtaining fair plasma characteristics with a reasonable computation time. Freton *et al.* [17] and Park *et al.* [42] have used a $5\text{-}\mu\text{s}$ time step after a parametric study.

At the first time step, a hot temperature channel is artificially created to ignite the arc such as that proposed, for example, by Moreau *et al.* [8]. The channel has a 0.8-mm radius. The temperature imposed in the initial channel is 6000 K for starting calculation (cf. Fig. 3). The initial anode voltage drop is set to 1000 V. For the first 50 time steps, i.e., $500 \mu\text{s}$, the inflow is 1% of the total inflow in order to allow the correct arc ignition. Subsequently, for the 150 following time steps, a linear velocity ramp is applied at the inlet to increase the inflow from 1% to 100%.

The current target is set between 300 and 600 mA. The current is measured by the integral of the current density in a z -normal plane S_z [cf. (10)], located 1.5 mm after the anode. At each time step, the anodic electrical potential ϕ^n is fitted to maintain the current target from

$$I = \iint_{S_z} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} \quad (10)$$

$$\phi^n = \frac{I_{\text{target}}}{I_{\text{measured}}} \phi^{n-1}. \quad (11)$$

Two thousand time steps have been considered, corresponding to a numerical time of 20 ms. The calculations have been realized on eight processors (Intel Xeon 2.66 GHz) for 30 h. That corresponds to a calculation time of around 55 s for each time step. The number of underiteration is around 2300 for pressure, 1300 for potential vector, and under 100 for enthalpy and velocity.

III. RESULTS

A. Results for $I = 400 \text{ mA}$ and $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$

In this section, we present results for an electrical current of 400 mA and an air flow rate of 0.32 g/s.

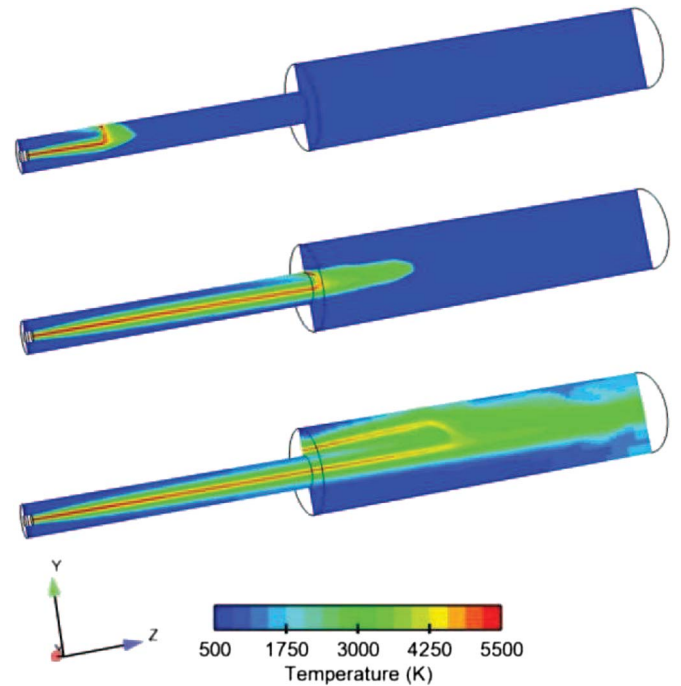


Fig. 4. Representation of the temperature field displaying the evolution of the arc shape in a cross section for three specific times ($t = 2, 5,$ and 20 ms). $I = 400 \text{ mA}$. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$.

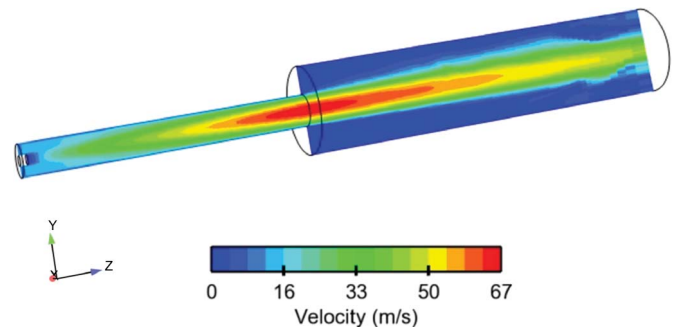


Fig. 5. Representation of the velocity magnitude distribution. $I = 400 \text{ mA}$. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$.

Fig. 4 shows the evolution of the temperature. We can observe that the arc root moves along the same plane as the ignition plane (Oy, Oz) due to the axial injection. Once the arc root has reached the cathode tip, it remains attached to the cathode tip at approximately 1.30 mm above the exit. The arc root path follows the cathode shape at the exit. Indeed, in this zone, the velocity magnitude is close to zero (cf. Fig. 5) because of the dead zone created by the sudden section enlargement. In this zone, the cathodic arc root is less disturbed by the gas inflow, and the dead zone constitutes a favorable arc root attachment point.

The magnetic field is produced by the local curvature of the current path and the self-induced magnetic field. The arc dynamics inside the torch is the result of the imbalance between the electromagnetic forces and the flow drag. As expected, the magnetic field magnitude is very low. Its maximum value reaches 0.7 mT at the cathode tip where the tip effect is the highest. As a result, the Lorentz forces are also very low (up to 120 N/m^3). Around the arc core, the mean value of the

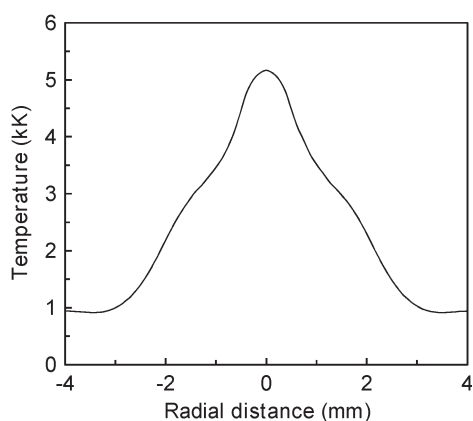


Fig. 6. Numerical temperature profile in the radial direction taken in the middle of the cathode. $I = 400$ mA. $Q_{\text{air}} = 0.32$ g/s.

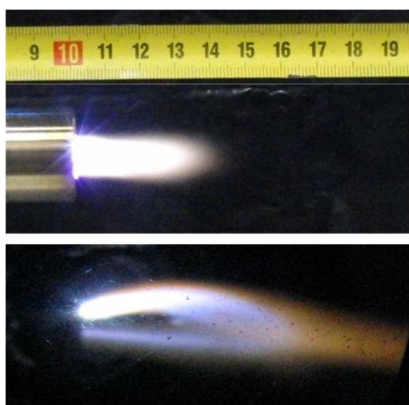


Fig. 7. Photographs of the experimental plasma torch tip for $Q_{\text{air}} = 0.32$ g/s. $I = 400$ mA. Vortex injection.

magnetic field magnitude is around 0.1 mT. These very low values explain mainly the instabilities observed in low-current plasma torches compared to high-current plasma torches, which are much more stable. The magnetic field is so low that the arc column is only stabilized by the hydrodynamic effects, particularly by the wall or vortex stabilization commonly used in low-current high-voltage torch.

The maximum velocity is 67 m/s and is located at the cathode tip. The velocity magnitude distribution is not symmetric due to the arc curve. Once the inlet velocity has reached its maximum, the arc root velocity can be estimated to 15.2 m/s along the cathode inner surface. This calculated velocity is higher than the average velocity in the nozzle ($w = 11$ m/s) because of the thermal effects. On the other hand, the Lorentz force is so low that the induced convection effect can be neglected.

The anodic and cathodic arc root temperature values are around 5500 K and 5100 K, respectively. This temperature corresponds to the temperature of the plasma at the interface between the electrode sheath region and the arc column. The arc column is very stable inside the cathode essentially due to the axial injection and the laminar flow assumption. One can observe in Fig. 6 that the arc core temperature in the cathode reaches 5300 K with a significant temperature gradient between the center of cathode and its borders (~ 1500 K/mm).

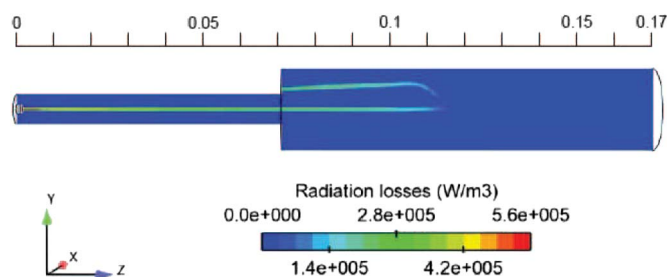


Fig. 8. Representation of the radiation emission distribution. $I = 400$ mA. $Q_{\text{air}} = 0.32$ g/s.

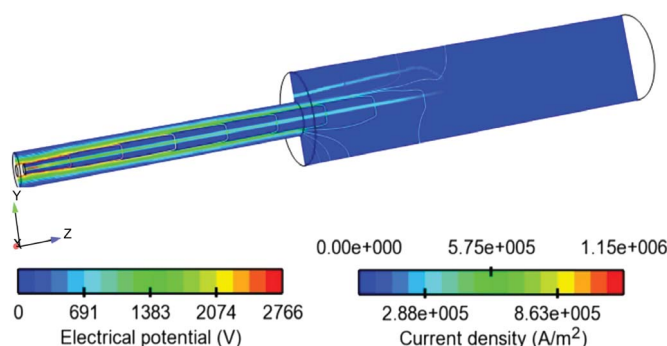


Fig. 9. View of the current density and isopotentials. $I = 400$ mA. $Q_{\text{air}} = 0.32$ g/s.

Fig. 7 shows real photographs of the plasma from experiments in close conditions. This picture confirms the phenomenon predicted by the simulation, previously presented in Fig. 4. The plasma plume observed by the experiment has the same shape as that numerically obtained. The cathodic arc root becomes attached to a point located above the exit.

We can also observe in Fig. 7 that the arc root radiations are higher than the arc core radiations. This difference is not observed by the simulation (cf. Fig. 8); the arc root is as bright as the arc core. This phenomenon can probably be explained by the fact that the model does not take into account the electrode metal evaporation. Indeed, the cathode, being composed of stainless steel, is composed of more than 60% of iron, and it is well known that iron net emission is very high [43]. We can also see in this picture that the plasma plume length, which is about 55 mm numerically, is close to the experimental one, which is around 45 mm.

As assumed by Selvan *et al.* [11], the arc core radius is the radial distance along the anode from the centerline to the point where the current density is zero. In practice, the zero current density is supposed to be achieved when the current density is two orders of magnitude smaller than the maximum current density which is 115 A/cm². The current density is shown in Fig. 9. By this technique, the arc core radius can be estimated to 0.5 mm. This information is hardly accessible by the experiment.

On the other hand, the radius of the most emitting zone has been experimentally estimated, to the naked eye, to 1 mm at the torch exit. It can be compared to the radius value of the most emitting zone found by the simulation. From Fig. 8, this value is around 0.83 mm, demonstrating the good correlation between the numerical and the experimental results.

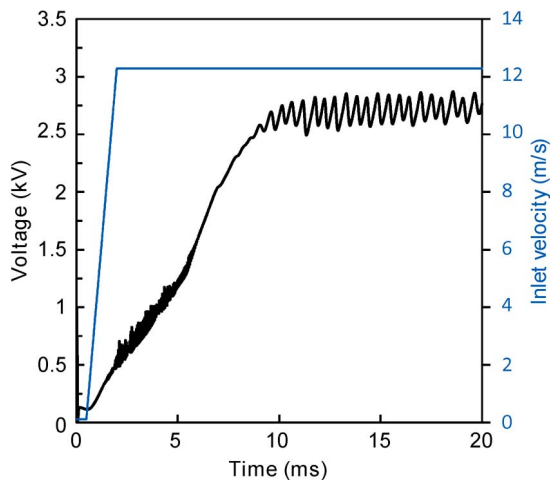


Fig. 10. Simulated arc voltage versus time. $I = 400$ mA. $Q_{\text{air}} = 0.32$ g/s.

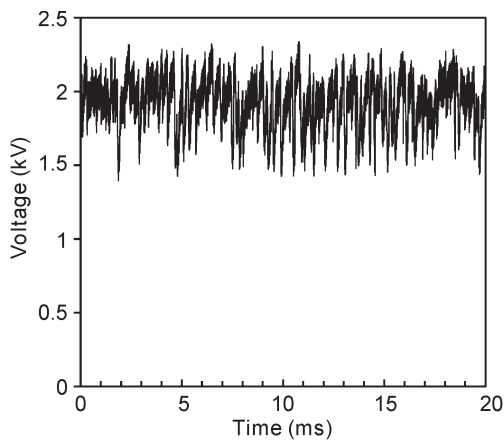


Fig. 11. Typical experimental voltage oscillogram. $Q_{\text{air}} = 0.32$ g/s. $I = 400$ mA.

The voltage drop and the inlet velocity ramp are shown in Fig. 10. After $500 \mu\text{s}$, the arc is blown by the air flow rate. The higher the arc length, the higher the voltage. Indeed, it is well known that the arc voltage varies quasi-linearly with the arc length. We can observe few low instabilities ($f = 20$ kHz) in the range of 1.3–6 ms. These instabilities are probably numerical instabilities due to the sudden high stretch of the low-current arc.

Once the arc root has reached the cathode tip, the mean voltage is equal to 2.7 kV and corresponds to a deposited plasma power of 1.1 kW. For that case, a typical experimental oscillogram is shown in Fig. 11 and gives a mean voltage of 30% (1.9 kV) lower than the simulated one. As demonstrated by Trelles *et al.* [21], the total voltage drop for an NLTE model of a high-current plasma torch can be 50% lower than for an LTE model. Indeed, for NLTE models, the electron temperature and the electrical conductivity are higher than in LTE models. Hence, the resistance to the current flow decreases and leads to a decrease of the voltage drop. Thus, the LTE assumption is probably the main reason of this discrepancy, even if some other factors could intervene, e.g., the metal vapor near the electrodes.

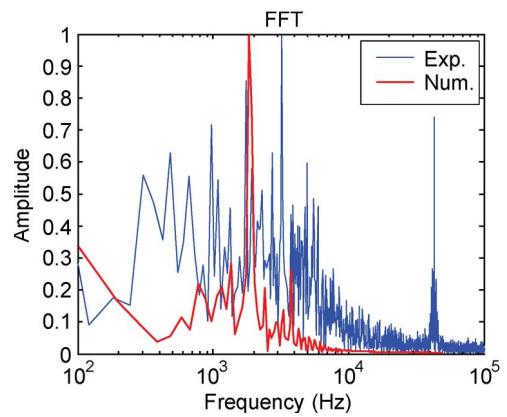


Fig. 12. Comparison between the normalized FFT of the experimental and the numerical voltage oscillograms, plotted in a semilogarithmic scale. $I = 400$ mA. $Q_{\text{air}} = 0.32$ g/s.

After the arc has reached the tip, we can also observe numerically in Fig. 10 the apparition of voltage instabilities. These instabilities arise from a coming and going motion of the arc bend, which changes the arc length and thus the voltage drop. Instabilities are also observed experimentally and can be seen in Fig. 11. The normalized fast Fourier transform (FFT) of both experimental and simulated voltage oscillograms (for $t > 10$ ms) is shown in Fig. 12, in a semilogarithmic scale. The experimental spectrum is broad, whereas the simulated spectrum is thinner but shows several frequency peaks. The oscillation frequency peaks are in the same range of frequencies. The highest peak is for a frequency of 1.85 and 3.2 kHz for the numerical and experimental spectra, respectively. Let us point out that the 43-kHz peak directly comes from the power supply frequency which is based on a resonance converter. Hence, the instabilities over 10 ms could be due mainly to hydrodynamic forces. Even if the arc root stays at a fixed position (similar to the steady mode), these periodic fluctuations, coming from the arc plume length, remind the takeover mode [44].

The Joule heating ($\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$) balances the radiation losses and the convective cooling effect driven by the Lorentz forces [18], which is almost negligible in our case. In low-current plasma torches, the convective cooling effect mostly comes from the gas inflow. The Joule heating is strong (27 kW/cm^3) in the anodic zone, where the current density is maximum but is lower than 1 kW/cm^3 in the rest of the arc due to the low current used.

B. Influence of the Current

The current influence has been investigated in the range of 300–600 mA for an air flow rate of 0.32 g/s.

Fig. 13 shows the photographs of the plasma plume versus electrical current. The higher the current, the higher the power and the stability. Indeed, for $I = 300, 400,$ and 600 mA, the experimental deposited powers are 640, 770, and 950 W, respectively.

Fig. 14 shows the numerical oscillograms for $I = 300, 400,$ and 600 mA, and the associated experimental oscillograms are shown in Figs. 11 and 15. In Fig. 14, we can observe that, before the arc root reached the cathode tip ($t < 10$ ms), the higher the current, the lower the instability magnitude.

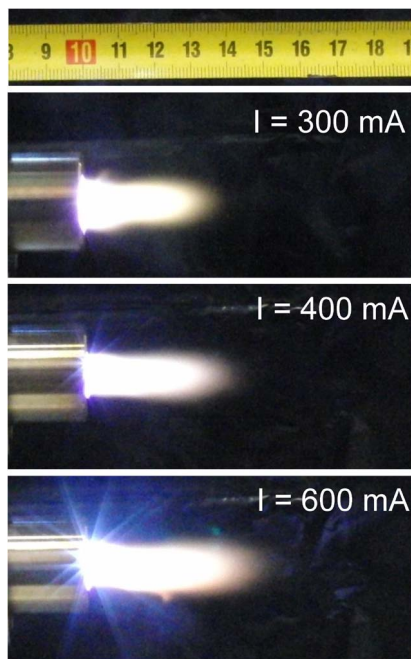


Fig. 13. Photographs of the experimental plasma for three currents. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$.

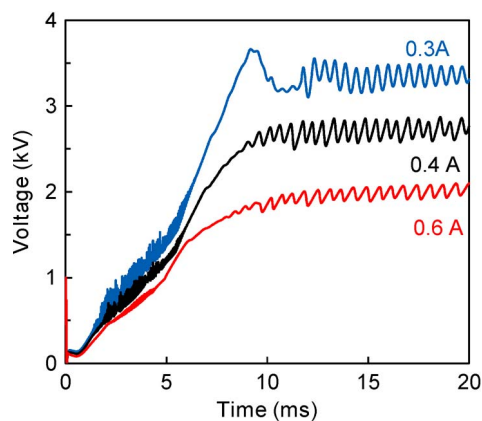


Fig. 14. Numerical arc voltage versus time for three different currents. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$.

The mean voltage drop, shown in Fig. 16, and the standard deviation for the three cases, both experimental and simulated, have been reported in Table II. The model follows the experimental voltage trends: The higher the current, the lower the voltage but the higher the deposited power. This is a typical characteristic of nonthermal plasmas. For $I = 300, 400,$ and 600 mA , the numerical deposited power is 1000, 1100, and 1200 W, respectively.

Moreover, one can observe that the higher the current, the higher the instability magnitude. The oscillation frequencies are in the same frequency range for the three currents.

We can also notice that the lower the current, the higher the difference between simulated and experimental mean voltages. This phenomenon is probably due to the nonequilibrium effects which increase when decreasing the current.

The radial profile of the temperature in the middle of the cathode is shown in Fig. 17. The higher the current, the higher

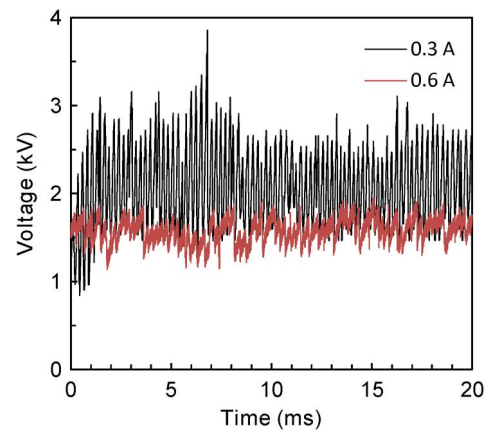


Fig. 15. Experimental oscillograms for $I = 300$ and 600 mA . $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$.

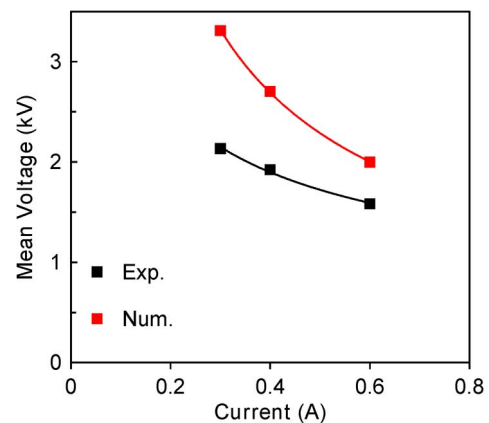


Fig. 16. Comparison of mean voltage drop between experimental and numerical results versus current. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$.

TABLE II
COMPARISON BETWEEN EXPERIMENTAL AND NUMERICAL RESULTS OF THE MEAN VOLTAGE AND STANDARD DEVIATION AS A FUNCTION OF THE CURRENT. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g/s}$

I (A)		Mean voltage (kV)	Standard deviation (kV)
0.3	Exp.	2.13	0.61
	Num.	3.31	0.10
0.4	Exp.	1.92	0.17
	Num.	2.70	0.09
0.6	Exp.	1.58	0.14
	Num.	2.00	0.05

the temperature and the wider the arc core temperature profile. As a result, the higher the temperature, the higher the arc root velocity: 14.3, 15.2, and 16 m/s for $I = 300, 400,$ and 600 mA , respectively.

C. Influence of the Air Mass Flow Rate

The influence of the air flow rate has been investigated in the range of 0.16–0.5 g/s for a current of 400 mA.

Fig. 18 shows that the increase of the air flow rate results in the increase of voltage instabilities. For an air flow rate of 0.5 g/s, the arc shape is very disturbed by the flow instabilities appearing in the postdischarge zone. An example is shown in Fig. 19. The simulated oscillations of the jet imply a periodic and significant arc voltage increase in order to maintain the

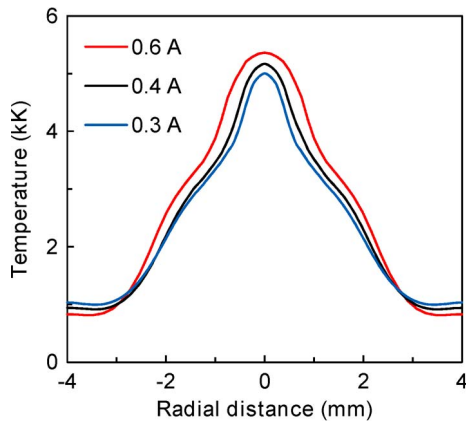


Fig. 17. Radial temperature profile at (middle of the cathode) $z = 35$ mm for three different currents. $Q_{air} = 0.32$ g/s.

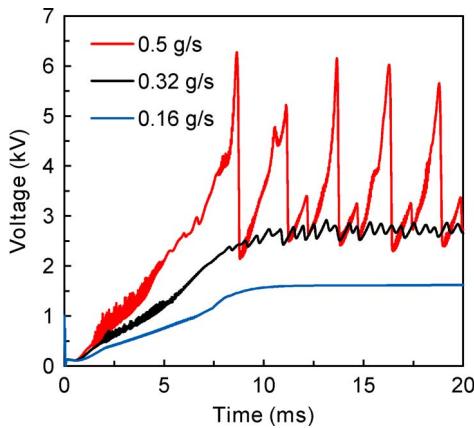


Fig. 18. Numerical arc voltage versus time for three different air flow rates. $I = 400$ mA.

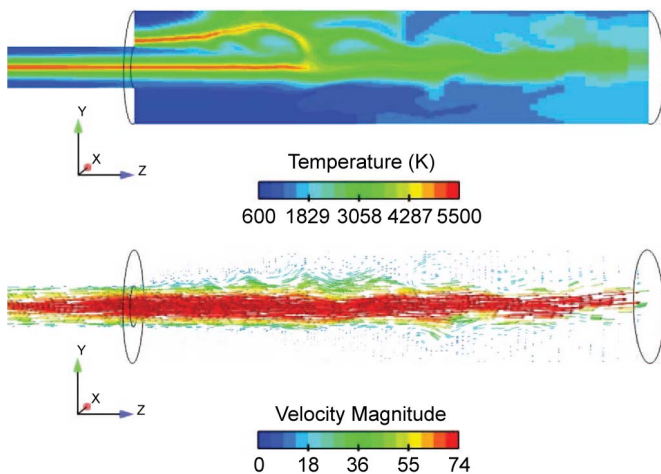


Fig. 19. Temperature distribution and velocity vector field illustrating the instabilities. $Q_{air} = 0.5$ g/s. $I = 400$ mA. $t = 20$ ms.

arc. The voltage shapes remind the three operation modes [44]: steady, takeover, and restrike for 0.16, 0.32, and 0.5 g/s, respectively. Even if those are simulated results, two candidate mechanisms for such instabilities should need further studies to confirm or not their role in this case: the instability of a jet in a cavity and the Kelvin–Helmholtz instability.

TABLE III
COMPARISON BETWEEN EXPERIMENTAL AND NUMERICAL RESULTS OF THE MEAN VOLTAGE AND STANDARD DEVIATION AS A FUNCTION OF THE AIR FLOW RATE. $I = 400$ mA

Q_{air} (g/s)		Mean voltage (kV)	Standard deviation (kV)
0.16	Exp.	1.73	0.17
	Num.	1.61	0.01
0.32	Exp.	1.92	0.17
	Num.	2.70	0.09
0.5	Exp.	1.94	0.21
	Num.	3.49	0.92

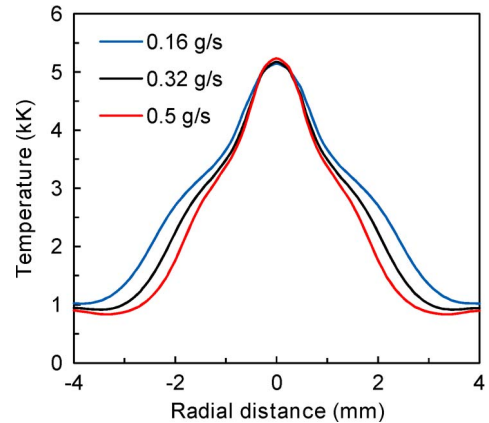


Fig. 20. Numerical radial temperature profile at $z = 35$ mm for different air flow rates. $I = 400$ mA.

The first process involves the instability of the pressure field surrounding the jet near the inlet. This is a classical version of the Coanda instability and has been reported even in the case of thermal jets [45]. In our case, it results in an oscillation of the jet, but observational evidence reports that, in similar cases, wall-hugging jets can be also observed.

Table III shows that, as observed experimentally, the higher the air flow rate, the higher the voltage drop and the higher the instabilities. We can also observe that the higher the mass flow rate, the higher the discrepancy between simulated and numerical mean voltages. Indeed, the higher the mass flow rate, the higher the cooling of the arc by convection heat transfer and the higher the nonequilibrium effects.

The radial profiles of the temperature and velocity in the middle of the cathode are shown in Figs. 20 and 21, respectively. The lower the mass flow rate, the wider the temperature profile. We can notice that the maximum temperature reached in the center of the arc core for the three mass flow rates is very close (between 5140 K and 5230 K). Hence, the arc core temperature depends mainly on the current, and the mass flow tends to cool down the arc core outline. The maximum velocity is equal to 30 m/s for $Q_{air} = 0.16$ g/s and 62 m/s for $Q_{air} = 0.5$ g/s.

At low flow rates, the velocity profile is relevant of the pure laminar parabolic case. It can also be seen that, at higher air flow rates, deviations to this reference profile are retrieved, even if no turbulence model is activated in the code. At the corresponding regimes (typically, $Re = 2000$), transitional mechanisms toward turbulence are strictly impossible to inhibit, so this distortion of the velocity profile can be linked with several candidate processes, from purely numerical effects to physical mechanisms, such as the Kelvin–Helmholtz instability

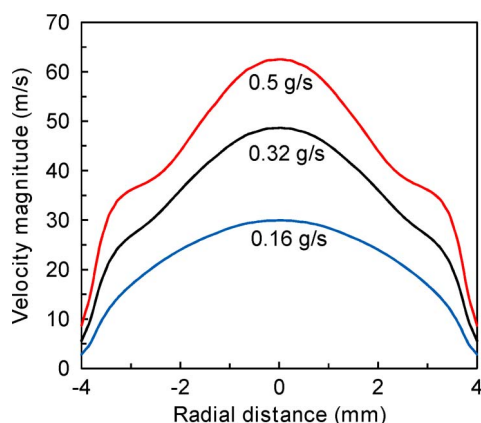


Fig. 21. Numerical radial velocity profile at $z = 35$ mm for different air flow rates. $I = 400$ mA.

that generally develops in the shear-stress zone surrounding the jets. In our case, the vortex creation that should progressively occurs at scales between the grid size and the jet diameter, resulting in an increase of the mean velocity in this mixing layer, is not observable, but there remains the evidence of a macroscale shear-stress effect. This has already been described by Trelles *et al.* [21].

IV. CONCLUSION

The MHD unsteady modeling of a nonthermal dc nontransferred low-current high-voltage plasma torch operating with air has been successfully implemented. The low-current arc discharges are characterized by a highly irregular and unstable motion of the arc column which is particularly difficult to simulate due to numerical instabilities. Significant information, experimentally hardly accessible, has been obtained.

Among the most important results to point out, one can quote the following.

- 1) The numerical arc moves linearly along the same plane and has the same shape as the experimental one. Due to a velocity dead zone at the cathode tip, the arc root is attached few millimeters above the cathode tip as observed experimentally.
- 2) The magnetic field and the Lorentz force are very low because of the low current applied to the anode. The arc column is very stable in the nozzle because of the wall stabilization of the arc. At the nozzle tip, the low current leads to instabilities in the arc length and thus in the voltage which could be linked to pure hydrodynamic effects.
- 3) The model overestimates the voltage drop probably because of the LTE assumption. Indeed, the nonequilibrium effects are significant and result in a discrepancy between experimental and numerical voltage values.
- 4) The temperature gradients are significant and lead to a highly nonhomogeneous arc discharge.
- 5) The arc root radiation is underestimated because the electrode metal evaporation is not taken into account.
- 6) The arc core radius can be estimated between 0.5 and 0.83 mm by the model.

- 7) For $t > 10$ ms, the numerical oscillation frequency range, similar to the experimental one, could probably be due to the hydrodynamic forces.
- 8) The higher the current, the lower the voltage, the higher the deposited power, the higher the arc core temperature and radius, and the lower the voltage instabilities.
- 9) The higher the current, the lower the voltage discrepancy between the experimental and numerical results. The higher the air flow rate, the higher the voltage difference between experimental and numerical results. These two phenomena are probably due to the nonequilibrium effects which decrease with increasing the current and decreasing the mass flow rate.
- 10) The higher the air flow rate, the higher the voltage instabilities. Maximum temperatures are similar, but the temperature and velocity profiles become narrower.
- 11) For $Q_{\text{air}} \geq 0.5$ g/s, the jet appears progressively as unstable and broadens. Such behavior for the model indicate that experimental confirmation for possible candidate mechanisms may be searched for Coanda instability and Kelvin–Helmoltz instability.

In a further work, the development of an NLTE model will be considered to take into the high nonequilibrium effects of the plasma torch. The perspective of this preliminary model is also the implementation of an enthalpy flux and a sheath zone at the electrodes and a better description of the inlet zone. The full anode and inlet zone with tangential entry will be meshed in order to take into account the real vortex flow. The laminar flow regime is a strong assumption in our case, and turbulent models will be tested to observe their influence on the arc shape and the voltage drop.

The restrike mode will also be implemented to simulate the glidarc behavior, happening for certain values of current and air flow rate. A hot gas column reattachment process, based on the overcome of a fixed value of the electric field, is considered.

This preliminary work is likely to open the way toward a better understanding of low-current arc discharges which technologies are currently encountering an important development in many application fields.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the Code_Saturne development team for their technical support.

REFERENCES

- [1] A. Gleizes, J. Gonzalez, and P. Freton, "Thermal plasma modelling," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 38, no. 9, pp. R153–R183, May 2005.
- [2] J. P. Trelles, C. Chazelas, A. Vardelle, and J. V. R. Heberlein, "Arc plasma torch modeling," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5/6, pp. 728–752, Dec. 2009.
- [3] L. Chemartin, P. Lalande, E. Montreuil, C. Delalandre, B. G. Cheron, and F. Lago, "Three dimensional simulation of a DC free burning arc. Application to lightning physics," *Atmos. Res.*, vol. 91, no. 2–4, Sp. Iss. SI, pp. 371–380, Feb. 2009.
- [4] J. Gonzalez, F. Lago, P. Freton, M. Masquere, and X. Franceries, "Numerical modelling of an electric arc and its interaction with the anode: Part II. The three-dimensional model-influence of external forces on the arc column," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 38, no. 2, pp. 306–318, Jan. 2005.

- [5] S. W. Chau, K. L. Hsu, D. L. Lin, J. S. Chen, and C. C. Tzeng, "Modeling and experimental validation of a 1.2 MW DC transferred well-type plasma torch," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 177, no. 1/2, pp. 114–117, Jul. 2007.
- [6] A. Blais, P. Proulx, and M. Boulos, "Three-dimensional numerical modelling of a magnetically deflected dc transferred arc in argon," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 36, no. 5, pp. 488–496, Mar. 2003.
- [7] A. Douce, C. Delalondre, H. Biauresser, and J. Guillot, "Numerical modelling of an anodic metal bath heated with an argon transferred arc," *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 1128–1135, 2003.
- [8] E. Moreau, C. Chazelas, G. Mariaux, and A. Vardelle, "Modeling the restrike mode operation of a DC plasma spray torch," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 524–530, Dec. 2006.
- [9] B. Selvan, K. Ramachandran, K. P. Sreekumar, T. K. Thiyagarajan, and P. V. Ananthapadmanabhan, "Three-dimensional numerical modeling of an Ar-N₂ plasma arc inside a non-transferred torch," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 11, no. 6, pp. 679–687, Dec. 2009.
- [10] B. Selvan and K. Ramachandran, "Comparisons between two different three-dimensional arc plasma torch simulations," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5/6, pp. 846–857, Dec. 2009.
- [11] B. Selvan, K. Ramachandran, K. P. Sreekumar, T. K. Thiyagarajan, and P. V. Ananthapadmanabhan, "Numerical and experimental studies on DC plasma spray torch," *Vacuum*, vol. 84, no. 4, pp. 444–452, Dec. 2009.
- [12] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas-Fundamentals and Applications*, vol. 1. New York: Plenum, 1994.
- [13] Q. Zhou, H. Li, X. Xu, F. Liu, S. Guo, X. Chang, W. Guo, and P. Xu, "Comparative study of turbulence models on highly constricted plasma cutting arc," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, p. 015 210, Jan. 2009.
- [14] A. B. Murphy, "The effects of metal vapour in arc welding," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 43, no. 43, p. 434 001, Nov. 2010.
- [15] H.-P. Li and E. Pfender, "Three dimensional modeling of the plasma spray process," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 245–260, Jun. 2007.
- [16] C. Baudry, A. Vardelle, and G. Mariaux, "Numerical modeling of a DC non-transferred plasma torch: Movement of the arc anode attachment and resulting anode erosion," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–15, 2005.
- [17] P. Fretton, J.-J. Gonzalez, and G. Escalier, "Prediction of the cathodic arc root behaviour in a hollow cathode thermal plasma torch," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 42, no. 19, p. 195 205, Oct. 2009.
- [18] K. M. Tang, J. D. Yan, C. Chapman, and M. T. C. Fang, "Three-dimensional modelling of a dc arc plasma in a twin-torch system," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 43, no. 34, p. 345 201, Sep. 2010.
- [19] A. Kaddani, S. Zahrai, C. Delalondre, and O. Simonin, "Three-dimensional modeling of unsteady high-pressure arcs in argon," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 28, no. 11, pp. 2294–2305, Nov. 1995.
- [20] P. Fretton, J. Gonzalez, and A. Gleizes, "Comparison between a two- and a three-dimensional arc plasma configuration," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 33, no. 19, pp. 2442–2452, Oct. 2000.
- [21] J. P. Trelles, J. V. R. Heberlein, and E. Pfender, "Non-equilibrium modelling of arc plasma torches," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 40, no. 19, pp. 5937–5952, Oct. 2007.
- [22] J. Park, J. Heberlein, E. Pfender, G. Candler, and C. H. Chang, "Two-dimensional numerical modeling of direct-current electric arcs in non-equilibrium," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 28, no. 2, pp. 213–231, Apr. 2008.
- [23] D. Bernardi, V. Colombo, E. Ghedini, and A. Mentrelli, "Comparison of different techniques for the FLUENT-based treatment of the electromagnetic field in inductively coupled plasma torches," *Eur. Phys. J. D*, vol. 27, no. 1, pp. 55–72, Nov. 2003.
- [24] C. Delalondre, S. Zahrai, and O. Simonin, "Turbulence modelling in electric arc," in *Proc. Int. Symp. Heat Transf. Under Plasma Conditions*, 1994, p. 9.
- [25] J. Bauchire, J. Gonzalez, and A. Gleizes, "Modeling of a DC plasma torch in laminar and turbulent flow," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 17, no. 4, pp. 409–432, Dec. 1997.
- [26] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol, "Non-thermal atmospheric pressure discharges," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 38, no. 2, pp. R1–R24, Jan. 2005.
- [27] G. Petitpas, J. Gonzalez-Aguilar, A. Darmon, and L. Fulcheri, "Ethanol and E85 Reforming assisted by a non-thermal arc discharge," *Energy Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2607–2613, Apr. 2010.
- [28] J.-D. Rollier, J. Gonzalez-Aguilar, G. Petitpas, A. Darmon, L. Fulcheri, and R. Metkemeijer, "Experimental study on gasoline reforming assisted by nonthermal arc discharge," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 1, pp. 556–560, Jan. 2008.
- [29] J. Gonzalez-Aguilar, G. Petitpas, A. Lebouvier, J.-D. Rollier, A. Darmon, and L. Fulcheri, "Three stages modeling of n-octane reforming assisted by a nonthermal arc discharge," *Energy Fuels*, vol. 23, no. 10, pp. 4931–4936, 2009.
- [30] J.-D. Rollier, G. Petitpas, J. Gonzalez-Aguilar, A. Darmon, L. Fulcheri, and R. Metkemeijer, "Thermodynamics and kinetics analysis of gasoline reforming assisted by arc discharge," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 3, pp. 1888–1893, May 2008.
- [31] G. Petitpas, J.-D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer, and L. Fulcheri, "A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2848–2867, Sep. 2007.
- [32] L. Bromberg, "CFD modeling of plasmatron methane reformer," Plasma Sci. Fusion Center, MIT, Cambridge, MA, rapport interne, PSFC/JA-05-14, 2005.
- [33] A. Chirokov, A. Gutsol, A. Fridman, and L. Kennedy, "Reverse-vortex plasma stabilization: Experiments and numerical simulation," in *Proc. 15th Int. Symp. Plasma Chem.*, Orleans, France, 2001, pp. 167–172.
- [34] Y. Tanaka, "Thermally and chemically non-equilibrium modelling of Ar-N₂-H₂ inductively coupled plasmas at reduced pressure," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 3, pp. 936–942, Dec. 2009.
- [35] A. D'Angola, G. Colonna, C. Gorse, and M. Capitelli, "Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range," *Eur. Phys. J. D*, vol. 46, no. 1, pp. 129–150, Jan. 2008.
- [36] Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, and A. Gleizes, "Net emission coefficient of air thermal plasmas," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 35, no. 22, pp. 2925–2934, Nov. 2002.
- [37] F. Archambeau, N. Mechtoua, and M. Sakiz, "Code_Saturne: A finite volume code for the computation of turbulent incompressible flows-industrial applications," *Int. J. Finite Volumes*, vol. 1, no. 1, pp. 1–62, Feb. 2004.
- [38] J. Van Doormaal and G. Raithby, "Enhancements of the SIMPLE method for predicting incompressible fluid flows," *Numer. Heat Transf.*, vol. 7, no. 2, pp. 147–163, 1984.
- [39] N. Sanders and E. Pfender, "Measurement of anode falls and anode heat-transfer in atmospheric-pressure high-intensity arcs," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 3, pp. 714–722, Feb. 1984.
- [40] J. P. Trelles, E. Pfender, and J. V. R. Heberlein (2007, Sep.). Modelling of the arc reattachment process in plasma torches. *J. Phys. D, Appl. Phys.* [Online]. 40(18), pp. 5635–5648. Available: <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=18/a=019>
- [41] L. Chemartin, P. Lalonde, C. Delalondre, B. Cheron, H. Andreu, and C. Andre, "3D simulation of electric arc column for lightning aeroplane certification," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 12, no. 1/2, pp. 65–78, 2008.
- [42] J. M. Park, K. S. Kim, T. H. Hwang, and S. H. Hong, "Three-dimensional modeling of arc root rotation by external magnetic field in nontransferred thermal plasma torches," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 32, no. 2, pp. 479–487, Apr. 2004.
- [43] J. Menart and S. Malik, "Net emission coefficients for argon-iron thermal plasmas," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 35, no. 9, pp. 867–874, May 2002.
- [44] Z. Duan and J. Heberlein, "Arc instabilities in a plasma spray torch," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 44–51, Mar. 2002.
- [45] M. R. Muller and M. V. Karwe, "The role of inlet location on the dynamics of thin two-dimensional buoyant surface jets," *Exp. Fluids*, vol. 2, no. 3, pp. 137–142, Sep. 1984.



Alexandre Lebouvier was born on December 4, 1985. He received the M.S. degree in plasma processes from the Orleans University, Orleans, France, in 2008. Since 2008, he has been working toward the Ph.D. degree in energetics at MINES ParisTech, Sophia Antipolis, France.

His specialized research areas include the experimental and theoretical study of reforming processes for syngas production.



Clarisse Delalondre received the Ph.D. degree in electric arc numerical simulation including nonequilibrium sheath modeling from the University of Rouen, Rouen, France.

Since 1990, she has been with Fluid Mechanics, Power Generation and Environment (MFEE) Department, EDF R&D, Chatou, France. She specialized on numerical simulation of electric arc for industrial applications such as welding, arc furnace, plasma torch, circuit breakers, transformer station, and lighting. Her research works focus on nonequilibrium

phenomena and turbulence and unsteady phenomena, and developments on electric arc simulations have been performed in EDF software Code_Saturne. She has published more than 40 papers in conferences and scientific journals.



Francois Fresnet was born on March 6, 1972. He received the Ph.D. degree in plasma physics from the University of Paris-Sud XI, Orsay, France, in 2001.

Since 2002, he has been with Technocentre Renault, Guyancourt, France, where he is currently the Project Leader in the framework of diesel after-treatment systems.

Valerie Boch was born in 1963. She received the M.S. degree in aerodynamics from the University of Poitiers, Poitiers, France.

Since 1987, she has been with Technocentre Renault, Guyancourt, France, where she is currently the Head of advanced fuel team in the R&D Department.



Vandad Rohani was born in Paris, France, in 1980. He received the Ph.D. degree in plasma physics from the University of Paris-Sud XI, Orsay, France, in 2009.

Since 2009, he has been with the Center for Energy and Processes, MINES ParisTech, Sophia Antipolis, France, as a Researcher in plasma physics and as a part-time Lecturer. His research activities are focused on the development of thermal and non-thermal plasma sources for energy applications and chemistry.



Francois Cauneau received the DEA degree in astrophysics from L'Observatoire de Paris, Paris, France, in 1985 and the Ph.D. degree in remote sensing from University Paris 7, Paris, in 1988.

He is a Maitre de Recherches with MINES Paris-Tech, Sophia Antipolis, France, where he teaches in fluid dynamics, wind turbine aerodynamics, and engine technology. As a Senior Scientist with the Center for Energy and Processes, he has developed, since 1992, several advanced methods in the domain of radar remote sensing for geophysical flow studies

in meteorology and oceanography. He specialized in visualization techniques and modeling of geophysical and industrial flows, with a special emphasis on decision support systems regarding risk and environmental problems, and has published more than 40 papers. He has led task forces in several international projects for UNEP, IMO, and EU. He is working today on adapting the numerical modeling tools of fluid mechanics for project management integrating renewable energies.



Laurent Fulcheri was born in France in 1960. He received the B.S. degree from Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM-Paris), Paris, France, in 1983, the DEA degree from INP-Grenoble, Grenoble, France, in 1984, and the Ph.D. and Habilitation degrees from the University of Perpignan, France in 1989 and 2003, respectively.

He joined Mines ParisTech, Sophia Antipolis, France, in 1989, as a Senior Researcher, became the Head of the Plasma Group in 2003, and a Maitre de

Recherche in 2007. His field of research covers the development of thermal and nonthermal plasma processes for energy and environmental issues. These researches are currently focusing on fossil and renewable hydrocarbon conversion including the following: reforming, gasification, gas-to-liquid conversion, gas treatment (NO_x , COV, particles, etc.), and nanostructure synthesis (carbon black, fullerenes, and nanotubes). He has more than 30 papers published in peer-reviewed journals and is the holder of around ten patents. He participated in many international conferences as invited speaker.

*Annexe C : Article soumis sur le
reclaquage à la cathode*

3D MHD modelling of low current – high voltage DC plasma torch under restrike mode

A Lebouvier^{1,2}, C Delalondre³, F Fresnet², F Cauneau¹ and L Fulcheri^{1,4}

¹Center for Energy and Processes – MINES ParisTech, Rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis, France

²Technocentre Renault, DREAM/DELTA, 78288 Guyancourt, France.

³EDF R&D, MFEE Department, 6 quai Watier, 78400 Chatou, France.

E-mail: laurent.fulcheri@mines-paristech.fr

Abstract. We present in this paper a MHD modelling of the gliding arc behaviour of a DC plasma torch operating with air under low current and high voltage conditions. The low current leads to instabilities and difficulties to simulate the process because the magnetic field is not sufficient to constrict the arc. The model is 3D, time-dependent and the MHD equations are solved in using CFD software *Code_Saturne*[®]. Although the arc is definitively non-LTE, the LTE assumption is considered as a first approach. The injection of air is tangential. A hot gas channel reattachment model has been used to simulate the restriking process of the arc root. After the description of the model, the most appropriate electrical voltage breakdown parameter has been selected in comparing with experimental results. A typical operating point is then studied in details and shows the helical shape of the arc discharge in the nozzle. Finally, the mass flow rate and the current have been varied in the range 0.16 – 0.5 gs⁻¹ and 100 – 300 mA, respectively, corresponding to typical glidarc operating points of our experimental plasma torch. The model shows good consistency with experimental data in terms of: global behaviour, arc length, mean voltage and glidarc frequency.

1. Introduction

The non-thermal atmospheric pressure discharges take more and more interest due to their potential applications in many domains such as: hydrogen production [1], gas treatment, surface finishing, ozone generation [2], etc. In order to improve the processes, in scope to industrialization, the physical and chemical mechanisms occurring in this type of torch have to be understood. These phenomena are complex and the literature on magnetohydrodynamic (MHD) modelling of atmospheric pressure direct current (DC) plasma torch operating at low current is very poor. At low current, the magnetic field is very low and does not constrict sufficiently the arc column to stabilize it and leads to physical instabilities which are difficult to simulate.

For several years, the Center for Energy and Processes (CEP) study the plasma-assisted conversion of heavy hydrocarbons like diesel fuel [3], gasoline [4], ethanol [5], both experimentally and numerically [6-8]. More recently, the CEP has developed a non-reactive MHD model of his low current – high voltage rotating arc reactor to investigate the quasi-continuous behaviour of the arc discharge operating with air [9]. However, in rotating arc reactors, the arc behaviour can be similar to a gliding arc reactor [10] in certain conditions of current and mass flow rate due to the stretching of the arc column.

The glidarc is characterized by the restriking of the arc.

It often, but not always, corresponds to a shortening of the arc: the distance between the anode and the cathodic arc root becomes shorter and thermodynamically more favourable. This phenomenon appears when the arc voltage reaches a threshold set by the intrinsic characteristics of: the arc, the flow, the

⁴To whom correspondence should be addressed: laurent.fulcheri@mines-paristech.fr

geometry and/or the power source. To mimic this behaviour, the restrike mode is generally simulated by a short circuit model. Different models have been proposed to simulate the short circuit. Trelles *et al* [11] have developed a conducting channel reattachment model and Baudry *et al* [12-14] a hot gas reattachment model. Both models are based on the overcome of a specific value of the electric field, in the direction normal to the anode surface in the first model, and in the arc fringes in the second model. Trelles *et al* imposes a high electrical conductivity in a cylindrical channel which connects the arc to the anode surface. The second model will be detailed in the next section.

The aim of this study is to develop a numerical model of a non-thermal plasma torch under glidarc mode and to compare the main characteristics of the arc with experimental data. In the first part of this paper, the main characteristics of the model are described. In the second part, the most appropriate electric field threshold has been determined in comparing with experimental data obtained with the experimental test bench developed in ref. [3]. The results are detailed for a reference case and then the influence of the mass flow rate and the electric current are investigated.

2. Mathematical model

The model presented below has already been detailed in ref. [9] for the study of the quasi-continuous mode of the low current plasma torch with an axial injection. We will emphasize in this paper the main characteristics of the model. Comparing with the previous MHD model, this model has been improved with an inlet vortex profile and a restriking model.

2.1. Assumptions

The three-dimensional model studied is based on the following main assumptions:

- The plasma is considered as a single continuous fluid (Air) and at Local Thermodynamic Equilibrium (LTE).
- The gas is treated as incompressible and expandable. The thermodynamic properties and transport coefficients depend only on the temperature, the pressure effects can be neglected.
- The gas flow is laminar and time-dependent.
- Gravitational effects are taken into account (-x direction).
- As the torch is not water-cooled, the thermal losses are neglected at the electrodes.

The maximum Reynolds number in a cell of the torch is 2500. Inside the plasma, with the high temperatures at stake, the flow can be considered laminar. In using the method defined by Sinkevic *et al.* [15], the Reynolds number varies from 800 close to the inlet to 400 close to the cathode outlet. These Reynolds number values are in line with the results of Freton *et al.* [16].

The LTE assumption is commonly assumed for high power density plasmas. This hypothesis is a strong assumption, which has been proven to imply significant discrepancies in the arc behaviour and characteristics *e.g.* in the arc voltage drop [11]. For low current plasma, the non-equilibrium effects are even more significant and this hypothesis is generally not correct. Nevertheless, this assumption has been considered in a preliminary phase to overcome the numerical issues linked with the low current modelling. The objective of this study was to get the general behaviour of the plasma under restrike mode. It would obviously be interesting to develop a more complex NLTE model to take into account the nonequilibrium effects.

2.2. Governing equations

Considering the above-mentioned assumptions, the time-dependent fluid conservation set of equations can be written as follows:

Mass conservation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

where ρ and \vec{v} are the mass density and the velocity vector.

Energy conservation equation

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \rho h \vec{v} - \vec{\nabla} \cdot \frac{\lambda}{C_p} \vec{\nabla} h = \vec{J} \cdot \vec{E} - S_{rad} \quad (2)$$

where h , λ , C_p , \vec{J} , \vec{E} and S_{rad} are the gas enthalpy, the thermal conductivity, the specific heat, the current density vector, the electric field vector and the radiation losses, respectively. The term S_{rad} is a radiation source term depending only on temperature and calculated from the net emission coefficient at atmospheric pressure taken from ref. [17].

Momentum equation

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \vec{J} \times \vec{B} + \rho \vec{g} \quad (3)$$

Where $\vec{\tau}$, \vec{B} and \vec{g} are the shear stress tensor, the magnetic field vector and the gravity acceleration.

The term $\vec{J} \times \vec{B}$ represents the Lorentz' forces acting on the flow. Assuming the Ohm's law approximation and the global neutrality, the set of Maxwell's equations is defined by the following equations:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (4)$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi \quad (5)$$

$$-\vec{\nabla} \cdot (\sigma \vec{\nabla} \phi) = 0 \quad (6)$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (7)$$

$$-\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \vec{A}) = \mu_0 \vec{J} \quad (8)$$

where σ , \vec{A} and μ_0 are the electrical conductivity, the vector potential and the vacuum permeability, respectively. h , ρ , C_p , σ , λ and the dynamic viscosity μ for air depend on temperature and are taken from ref. [18] at atmospheric pressure. The pressure variations in the torch are lower than 150 Pa around the atmospheric pressure, so the gas flow is considered incompressible and the pressure effects can be neglected without introducing significant errors.

The coupled Navier-Stokes and Maxwell's equations are solved using the CFD software *Code_Saturne*[®] V2.0.1 [19], developed by EDF R&D and based on the SIMPLEC algorithm and a fully implicit solution of equations. The time step is set to 10 μ s. The calculation have been realized on a Dell PowerEdge R510 server for 3000 time steps corresponding to a numerical time of 30 ms. The calculation lasts about 30 hours on 4 processors.

2.3. Computational domain and boundary conditions

The calculation domain is based on an experimental DC plasma torch composed of a plasma zone and a postdischarge zone. The schematic of the plasma torch is shown of figure 1 and the mesh grid on figure 2. Usually, in DC plasma torches, the tip electrode is the cathode. In our case, the system operates under inverse polarity. Indeed, previous works that demonstrated this configuration avoids the fast destruction of the tip electrode in low-current systems [6]. In consequence, the tip electrode is the anode where a positive high voltage is applied and the nozzle is a grounded cathode. The grid mesh, realized in using SALOME 5.1.4 [20], and contains 339 000 hexa-cells and is refined at the centre of the torch and near the electrodes. The mean axial and radial spacing grid is 0.7 and 0.21 mm, respectively. The boundary conditions are detailed in table 1. The voltage drop in the sheath is not included in the model because it is difficult to estimate a voltage drop for the low current arc (generally between 3 and 10 V for high current arcs). Hence, the total voltage drop results in the voltage drop in the arc column.

In the experimental setup, the vortex is created by 2 tangential tubes. At the inlet, we only consider the post-injection zone because with the real geometry the results showed that the vorticity of the flow

was too strong and leads to a very disturbed plasma arc and the extinction of the arc. A vortex has been implemented in the post-injection zone with an axisymmetrical parabolic profile. The ratio between tangential and axial velocities is set to 0.4 in the whole study which is the maximum vorticity allowing to obtain the convergence of the model. Experimentally, the ratio is close to 1.5. An initial hot channel is defined at the first time step with a low inflow for 50 iterations. Then, a velocity slope is applied for the following 150 time steps to reach the nominal mass flow.

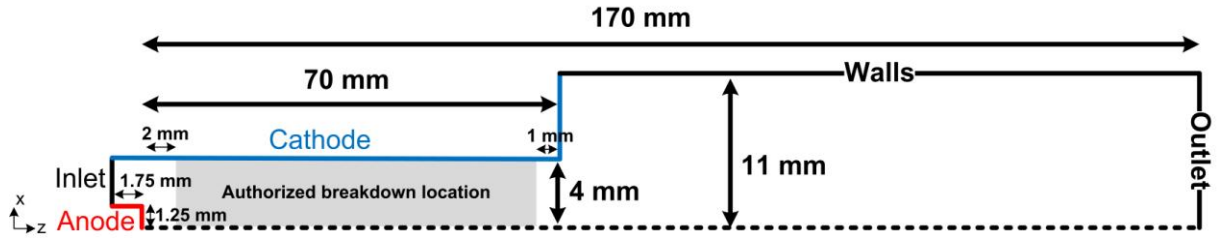


Figure 1. Schematic of the plasma torch.

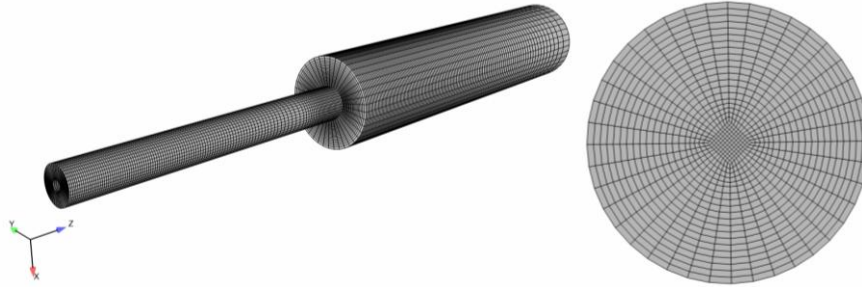


Figure 2. Computational grid of the plasma torch.

Table 1. Boundary conditions of the 3D MHD model.

	Inlet	Outlet	Walls	Anode	Cathode
V_i (ms ⁻¹)	Vortex profile	$\frac{\partial V_i}{\partial \vec{n}} = 0$	0	0	0
T (K)	600	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$
φ (V)	$\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{n}} = 0$	$\varphi^{(n)}$	0
p (Pa)	$\frac{\partial p}{\partial z} = 0$	1.013×10^5	$\frac{\partial p}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial p}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial p}{\partial \vec{n}} = 0$
A_i (T.m)	$\frac{\partial A_i}{\partial \vec{n}} = 0$	0	$\frac{\partial A_i}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_i}{\partial \vec{n}} = 0$	$\frac{\partial A_i}{\partial \vec{n}} = 0$

2.4. Arc reattachment model

We have used for this study the hot gas column reattachment model developed by Baudry *et al* [12-14]. The stretching of the arc column leads to an increase of the voltage drop, and therefore the electric field, between the arc column fringes and the cathode surface. The breakdown occurs when the electric field overcomes a specified threshold value of the electric field, named E_b , in a cell of the computational mesh. If several cells are detected, the cell where the electric field is the highest is selected. When the critical value E_b is reached in the boundary layer of the arc column, the boundary conditions on the cathode potential are modified to force the new arc root to connect to the closest point of the cathode. The short circuit is imposed in creating a 1.6 mm diameter 6000 K channel for 30 time steps between the arc column fringe and the cathode wall at the location where the electric field

threshold value has been overcome. This temperature corresponds to an electrical conductivity of 95.4 S.m^{-1} . The parameter E_b has a significant influence on both the glidarc frequency and the voltage drop amplitude [21]. In our case, the breakdown electric field has been evaluated from experimental data. In order to hale the new arc root to attach at the breakdown location, a zero potential is imposed at the cathode 0.8 mm around the breakdown location, and a null-flux elsewhere. The new cathodic arc root is authorized to be attached between 2 mm downstream the anode tip and 1 mm upstream the cathode exit. This allows getting the hot channel fully inside the cathode and not interfering with the current readjustment. The anodic arc root remains always attached to the centre of the anode.

3. Results and discussion

For this study, we have focused on the comparison with experimental data. The main parameters used to compare the model and the experiments are the mean voltage and the glidarc appearance frequency. Moreover, experimental photographs allow comparing the plasma plume length.

The study has been realized in a typical range of mass flow rate and current allowing the appearance of the glidarc behaviour of the arc. This range is showed on figure 3. The quasi-continuous regime is similar to the takeover mode of high current torch defined by a quasi-periodic fluctuation of the voltage drop and the movement of the arc root. The glidarc regime, appearing with low current plasma torches, has a similar behaviour of the restrike mode of high current plasma torches which is characterized by high voltage drop amplitude, voltage fluctuations and an unstable arc motion [21]. The arc initiates at the shortest interelectrode distance where the electric field is the highest. Then, the arc root slides on the cathode, blown by the inlet flow until it reached a certain length and extinguishes. The extinction of the arc is followed by a short circuit upstream where the arc attachment is more favourable. The filamentary domain corresponds to a streamer-like discharge remaining located close to the anode and defined by high frequency ($> 2 \text{ kHz}$) [4].

In the parametric study, the current has been varied from 100 to 300 mA and the mass flow rate from 0.16 to 0.5 gs^{-1} . If not otherwise specified, the reference case is used: $I = 250 \text{ mA}$, $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$, $E_b = 3 \text{ kV.mm}^{-1}$, $S = 0.4$.

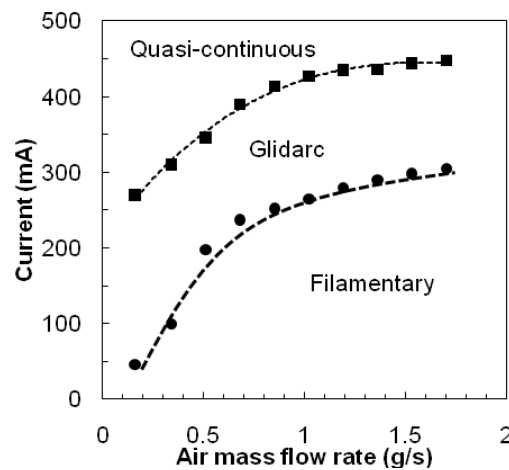


Figure 3. Arc transitions and range of study based on experimental data. (■) Quasi-continuous – glidarc transition. (●) Glidarc – filamentary transition.

3.1. Determination of E_b value

The Paschen' law in air at atmospheric pressure and room temperature estimates the order of magnitude of E_b at 3.6 kV.mm^{-1} [22]. At 600 K, we can estimate the breakdown voltage to 2.5 kV.mm^{-1} . The Paschen' law is determined for a static system, without flow, in a plate-plate configuration in a dry air. In a real case, the breakdown voltage can vary significantly with the flow rate, the geometry, the humidity and the electrodes. In order to determine the most appropriate E_b parameter, an investigation has been realized on this parameter and then compared to the experimental data. For $I = 250 \text{ mA}$ and $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$, the experimental mean voltage is 1550 V and the glidarc frequency 156

Hz. We can observe on figure 4 and figure 5 that an E_b value of $3 \cdot 10^6 \text{ V.m}^{-1}$ is the most appropriate for our study with a mean voltage drop of 1600 V and a glidarc frequency of 202 Hz. This value of E_b will be used in the rest of the paper. The value of E_b can probably be dependent of the mesh quality and will be investigated in a further study. At this stage of development, we cannot match the exact glidarc frequency. This is probably a consequence of the non-equilibrium effects and the absence of anodic and cathodic sheaths.

We can observe on both figures that the higher the E_b , the higher the mean voltage, but the glidarc frequency passes through a minimum value at $E_b = 3 \text{ kV.mm}^{-1}$. Indeed, below 3 kV.mm^{-1} , the higher E_b , the lower the glidarc frequency, because the arc needs more time to reach the critical electric field value. Above 3 kV.mm^{-1} , another phenomenon appears. The new arc root attachment is more downstream as shown on figure 6. The breakdown no longer appears close to the tip electrode but in the middle of the nozzle. As a result, the voltage drop is lower, the new breakdown appears sooner, and the mean voltage drop is higher. This highlights the fact that the arc attachment is not necessarily appearing at the shortest interelectrode distance but can depend on the arc shape or charge accumulation, for example.

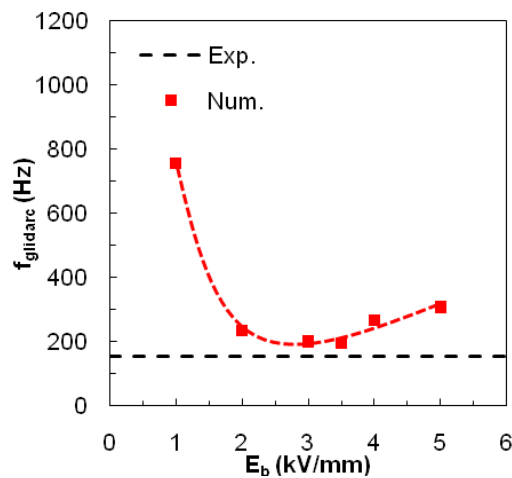


Figure 4. Influence of E_b on glidarc frequency. $I = 250 \text{ mA}$. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ g.s}^{-1}$.

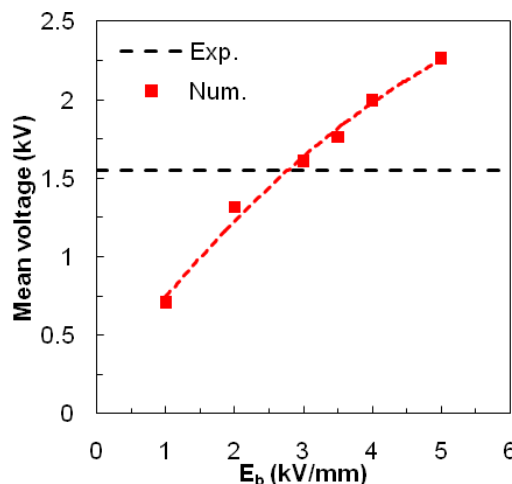


Figure 5. Influence of E_b on mean voltage drop.

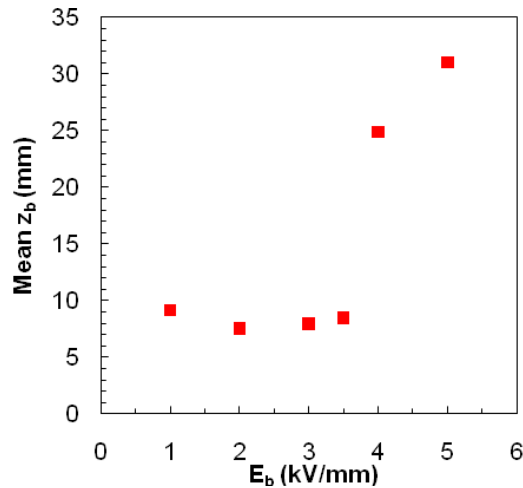


Figure 6. Mean axial position of the new arc root vs. E_b .

3.2. Results for the reference case: $I = 250$ mA, $Q_{air} = 0.32$ gs⁻¹, $E_b = 3$ kV.mm⁻¹.

This section shows results for a typical operating point and the comparison with quantitative and qualitative experimental results. This section points also out the main differences between the vortex and axial injection developed in a previous model [9].

Figure 7 shows the experimental and numerical oscillograms for the reference case. The deposited power is 400 W. We can notice that the numerical glidarc frequency is slightly higher than in the experimental case, as seen in the previous section. The voltage shapes are similar for the experimental and numerical data with instabilities during the stretching of the arc and a very sharp voltage drop when the arc breaks.

Figure 8 shows a photograph taken with a fast video camera and figure 9 shows the arc shape for an iso-temperature of 3000 K. Before breaking up, the plasma arc is attached to the cathode tip and the plasma plume length is few centimetres long. The model shows good consistency with the experimental data. We can also notice the helical shape of the arc column in the nozzle. This phenomenon has been confirmed by fast camera video (cf. figure 8, right side). In the nozzle, the magnetic field is very low (< 1 mT) and does not constrict enough the arc column as in the high current DC plasma torch which are usually very stable. Thus, the arc column follows the vortex flow shape in the nozzle and leads to the helical shape. The rotating frequency of the arc column, based on the fast Fourier transform (FFT) of the oscillogram, is 1.5 kHz.

We do not observe the rotation of the arc root at the cathode tip as it is the case experimentally. After the new arc root appears, the arc root slides along the cathode (the axial position being highly correlated with the voltage) in the same radial plane. This is probably due to the lower swirl intensity applied at the inlet of the numerical model (around 1.5 experimentally), because above 0.5, the model convergence cannot be sustained.

The electric field distribution is shown on figure 10 before the arc breakdown. One observes that the electric field is higher than 3 kV.mm⁻¹ before breakdown close to the anode where the tip effect is the highest. However, the arc is not allowed to break at this location to not influence the z-normal plane where the current is calculated ($z = 2$ mm). After the breakdown occurring, we observe on figure 11 the 6000 K hot channel which connects the fringes of the arc column to the cathode. The previous arc is extinguished quickly.

The additional energy imposed by the hot channel can be estimated to only 0.4 % on one period of the total energy dissipated by the plasma. Therefore, this low amount of energy does not disturb significantly the hydrodynamic of the arc.

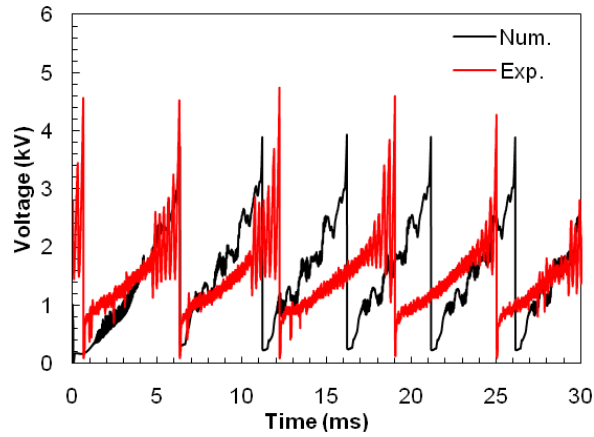


Figure 7. Experimental and numerical voltage vs. time. $I = 0.25$ A. $Q_{\text{air}} = 0.32$ gs^{-1} .



Figure 8. Fast camera photograph of the plasma arc at the tip of the nozzle. Left: side view. Right: Front view. $I = 0.25$ A. $Q_{\text{air}} = 0.32$ gs^{-1} .

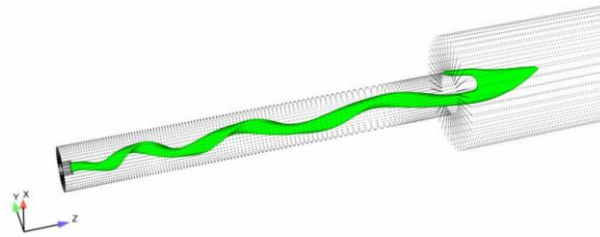


Figure 9. Iso-temperature (3000 K) just before breakdown. $t = 16$ ms. $I = 0.25$ A. $Q_{\text{air}} = 0.32$ gs^{-1} .

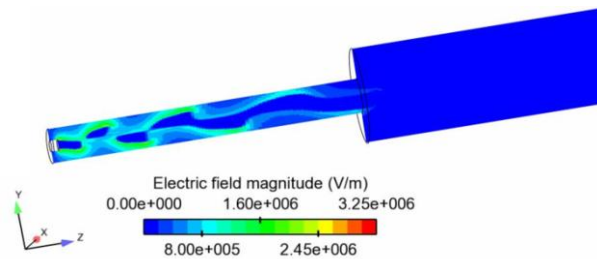


Figure 10. Electric field distribution before breakdown in a radial cross section.

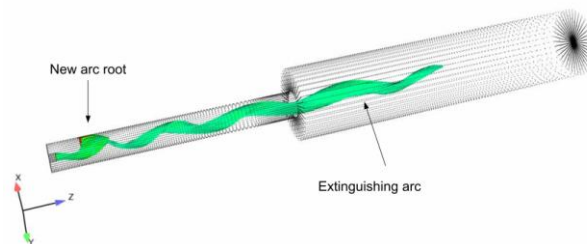


Figure 11. Iso-volume (2000 to 6000 K) coloured by temperature showing a new arc attachment just after the 30 time steps where the hot channel is imposed.

3.3. Influence of the current

The influence of the low current applied is shown on figure 12 and figure 13 in terms of glidarc frequency and mean voltage drop. Concerning the glidarc frequency, the results are very close from experimental data and the trends are similar under 250 mA. For 300 mA, the point does not follow the experimental trend. For this specific point, the mean axial position of breakdown is higher than the other cases (13 mm). We can observe experimentally that the higher the current, the lower the glidarc frequency. For $I = 300$ mA, the experimental glidarc frequency is very low because we are close to the glidarc – quasi-continuous transition. The model shows a fair estimation of the mean voltage drop.

On figure 14, the experimental photographs show that under 200 mA, the arc plume stays in the nozzle. For $I = 200$ mA, the arc plume goes out slightly like in the model and over 200 mA, the arc plume is around 20 mm long. The model estimates pretty well the arc length. For $I = 300$ mA, we observe experimentally that there is a unique arc root but several streamer-like arcs connecting the arc root to the arc column, which cannot be observed in the model.

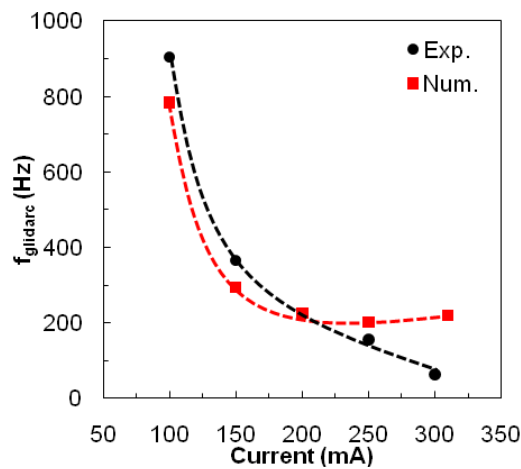


Figure 12. Influence of the electrical current on the glidarc frequency. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$.

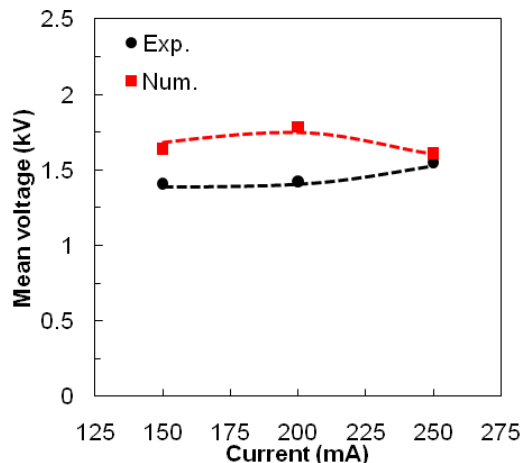


Figure 13. Influence of the current on the mean voltage drop. $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$.

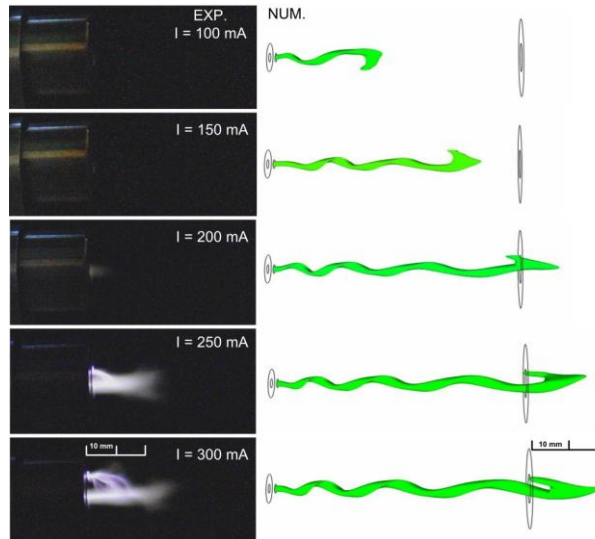


Figure 14. Photographs of the plasma plume at the nozzle tip (left) and corresponding numerical plasma length (right) at the time step before breakdown in function of current.

3.4. Influence of the mass flow rate

Figure 15 shows fair trend correlation of the glidarc frequency for a mass flow rate between 0.29 and 0.4 gs^{-1} . Under 0.29 gs^{-1} , the arc no longer breaks because the E_b parameter is probably overestimated on this range. Over 0.29 gs^{-1} , the arc breaks close to the anode and the higher the air mass flow rate, the higher the glidarc frequency. The flow stretches the arc quicker, and the critical is reached sooner leading to the increase of the frequency. Over 0.4 gs^{-1} , the experimental data tends to the filamentary regime defined by other frequencies. However, on figure 16, we can observe that the model matches well the mean voltage drop in the whole range.

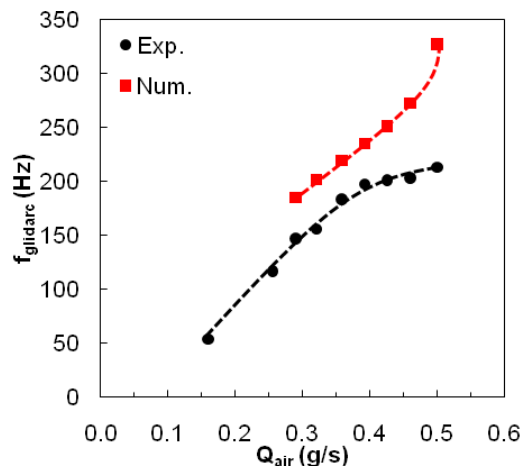


Figure 15. Influence of the air mass flow rate on the glidarc frequency. $I = 250 \text{ mA}$.

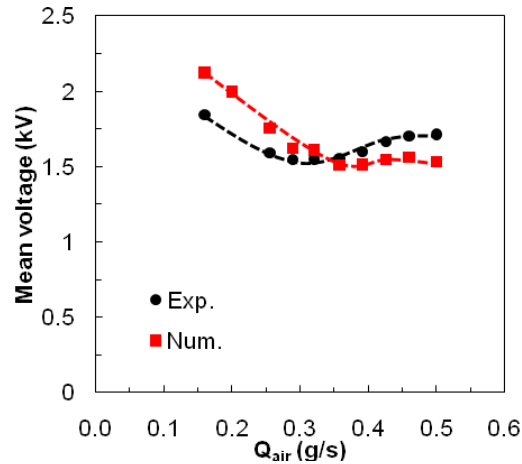


Figure 16. Influence of the air mass flow rate on the mean voltage drop. $I = 250$ mA.

Looking at the mean voltage trend vs. mass flow rate, we can infer that the plasma plume length decreases with the mass flow rate. This is confirmed by experimental photographs shown on figure 17. This phenomenon is well-known and is due to the Reynolds number which increases with the flow velocity. The laminar plasma discharges are usually longer than transient or turbulent ones. We also observe that for low mass flow rates, the plasma column is very stable does not have a helical shape.

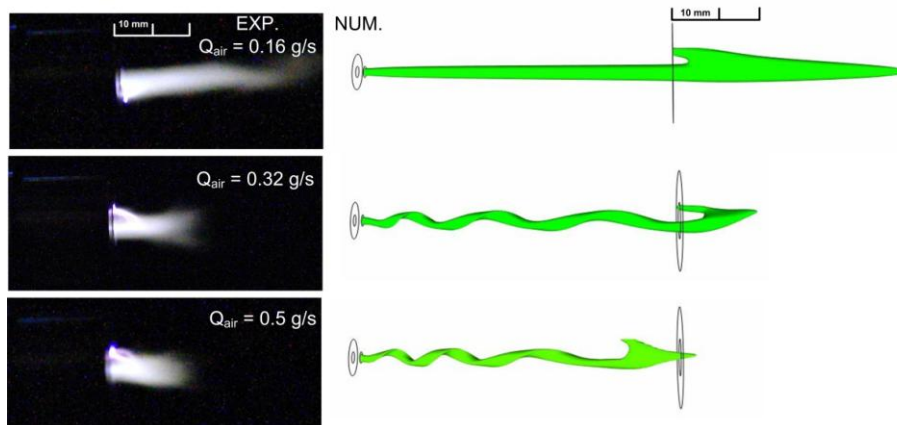


Figure 17. Photographs of the plasma plume at the nozzle tip (left) and corresponding plasma length (right) at the time step before breakdown in function of the air mass flow rate.

Even if the LTE is assumed, the model shows good agreement because the E_b parameter is calibrated on experimental data. With a non-equilibrium model, this value of E_b will probably be different. Thus, the E_b parameter can be used as a « fitting » parameter.

4. Conclusions and perspectives

A previous MHD model operating with a very low current has been modified to take into account the inlet vortex profile and the restrike mode behaviour. First, a critical breakdown electric field of $3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ supplies good correlation with experimental data in terms of mean voltage drop and glidarc frequency. For a reference case ($I = 250$ mA, $Q_{\text{air}} = 0.32 \text{ gs}^{-1}$), the results show a helical shape of the arc column due to the vortex injection. The rotation frequency of the arc column is around 1500 Hz and leads to instabilities in the numerical voltage oscillograms. Fast camera photograph have confirmed the helical shape of the arc column inside the nozzle. The magnetic field is too low to constrict the arc column which follows the flow shape. The model estimates well the plasma plume length.

Then, a parametric study has been realized on current and mass flow rate and shows fair correlation with experimental data for the predicted glidarc frequency, mean voltage drop and arc length.

In a further stage of development of our model, a non-LTE will be considered to simulate the non-equilibrium effects in low current DC plasma torches. It has been demonstrated by Trelles *et al* that with a non-LTE, no reattachment process is needed to simulate the steady and/or takeover mode [11] but it will be required for the restrike mode to get more accurate results [21].

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Renault for their financial support and EDF R&D for their technical support.

References

- [1] Petitpas G, Rollier J D, Darmon A, Gonzalez-Aguilar J, Metkemeijer R and Fulcheri L 2007 A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 2848–67
- [2] Fridman A, Chirokov A and Gutsol A 2005 Non-thermal atmospheric pressure discharges *J. Phys. D, Appl. Phys.* **38** R1
- [3] Lebouvier A, Fresnet F, Fabry F, Boch V, Rohani V, Cauneau F and Fulcheri L 2011 Exhaust gas fuel reforming of Diesel fuel by non-thermal arc discharge for NO_x trap regeneration application *Energy Fuels* **25** 1034–44
- [4] Rollier J D, Gonzalez-Aguilar J, Petitpas G, Darmon A, Fulcheri L and Metkemeijer R 2008 Experimental Study on Gasoline Reforming Assisted by Nonthermal Arc Discharge *Energy Fuels* **22** 556–60
- [5] Petitpas G, Gonzalez-Aguilar J, Darmon A and Fulcheri L 2010 Ethanol and E85 reforming assisted by a non-thermal arc discharge *Energy Fuels* **24** 2607–13
- [6] Rollier J D, Petitpas G, Gonzalez-Aguilar J, Darmon A, Fulcheri L and R. Metkemeijer 2008 Thermodynamics and kinetics analysis of gasoline reforming assisted by arc discharge *Energy Fuels* **22** 1888–93
- [7] Gonzalez-Aguilar J, Petitpas G, Lebouvier A, Rollier J D, Darmon A and Fulcheri L 2009 Three stages modeling of n-octane reforming assisted by a nonthermal arc discharge *Energy Fuels* **23** 4931–6
- [8] Lebouvier A, Cauneau F and Fulcheri L 2011 2D axisymmetric coupled computational fluid dynamics–kinetics modeling of a nonthermal arc plasma torch for diesel fuel reforming *Energy Fuels* accepted for publication
- [9] Lebouvier A, Delalondre C, Fresnet F, Boch V, Rohani V, Cauneau F and Fulcheri L 2011 Three-dimensional unsteady MHD modeling of a low current - high voltage non-transferred DC plasma torch Operating with air *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 1889-99
- [10] Czernichowski A 1994 Gliding arc - Applications to engineering and environment control *Pure Appl. Chem.* **66** 1301–10
- [11] Trelles J P, Heberlein J V R and Pfender E 2007 Non-equilibrium modelling of arc plasma torches,” *J. Phys. D, Appl. Phys.* **40** 5937–52
- [12] Moreau E, Chazelas C, Mariaux G and Vardelle A 2006 Modeling the restrike mode operation of a DC plasma spray torch *J. Therm. Spray Tech.* **15** 524–30
- [13] Baudry C, Vardelle A and Mariaux G 2005 Numerical modeling of a DC non-transferred plasma torch: Movement of the arc anode attachment and resulting anode erosion *High Temp. Mat. Proc.* **9** 1–15
- [14] Chazelas C, Moreau E, Mariaux G and Vardelle A 2006 Numerical modelling of arc behaviour in a DC plasma torch *High Temp. Mat. Proc.* **10** 393–406
- [15] Sinkevich O A, Chikunov S E, Glazkov V V and Isakaev E Kh 2002 Boundaries of stability of the plasma flow in cylindrical channels TPP 7 Thermal Plasma Processes (Strasbourg, France) (Under press in the Progress in Plasma Processing of Materials 2002 published by Begell house, Inc, New York)
- [16] Freton P, Gonzalez J J, Camy Peyret F and Gleizes A 2003 Complementary experimental and theoretical approaches to the determination of the plasma characteristics in a cutting plasma torch *J. Phys. D, Appl. Phys.* **36** 1269–83

- [17] Naghizadeh-Kashani Y, Cressault Y and Gleizes A 2002 Net emission coefficient of air thermal plasmas *J. Phys. D, Appl. Phys.* **35** 2925–34
- [18] D'Angola A, Colonna G, Gorse C and Capitelli M 2008 Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range *Eur. Phys. J. D* **46** 129–50
- [19] Archambeau F, Mechtoua N and Sakiz M, 2004 Code Saturne: a finite volume code for the computation of turbulent incompressible flows *International Journal on Finite Volumes* **1**
- [20] <http://www.salome-platform.org/>
- [21] Trelles J P, Chazelas C, Vardelle A and Heberlein J V R 2009 Arc Plasma Torch Modeling *J. Therm. Spray Tech.* **18** 728–52
- [22] Naidu M S and Kamaraju V 1995 High voltage engineering, 2nd Edition, *MacGraw Hill*

*Annexe D : Article publié sur le
modèle cinétique 1D*

Three Stages Modeling of n-Octane Reforming Assisted by a Nonthermal Arc Discharge

José Gonzalez-Aguilar,[‡] Guillaume Petitpas,[†] Alexandre Lebouvier,[†] Jean-Damien Rollier,[†]
Adeline Darmon,[§] and Laurent Fulcheri^{*†}

[†]Center for Energy and Processes, MINES ParisTech, 06904 Sophia Antipolis, France, [‡]IMDEA Energía, c/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain, and [§]Renault SAS, DREAM-DTAA, 1 avenue du Golf, 78288 Guyancourt, France

Received May 18, 2009. Revised Manuscript Received August 20, 2009

This paper presents a simplified one-dimensional kinetic model (phenomenological approach) of a nonthermal arc discharge plasma reactor used for n-octane reforming. After a description of the model and its main assumptions, a parametric analysis of plasma reformer performance addressing the influence of plasma volume, H₂O/C ratio, O/C ratio, and input electric power is presented. Results focusing on energy efficiency and conversion rate, including comparison with experimental gasoline reforming data, are analyzed and discussed. The parametric study has provided an optimum for actual plasma reformer, H₂O/C = 0, O/C = 1.1, and input electric power between 20 and 25% LHV. The model shows that nonequilibrium chemistry is produced via fast mixing of arc plasma jet and reactants to quench radicals and other active species generated in the high-temperature region.

Introduction

Two major shortcomings for the large-scale development of fuel cells for mobile applications are (i) the noncommercial availability of extended hydrogen distribution network, at least at short and midterm, and (ii) the lack of low cost, efficient, and reliable onboard hydrogen storage technologies. An alternative way to overcome these limitations consists in the onboard production of hydrogen from commercial liquid hydrocarbons such as gasoline or diesel fuels (available via existing gas stations) by means of the commonly named reforming process.

In recent years, numerous publications addressing different plasma-assisted reforming technologies have been proposed.¹ These technologies aimed at providing a provisional solution for allowing the large-scale development of fuel cells in automotive applications by overcoming some important drawbacks of classical catalyst-based reformers. Beside these experimental developments, works leading on the development of theoretical models have been presented in order to understand the main phenomena occurring in plasma reform-

ing processes. Most of them were particularly dealt with technologies based on arc discharges.^{2–10} Literature provides different theoretical approaches with gradual levels of complexity in chemistry and reactor stages handling. In relation with a gliding arc technology, Rusu and Cormier² assumed that only a small fraction of the inlet reactants penetrates the arc discharge. Gas composition is then estimated in the discharge zone and in the remaining zone assuming thermodynamic equilibrium in both zones. The model then assumes the two streams to be instantaneously mixed and cooled down, giving rise to a nonequilibrium composition, which was in good concordance with experimental data.

Benilov and Naidis³ pointed out that analysis based on chemical kinetics could provide better estimations than thermodynamics equilibrium calculations since residence time in the reformer is usually smaller than characteristic times involving chemistry. A model based on a perfectly stirred reactor (PSR) was then developed, and the results obtained were somewhat in agreement with experimental results from ref 4 for the case of methane (2 data points) and from ref 5 for the case of octane (1 data point). On the same kinetic basis, more sophisticated models taking into account several main stages processes have been proposed by other authors. Bromberg et al. developed a model applied on methane reforming based on a network of elemental sub elements composed of PSR and partially stirred reactors (PaSR).⁶ At last, Fridman et al.^{7,8} proposed a process based on three main stages (discharge, mixing, and postdischarge) in order to simulate the methane reforming in tornado-type reactor.

Rollier et al.¹⁰ presented a theoretical analysis of n-octane reforming in a low current-high voltage arc discharge system by using two simple modeling approaches. The first one, based on thermodynamic equilibrium, was mainly useful to study the role of the inlet composition and injected power and to

*To whom correspondence should be addressed. Phone: +33 (0)4 97 95 74 06. Fax: +33 (0)4 93 95 75 35. E-mail: laurent.fulcheri@mines-paristech.fr.

(1) Petitpas, G.; Rollier, J.-D.; Darmon, A.; Gonzalez-Aguilar, J.; Metkemeijer, R.; Fulcheri, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (14), 2848.

(2) Rusu, I.; Cormier, J.-M. *Chem. Eng. J.* **2003**, *91*, 23.

(3) Benilov, M. S.; Naidis, G. V. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 769.

(4) Czernichowski, A. *Oil Gas Sci. Technol.* **2001**, *56*, 181.

(5) Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A.; Heywood, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 1115.

(6) Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A.; Alexeev, N.; Samokhin, N.; Hadidi, K.; Palaia, J.; Margarit-Bel, N. PSFC report JA-06-3, Plasma Science & Fusion Center, MIT, 2006.

(7) Iskenderova, K.; Porshnev, P.; Gutsol, A.; Saveliev, A.; Fridman, A.; Kennedy, L.; Rufael, T. *Proc. of 15th Int. Symp. Plasma Chem., Orléans, Jul. 9–13, 2001*, 2849.

(8) Kalra, S.; Cho, Y. I.; Gutsol, A.; Fridman, A.; Rufael, T. S.; Deshpande, V. A. *Electronic Proc. of 2004 Technical Meeting, The Combustion Institute, University of Texas at Austin, Texas, March 21–23, 2004*.

(9) Lee, D. H.; Kim, K.-T.; Cha, M. S.; Song, Y. H. *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 3343.

(10) Rollier, J.-D.; Petitpas, G.; Gonzalez-Aguilar, J.; Fulcheri, L.; Darmon, A. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1888.

outline the theoretical upper limits of reformer performances; the second one, based on a zero-dimensional kinetic model, was used to evaluate the influence of main operating parameters such as inlet reactant composition and temperature, reactor volume, pressure, and injected power. This paper aims at improving the description of gasoline reforming assisted by a nonthermal arc discharge carried out in our laboratory by applying of systemic model. In addition, it gives some indication on the role of plasma in the reforming process.

Modeling

The theoretical model developed in this paper is based on a system approach of a plasma reformer developed in our laboratory and successfully applied for commercial fuel reforming.¹¹ The plasma reactor, whose scheme is illustrated on Figure 1, was composed of a nonthermal arc plasma torch, a postdischarge zone, and a cooling system (not represented in Figure 1). The plasma torch had a tip-cylinder configuration, and it operates in nontransferred mode with inversed polarity. The post discharge zone consisted of a cylindrical chamber of 25 mm inner diameter and 710 mm long aligned with the plasma torch axis. The compartment was lined with a 25 mm thickness alumina sheath in order to attain a high thermal insulation. Axial temperature was measured at four points with K-type thermocouples. Wall temperature in the middle of the post discharge zone was also recorded with a fifth K-type thermocouple. A pressure gauge was used for monitoring the reactor pressure.

An original resonant converter based-on power supply allowed to provide a continuous control of the arc current with a high accuracy in the range 200–660 mA and a maximum voltage of 15 kV.¹² Discharge voltage and current measurements were performed using a 1:1000 probe (Elditest, GE3830) and a Hall effect current probe (PR 30 LEM). The electrical signals were analyzed by a two-channel digital oscilloscope (HP 54615 B).

A gas feeding system supplied the gas mixture to the reactor. This device produced mixtures composed of gasoline vapor, air, and steam in a controlled way. The reactants were injected tangentially in a mixing chamber located right in front of the anode tip. Inlet temperature could be freely adjusted between ambient temperature and 500 K. Reformate gas composition was analyzed using a NDIR–TCD analysis bench (Rosemount, NGA 2000), which allow continuous monitoring of H₂, CO, CO₂, and CH₄ molar fractions (dry sample). Experimental work on gasoline reforming employing this apparatus was presented in ref 11.

The flow diagram of the system associated with this model is plotted on Figure 2. The model assumes that (i) only a fraction of the reactants inlet flow really passes through the arc discharge, with the remaining fraction being deviated from the arc; (ii) there is no mass transfer between the arc zone and the remaining gas fraction in the plasma torch; and (iii) the two cold and hot streams are instantaneously mixed at the plasma torch exit before entering the postdischarge zone. A PSR receiving an input heating power equal to the electric power describes the plasma region. Mixture temperature at the plasma torch exit is evaluated from global enthalpy balance from both streams. Finally, a plug flow reactor

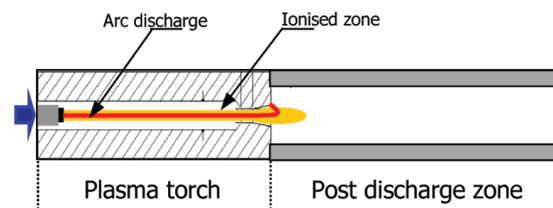


Figure 1. Scheme of the low-current plasma reformer.

(PFR) model is used to describe the postdischarge zone. Notice that the arc discharge is modeled by a domain containing a high-density heat source and whose role is to promote the formation of chemical species that do not exist at ambient temperature.

The model has a parameter α that represents the fraction of the reactants passing through the arc discharge.

$$\alpha = \frac{Q_{\text{arc}}}{Q_{\text{total}}} \quad (1)$$

with Q_{arc} , the mass flow rate passing through the arc discharge, and Q_{total} , the total reactants mass flow rate. Assuming that the mass flow density is constant in radial direction, eq 1 can be expressed as the square of an effective arc discharge radius to nozzle radius ratio:

$$\alpha = \frac{Q_{\text{arc}}}{Q_{\text{total}}} = \left(\frac{R_{\text{arc}}}{R_{\text{nozzle}}} \right)^2 \quad (2)$$

Considering this parameter cannot be estimated a priori from theoretical considerations with a high accuracy, a sensitivity analysis was performed in order to evaluate its influence. The model was implemented in Fortran code using the PSR and SENKIN modules of the Chemkin II¹³ package.

The calculations were carried out using the n-octane oxidation mechanism developed by Glaude et al.^{14,15} This kinetic mechanism is composed of 146 chemical species and 899 chemical reactions, and includes most of the reactions occurring in the oxidation process making it applicable in a wide range of conditions. Unfortunately, common octane oxidation mechanisms have been developed to simulate conditions that significantly differ from those encountered under plasma reforming conditions. In particular, the mechanism from Glaude et al. was investigated and validated in the temperature range comprised between 600 and 1200 K, with equivalence ratios (defined as the working fuel/air ratio over the stoichiometric fuel/air ratio) ranging from 0.5 to 2,¹⁵ and it does not take into account neither ionized nor NO_x species. Therefore, preliminary tests were performed in order to guarantee that kinetic calculations at very large residence times provided the same results that those obtained by thermodynamic equilibrium. This kinetic mechanism was thus adopted assuming it would provide the correct trends even at higher temperature and equivalence ratios.

Plasma reformer performances have been analyzed in terms of energy efficiency and conversion rate. The energy efficiency η is expressed as:

$$\eta = \frac{(Q_{\text{CO}} + Q_{\text{H}_2})\text{LHV}_{\text{H}_2}}{Q_{\text{C}_8\text{H}_{18}}\text{LHV}_{\text{C}_8\text{H}_{18}} + W} \quad (3)$$

(13) Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A. *Sandia National Laboratories Report SAND 89-8009*; 1989.

(14) Glaude, P. A.; Warth, V.; Fournet, R.; Battin-Lecrec, F.; Côme, G. M.; Scacchi, G. *Int. J. Chem. Kinetics* **1998**, *30*, 949.

(15) Buda, F.; Bounaceur, R.; Warth, V.; Glaude, P. A.; Fournet, R.; Battin-Lecrec, F. *Combust. Flame* **2005**, *142*, 170.

(11) Rollier, J.-D.; Gonzalez-Aguilar, J.; Petitpas, G.; Darmon, A.; Fulcheri, L.; Metkemeijer, R. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 556.

(12) Fulcheri, L.; Rollier, J.-D.; Gonzalez-Aguilar, J. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2007**, *16*, 183.

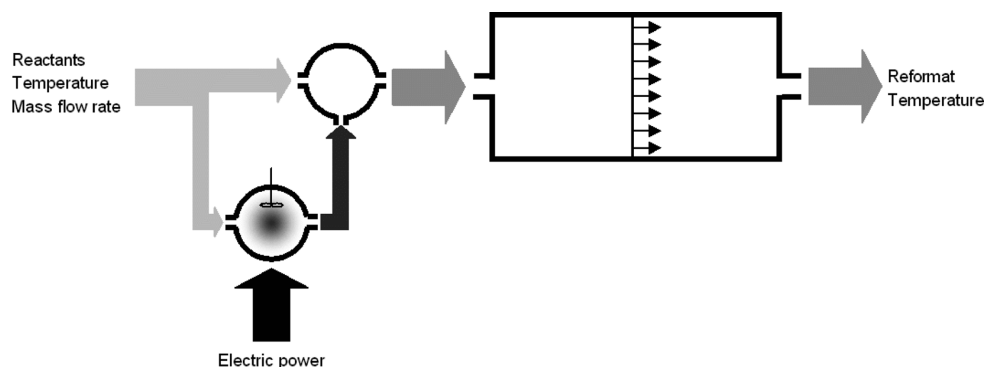


Figure 2. Schematic diagram of the model describing the low current plasma reformer.

where Q_i and LHV_i are the molar flow rate and the lower heating value of chemical species i respectively, and W is the net electrical input power of the discharge. Experimental tests were conducted with gasoline, which is a complex hydrocarbon mixture composed of carbon chains ranging from C_4 to C_{12} . In order to simplify the study, the fuel was modeled here with n-octane. Lower heating values of n-octane and hydrogen are 5016 kJ/mol (44×10^6 J/kg) and 240 kJ/mol (120×10^6 J/kg), respectively. The input electric power W is expressed in the following results as a percentage of total fuel LHV rate, $Q_{n\text{-octane}} LHV_{n\text{-octane}}$. For clarity purposes, we symbolize this quantity by % LHV instead of % $Q_{n\text{-octane}} LHV_{n\text{-octane}}$. Equation 3 assumes that the produced CO could be totally converted into H_2 by the water gas shift reaction with zero energy cost.

The n-octane conversion rate τ is defined by:

$$\tau = \frac{Q_{CO} + Q_{CO_2} + Q_{CH_4}}{8Q_{C_8H_{18}}} \quad (4)$$

Classically, the reacting conditions were expressed in terms of the O/C ratio, defined as $[O_2]/4[C_8H_{18}]$, and H_2O/C ratio, also encountered in literature as S/C ratio, defined as $[H_2O]/8[C_8H_{18}]$; $[O_2]$, $[H_2O]$, and $[C_8H_{18}]$ being the molar flow rates of oxygen (coming from the air), water, and n-octane, respectively.

Main conditions used for the calculations are listed in Table 1. In the following, any change in the input conditions of the model from this reference case will be indicated.

Results and Discussion

1. Gasoline Reforming. Figure 3 presents the evolution of temperature and molar fraction composition versus time for auto thermal reforming conditions (see Table 1) in the postdischarge zone. The main trends observed in molar fraction for this calculation represents quantitatively every studied case.

In a first period comprised between 0 and 4×10^{-5} s, radical species densities relax toward an equilibrium governed by the mixing temperature. In this phase, densities of highly reactive radicals (such as H, O or OH) decrease promoting the formation of the light hydrocarbons (C_1 – C_2) and H_2O_2 . A small diminution in molecular oxygen molar fraction is also observed. The production of more stable chemical species by radical recombination causes a slight temperature increment. At 10^{-4} s, every radicals molar fraction start to raise up, indicating the future progression toward ignition. This is produced at 5.6×10^{-4} s with a temperature jump from 1250 to 1950 K.

The end of the ignition step is characterized by a significant H_2O_2 drop and a H_2O peak. Once ignition is achieved, the evolution of chemical species follows a classical combustion scheme to the benefits of H_2 and CO. Stationary conditions are reached at 0.5 s.

2. Gas Flow Rate through Arc Discharge. As mentioned in the previous section, the model depends on a parameter, which is related to the gas flow proportion that passes throughout the high energy density region (arc discharge). Its value should be adjusted from experimental data, and it can be considered as a constant for a given reformer geometry and input electric power.

Figure 4 compares the conversion rate and the energy efficiency from experimental and model results corresponding to the operating conditions given in Table 1, and $\alpha = 1/16$, $9/64$, and $1/4$ (or input power densities comprised between $3.6 \cdot 10^9$ and $9.1 \cdot 10^8$ W/m³), respectively, with O/C varying between 0.8 and 1.8 and $H_2O/C = 0.43$. This plot points out that reformer efficiency, conversion rate, and output temperature do not depend on the α parameter. Even though the mixing temperature increases together with α , the mixture quickly reaches an equilibrium that is only a function of the total flow rate, the O/C and H_2O/C ratios, and the electric plasma power. In fact, all curves for different α values are superposed, and small differences are observed at low O/C ratio (i.e., 200 K between $\alpha = 1/16$ and $9/64$). Comparison with experimental data indicates that the model overestimates plasma reformer performance. Two main reasons could explain this discrepancy. First, the experimental reactor is far from being perfectly insulated, while the reactor model is adiabatic. As heat losses enlarge with reactor temperature, the discrepancy will increase with reactor temperature and then with O/C ratio. Second, the experimental study concerns gasoline, which is a mixture of many hydrocarbons, and thus it might lead to chemical reactions not considered in the n-octane kinetic mechanism.

To clarify more deeply the role of α , Figure 5 presents the temperature evolution versus time for several α -values. As seen in the figure, the higher α , the faster the ignition will start. This parameter drives the initial proportion of radicals and the initial temperature of mixture. Then it controls the effectiveness in achieving the conditions to promote the chemical reactions leading the combustion. The model predicts flame ignites between 5.6×10^{-4} and 1.7×10^{-3} s, which corresponds to a front flame placed between 0.4 and 8 mm from the plasma torch exit.

Notice that these results suggest that the main requirement to initiate ignition is the use of a high power density heat

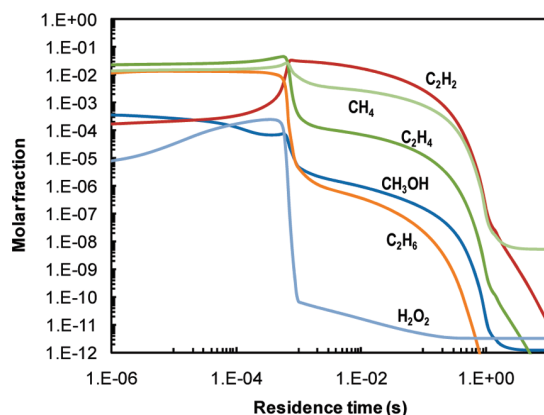
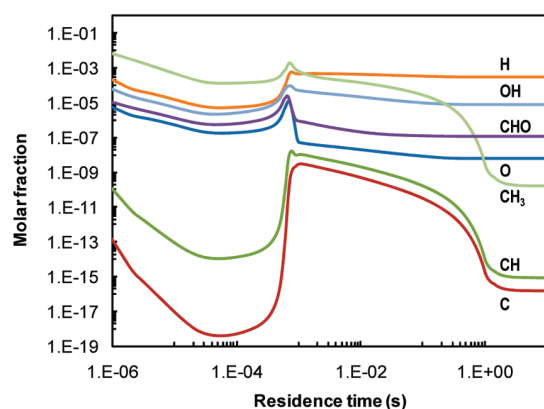
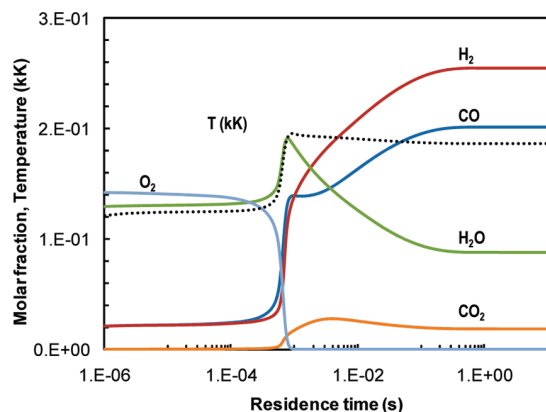


Figure 3. Evolution of the molar fraction composition for conditions given in Table 1. (Top) H_2O , H_2 , CO , CO_2 , and O_2 ; (Center) C , CH , H , O , OH , CH_3 , and CHO radicals; (Bottom) H_2O_2 , C_1 , and C_2 hydrocarbons.

Table 1. Reference Case

n-octane flow rate, $Q_{\text{n-octane}}$ (kg s^{-1})	1.3×10^{-4}
inlet temperature, T_{in} (K)	400
reactor pressure, P (Pa)	10^5
nozzle diameter, D (m)	8×10^{-3}
reactor volume, V (m^3)	3.5×10^{-4}
input plasma power, W (% LHV)	20
α (adim.)	6.25×10^{-2}
O/C	1
$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	0.43

source, which should be able to heat locally the reactants and to start the radical formation. This could explain the high efficiencies achieved by arc-based reformer when these are

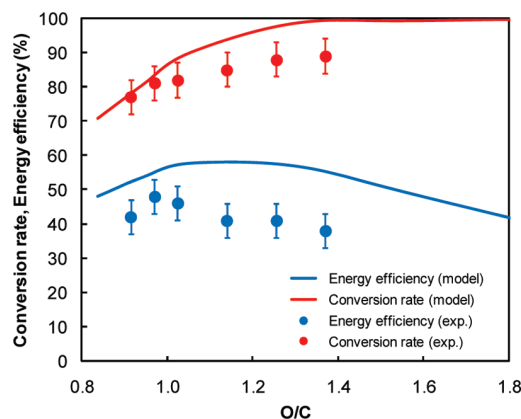


Figure 4. Conversion rate and energy efficiency vs O/C ratio.

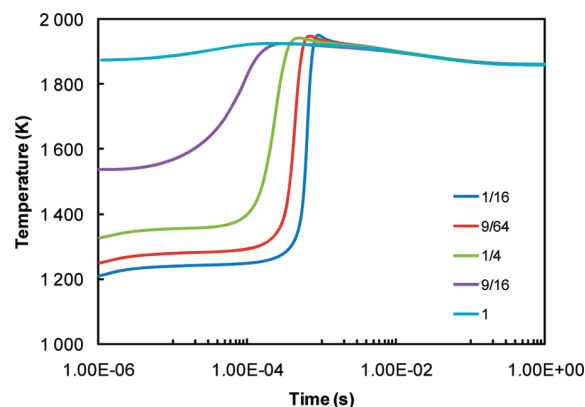


Figure 5. Temperature evolution versus time and α parameter.

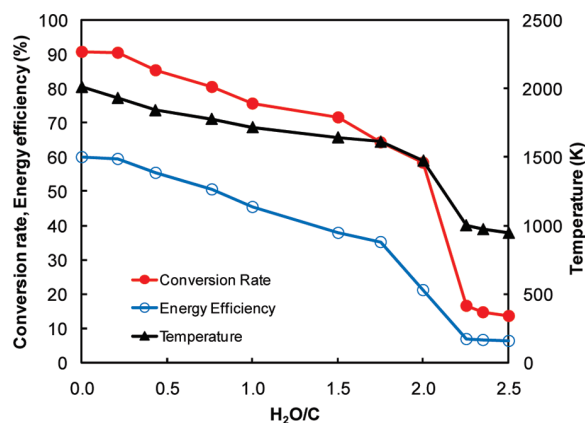


Figure 6. Conversion rate and energy efficiency versus $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ratio.

compared to other plasma technologies.¹ Nevertheless a more precise analysis on chemical reactions concerning radicals implicated in sparking off is necessary in order to know the conditions in which nonthermal plasmas (with heavy particles temperature close to ambient temperature) could play a useful role in reforming.

In addition, Figure 5 points out that input electric power could be conveniently minimized since ignition is always guaranteed once a threshold has been exceeded. To go above this value could be justified in order to maximize the synthesis gas production (as it is shown in the next section) and to stabilize the process (for example, for attaining a continuous arc discharge regime¹²).

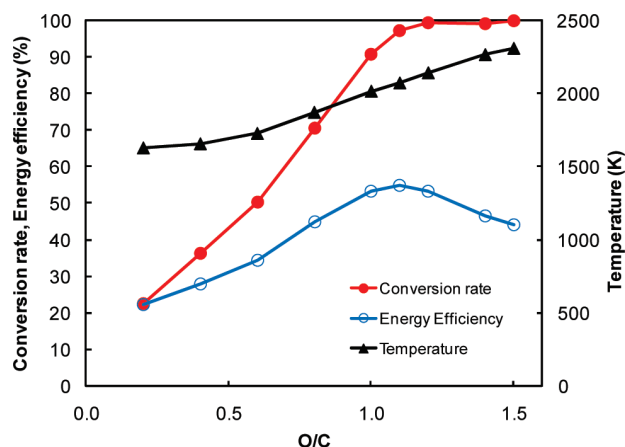


Figure 7. Conversion rate and energy efficiency vs O/C ratio ($\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$).

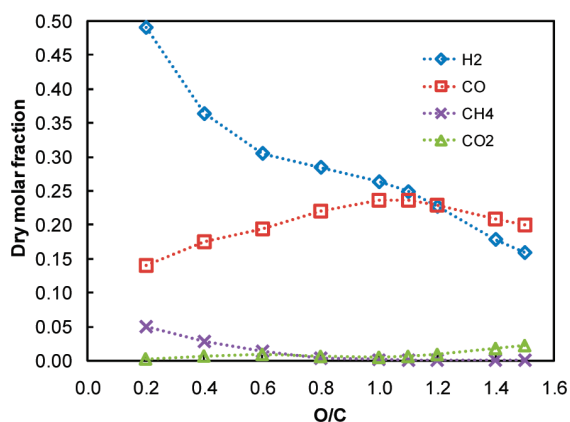


Figure 8. Dry molar fraction of H_2 , CO , CO_2 , CH_4 vs O/C ratio ($\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$).

3. $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ and O/C Ratios. Figure 6 illustrates the influence of the $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ratio on the reformer performance and final temperature with $\text{O}/\text{C} = 1$. It can be observed that the final reformat temperature and the reformer performance decrease when increasing the steam concentration.

Figures 7 and 8 show the influence of the O/C ratio on the conversion rate, n-octane conversion efficiency, and the final temperature with a $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$ (partial oxidation). The higher the O/C ratio, the higher the temperature will be, promoting the hydrocarbon conversion and decreasing hydrogen concentration. In a first step, the temperature is low enough to promote CO. Once that temperature exceeds a certain threshold, CO_2 is produced in place of CO. A maximum energy efficiency corresponding to the highest CO production appears at $\text{O}/\text{C} = 1.1$. This result is coherent with kinetic calculations on n-octane reforming by a PSR model published previously.¹⁰

4. Input Power. Figures 9 and 10 illustrate the influence of the input power (expressed as % LHV) on the reforming reaction, as a function of the volume of the postdischarge zone with $\text{O}/\text{C} = 1.1$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$, which corresponds to the energy efficiency maximum in Figure 7. In these graphics, volume is related to the axial position of the event downstream the arc discharge. As a consequence, the figures indicate the necessary volume for reforming to take place.

Figure 9 shows the evolution of the synthesis gas molar fraction along the postdischarge reactor. As expected, syngas

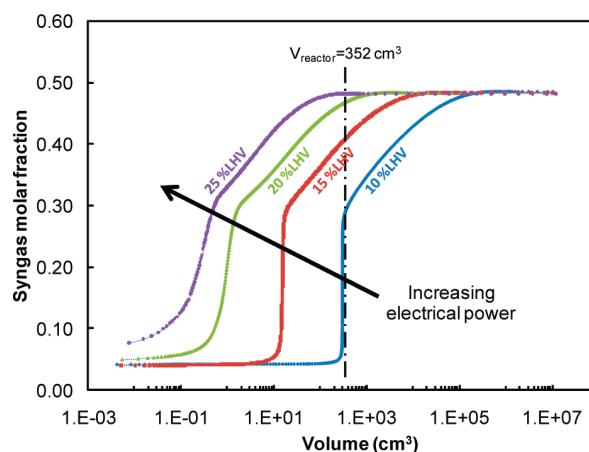


Figure 9. Syngas molar fraction vs reactor volume (logarithmic scale) for some input electric power ($\text{O}/\text{C} = 1.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$).

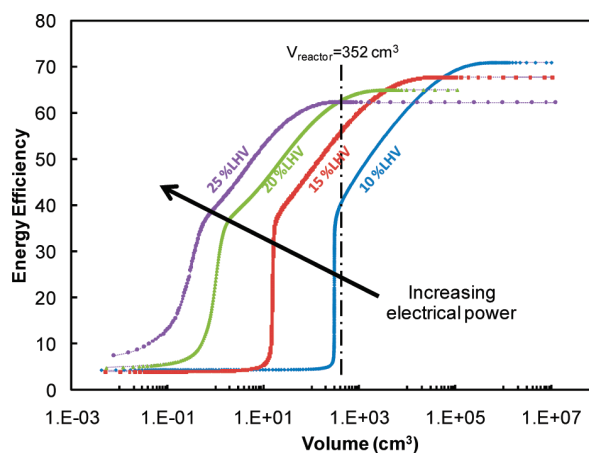


Figure 10. Energy efficiency vs reactor volume (logarithmic scale) for some input electric power ($\text{O}/\text{C} = 1.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$).

molar fraction moves toward the same thermodynamic equilibrium value (about 0.48) at very large volume whatever the input electric power. Furthermore, the higher the plasma power, the faster thermodynamic equilibrium will be reached. Thus, 10^5 cm^3 are needed for 10% LHV, and 10^2 cm^3 for 25% LHV. Actual reactor volume, which could be constrained by design reasons, will impose the electric power indispensable in order to maximize the energy efficiency. As seen in Figure 10, best energy efficiency is reached for plasma power between 20 and 25% LHV, that is, between 1144 and 1430 W, for our experimental reformer, whose volume is equal to 352 cm^3 .

Conclusion and Perspectives

In this paper, a systematic model of a nonthermal plasma reactor has been described and applied for n-octane reforming. The model made it possible to carry out a parametric analysis of plasma reformer performance defined in terms of energy efficiency and n-octane conversion rate and thus to optimize the reforming process. This analysis included the influence of the $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ and O/C ratios, the electric power, and the postdischarge zone volume.

The parametric study has provided the optimum values for our plasma reformer, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$, $\text{O}/\text{C} = 1.1$, and input electric power between 20 and 25% LHV. At larger volumes,

this optimum could reach higher values, by decreasing the amount of electric plasma power needed. Of course, the reactor's maximum volume is limited by the available space in the vehicle where the plasma reformer would take place.

The model shows that nonequilibrium chemistry is produced via fast mixing of arc plasma jet and reactants to quench radicals and other active species generated in the high-temperature region. This chemistry promotes the ignition even at high equivalence ratio. Outputs of this model will provide the input data for simulate systems containing the plasma reformer. Even if the model has been developed for the case of n-octane, it can be used for the study of a large amount of different hydrocarbon conversion. Notice that the model explains main experimental features without taking into

account ionized chemical species and multitemperature effects, suggesting that a high power density heat source is required for reforming. However, this hypothesis must be verified with a kinetic model including charged chemical species.

Because of the high temperature gradient between the arc and the surrounding area and between the plasma and the post discharge zones, strong radial shear stresses might exist on the reactor diameter. This explains the strong and fast mixing of hot and cold gases at nozzle exit. However, computational fluid dynamics simulations should be carried out in order to confirm this hypothesis.

Acknowledgment. The authors gratefully acknowledge Renault SAS for their financial support.

*Annexe E : Article publié sur la
modélisation couplée CFD/cinétique*

2D Axisymmetric Coupled Computational Fluid Dynamics—Kinetics Modeling of a Nonthermal Arc Plasma Torch for Diesel Fuel Reforming

Alexandre Lebouvier, François Cauneau, and Laurent Fulcheri*

Center for Energy and Processes (CEP), MINES ParisTech, Rue Claude Daunesse BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

ABSTRACT: The present study is dedicated to the 2D axisymmetric coupled computational fluid dynamics—kinetics modeling of a plasma-assisted diesel fuel reformer developed for two different applications: (i) onboard H₂ production for fuel-cell feeding and (ii) NO_x trap regeneration. These cases correspond to very different reaction conditions. In the first case, diesel fuel reacts with air, while in the second case, it reacts with diesel engine exhaust gas. The plasma is modeled with a simple power source domain. *n*-Heptane has been chosen as a surrogate molecule for diesel fuel. A reduced kinetic mechanism is used for the study. Both cases have been studied under adiabatic and nonadiabatic postreactor conditions. We can distinguish four zones in the torch: a reactant heating zone, a plasma zone, a mixing zone, and a postdischarge zone. The main precursors of the reforming reactions are H, O, and OH radicals. The oxygen rate is a key point of the application. The thermal losses make the reforming reaction difficult to ignite and beget a lower syngas production and a lower postdischarge temperature. For the nonadiabatic reactor, the results have been compared to experimental data. The model predicts relevant gas fractions.

INTRODUCTION

For many years, many advanced coupled computational fluid dynamics (CFD)—kinetics models have been developed, mainly for combustion applications ($O/C > 2$). For instance, the development of homogeneous charge compression ignition engines needs a lot of knowledge on real kinetic reaction happenings in the cylinder. These models are highly time-consuming and essentially depend on the size of the kinetic mechanism. For the reforming application ($O/C \sim 1$), recent CFD—kinetics models have been developed to study partial oxidation, steam, or autothermal reforming of methane,^{1–4} biogas,⁵ or hexadecane⁶ with a very simple kinetic mechanism. CFD—kinetics models have also been developed for different reforming reactors: solid oxide fuel cell,⁷ membrane reformer,⁸ fluidized-bed reactor,⁹ or microreactor.^{2,4} Most CFD models developed for the plasma torch study are nonreactive models.^{10,11} A recent study by Serbin and Matveev has focused on a CFD—kinetics model of plasma coal gasification.¹²

The literature is very poor concerning the modeling of low-current, high-voltage reforming plasma torches under reactive conditions,¹³ while experimental plasma-assisted reforming has been widely studied.^{14–17} Benilov and Naidis have developed a low-current plasma discharge model under atmospheric pressure to study the nonequilibrium effects.¹⁸ Most CFD models developed for plasma-assisted reforming processes were mainly dedicated to the flow inside the torch.^{19,20} Chemical reactions were not taken into account. In the first paper, the plasma is not considered and the study has been focused on the methane/air mixing at the location of the plasma. In the second one, the plasma is considered to be a source term of power and the reverse vortex flow influence on the plasma is investigated. Most of the other plasma-assisted reforming numerical models are based on chemical kinetics modeling with the *CHEMKIN* package,²¹ in 0D or 1D. A comprehensive review of these models is given in ref 13.

For several years, intensive researches have been dedicated at CEP, both experimentally and numerically, to reforming processes for two different applications: (i) onboard production of hydrogen for fuel-cell powering and (ii) NO_x trap regeneration, using a nonthermal arc discharge torch. Let us point out that these cases correspond to very different reaction conditions. In the first case, diesel fuel reacts with air, while in the second case, it reacts with diesel engine exhaust gas, which is much less oxidative than air. Experimentally, we have studied the plasma-assisted reforming of gasoline,²² ethanol, and E85²³ for H₂ fuel-cell feeding and the plasma-assisted exhaust gas fuel reforming of diesel fuel for a NO_x trap regeneration application.²⁴ Indeed, using a plasma to produce onboard reductants, such as CO and H₂, is an alternative to the classical reforming catalysts. During a regenerating period, the syngas is injected into the NO_x trap catalyst to convert NO_x into N₂. A comprehensive description of the experimental bench and the application are given in ref 24.

The thermodynamics model,²⁵ multistage kinetics model,²⁶ and nonreactive MagnetoHydroDynamics (MHD) model have been devoted to plasma-assisted syngas production. These models suffer from drawbacks. The thermodynamics and multistage kinetics models consider the perfect mix of reactants and do not consider the thermal losses. The MHD model considers only air as plasma gas because, so far, it is not possible to incorporate a chemical kinetic mechanism into MHD models because of the high complexity of involved mechanisms and the lack of basic kinetic data.

In order to move forward with a completely integrated model, we present in this paper the simulation of a reforming plasma torch under reactive conditions. This model allows one to obtain significant information about the mixing zone between cold and hot gases.

Received: March 28, 2011

Revised: May 24, 2011

Published: May 25, 2011

The plasma-assisted diesel fuel reforming model has been studied for two different applications: (i) onboard H₂ production for fuel-cell feeding and (ii) NO_x trap regeneration application. Both applications have been investigated under adiabatic and nonadiabatic conditions. The results of the nonadiabatic model have been compared to the experimental results in terms of syngas production. The experimental setup and results have been detailed in ref 24.

MATHEMATICAL MODEL

Assumptions. The 2D axisymmetric model studied is based on the following main assumptions:

- The plasma is modeled as a homogeneous high-density power source under thermodynamics equilibrium, and thus the nonequilibrium phenomena are not taken into account.
- The kinetic mechanism does not consider the excited or charged species.
- Gravitational effects are not taken into account.
- The gas is treated as semicompressible. The mass density depends on the temperature.

Governing Equations. The stationary conservation equations can be written in the generalized form as

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \Phi) = \vec{\nabla} \cdot (\Gamma_{\Phi} \vec{\nabla} \Phi) + S_{\Phi} \quad (1)$$

where ρ is the fluid mass density, \vec{v} the velocity vector, Γ_{Φ} the diffusion coefficient, S_{Φ} the source term, and Φ the scalar variable that must be solved in the various conservation equations. Φ , Γ_{Φ} , and S_{Φ} are given for each conservation equation in Table 1. u , v , w , μ_l , μ_t , and P are the x , y , and z velocities, laminar viscosity, turbulent viscosity, and pressure, respectively. h , λ , C_p , and Pr are the enthalpy, thermal conductivity, specific heat, and Prandtl number, respectively. X_i is the mass fraction. k , P_k , ε , C_1 , and C_2^* are the turbulent kinetic energy, production rate of the turbulent kinetic energy, dissipation rate, 1.42 (model constant), and model nonconstant coefficient, respectively. The viscosity and specific heat depend on the temperature. The thermodynamic and transport properties have been taken from the CHEMKIN thermodynamic²⁷ and transport databases.²⁸

The equations have been solved using the commercial CFD code *Fluent v. 12.1*. The SIMPLE algorithm and pressure-based solver have been used. The renormalization group (RNG) k - ε

turbulence scheme has been chosen. The RNG k - ε model is a classical turbulence scheme used for swirl-dominated combustion flows. The RNG k - ε model considers several scales of turbulence, contrary to the standard k - ε model, which considers only one scale of turbulence. It guarantees that turbulent mixing is computed at the finest possible case regarding the mechanical conditions. As in the case of a rotating flow, we considered using the RNG formalism of the k - ε model because it is known to give better results in this case.²⁹ Both schemes are not different because they both use a closure on the same two variables. We did not compare the quality result for the two schemes because there is no evidence in the literature showing that the results should be degraded in our case.

The turbulence–chemistry interaction model is based on the eddy dissipation concept (EDC). It assumes that reactions occur on small turbulent scales, called fine scales. We know that the EDC model may be influenced by the mixing conditions: the mixing time and fine scale fraction at the cell level. We know that specific works show the influence of this effect,³⁰ but our goal is to evaluate, at this step, the limits and needs of classical computing schemes.

The radiation emitted by the plasma has not been taken into account because, in a developed MHD model, assuming an optically thin plasma, we have shown that the arc radiation is negligible in the energy equation compared to Joule heating and convection (about 4 orders of magnitude).

Computational Grid and Boundary Conditions. The torch geometry is presented in Figure 1 and corresponds to a real experimental setup, shown in Figure 2. It is composed of two separated zones: the plasma zone and the postdischarge zone with 70 mm/4 mm and 500 mm/11 mm length/inner radius, respectively, with a divergent between both zones. Let us point out that the plasma zone is the part where the arc plasma really takes place, whereas the postdischarge zone is an active or passive zone, located downstream of the plasma zone, where reactions ignited in the plasma zone continue to take place. The whole reactor domain has been meshed to obtain significant information about the entry zone, the reactive plasma zone, and the mixing zone. The postdischarge zone has also been entirely meshed to obtain the syngas production reached at the exit in order to compare them to experiments. The grid mesh is exclusively composed of hexaelements and contains 13 456 cells. The mesh is structured and exclusively composed of rectangular elements. In the nozzle, the mesh cell size is 0.2 mm \times 0.2 mm. The number of cells is 20 in the radial direction in the whole torch. In the postdischarge zone, the mesh is released in the axial direction. The mesh is not refined at the wall. A sensibility study is made on the mesh density and shows that our mesh was refined enough. The plasma source, modeled by a source term of power, is implemented by means of a user defined function (UDF) in a limited zone of 1 mm/70 mm radius/length, respectively, in the center of the nozzle.

The boundary conditions are detailed in Table 2. The atmospheric pressure is imposed at the outlet. Experimentally, the

Table 1. Φ , Γ_{Φ} , and S_{Φ} for Each Conservation Equation

conservation eq	Φ	Γ_{Φ}	S_{Φ}
mass	1	0	0
momentum	$u, v, \text{ and } w$	$\mu_l + \mu_t$	$-\nabla P$
energy	h	$\lambda/C_p + \mu_t/Pr_t$	0
mass fraction	X_i	$\lambda/C_p + \mu_t/Pr_t$	0
kinetic energy	k	$\mu_t + \mu_t/Pr_{t,k}$	$P_k - \rho\varepsilon$
dissipation rate	ε	$\mu_t + \mu_t/Pr_{t,\varepsilon}$	$\varepsilon/k(C_1P_k - \rho C_2\varepsilon)$

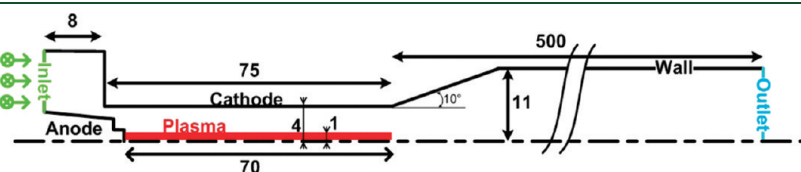


Figure 1. Scheme of the computational grid (unit: mm).

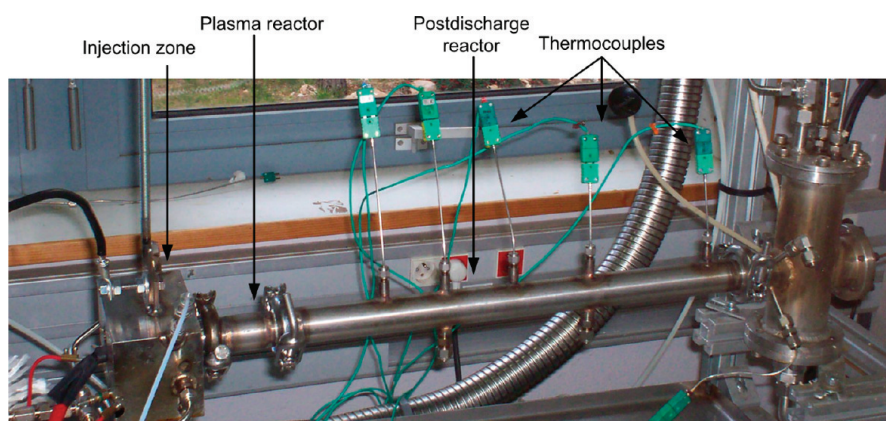
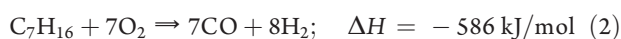


Figure 2. Photograph of the experimental setup.

Table 2. Boundary Conditions of the 2D Axisymmetric Model

	inlet	outlet	walls	axis
V (m/s)	vortex profile	$\partial V/\partial n = 0$	0	$\partial V/\partial n = 0$
T (K)	573 K	$\partial T/\partial n = 0$	$\partial T/\partial n = 0$ or $\partial^2 T/\partial n^2 = 0$	$\partial T/\partial n = 0$
P (Pa)	$\partial P/\partial n = 0$	1.013×10^5	$\partial P/\partial n = 0$	$\partial P/\partial n = 0$
k (m^2/s^2)	k_i	$\partial k/\partial n = 0$	0	$\partial k/\partial n = 0$
E (m^2/s^3)	ε_i	$\partial \varepsilon/\partial n = 0$	0	$\partial \varepsilon/\partial n = 0$
X_i	X_i	$\partial X_i/\partial n = 0$	0	$\partial X_i/\partial n = 0$

diesel fuel is vaporized externally by a plug-flow system and then mixes with the exhaust gas before entering the torch. The mixture temperature measured by a thermocouple before entering the torch is about 573 K and is used as the inlet parameter of the model. A swirl injection is applied at the inlet. The swirl allows the wall stabilization of the plasma, the rotation of the arc root to avoid fast destruction of the electrode, and coverage of a higher reaction volume. The swirl intensity has not been evaluated. Experimentally, the flow is injected tangentially to the anode. This corresponds to an infinite swirl number. In the system, we injected a small component of the axial velocity in order to run the simulation and stay close to the experimental parameters. After the bottleneck, the swirl intensity (tangential velocity over axial velocity) varies between 1 and 2. Thus, the bottleneck leads to a strong decrease in the swirl intensity, and the boundary conditions before the bottleneck will not slightly influence the results. The injected species for both cases studied are detailed in Table 3. The first case corresponds to the partial oxidation reaction, which is highly exothermic:³¹

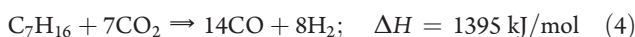


The second operating condition corresponds to a real diesel engine exhaust gas for a low engine load. The high content of H_2O and CO_2 in the plasma gas (up to 5%) leads to energetically unfavorable conditions compared to the partial oxidation commonly studied. Indeed, in addition to PO_x , the steam and dry reforming of *n*-heptane can occur and are significantly endothermic reactions. These reactions are represented by the two

Table 3. Inlet Composition for the Two Cases Studied

conditions	case 1: PO_x	case 2: NO_x trap regeneration
total reactant mass flow (g/s)	0.75	1.04
C_7H_{16} (%mol)	5.66	3.85
O_2 (%mol)	19.81	13.11
N_2 (%mol)	74.53	74.12
CO_2 (%mol)	0	4.16
H_2O (%mol)	0	4.76

equations hereafter:^{31,32}



Kinetic Mechanism. A *n*-heptane (C_7H_{16}) molecule has been chosen for the calculations because it is a commonly used surrogate molecule for diesel fuel. *n*-Heptane has a cetane number of approximately 54,³³ which is very similar to conventional diesel fuel. This choice has been detailed in ref 24.

The plasma-assisted reforming process is far from combustion processes because of the low amount of oxygen, $\text{O/C} \sim 1$ and $\text{O/C} > 2$ for reforming and combustion, respectively. Furthermore, because of the presence of H_2O and CO_2 , the conditions of exhaust gas fuel reforming are very far from those of partial oxidation. However, the relevance of a combustion kinetic mechanism has been proven by Benilov and Naidis for low-current arc discharge.³⁴

To avoid large computational times, a reduced mechanism of *n*-heptane, developed for combustion, has been chosen. However, reduced mechanisms are valid in a narrow conditions range with respect with the detailed mechanism. In a first step, several mechanisms^{35–40} have first been tested numerically for both PO_x and exhaust gas fuel reforming conditions: rich condition, atmospheric pressure, and low temperature. The kinetic model used the Senkin module of the *CHEMKIN II* package, which simulates a plug-flow reactor (PFR). The model has been run for a long numerical time ($\sim 10^8$ s) corresponding to the steady state. The results are checked against a thermodynamic-model-based T&TWinner database,⁴¹ with the same inlet molar fractions. The output data of the thermodynamic model are the species molar

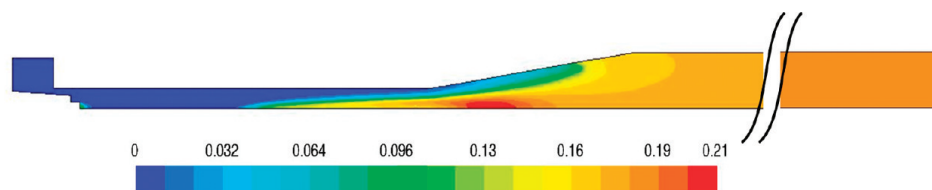


Figure 3. H_2 molar fraction in the fluid domain. PO_x conditions. $O/C = 1$. $P_{\text{plasma}} = 1000$ W.

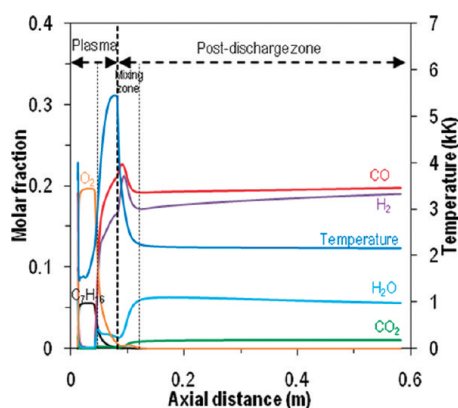


Figure 4. Evolution of the temperature and main species along the reactor axis. $P_{\text{plasma}} = 1000$ W.

fractions as a function of the temperature. For the outlet temperature of the *CHEMKIN* kinetic model, we compare the outlet molar fractions of the main species with the molar fractions of these species for the same temperature from the thermodynamic model.

Unfortunately, most of these mechanisms turned out to be not adapted to the reforming conditions. The kinetic outlet molar fractions are very far from the thermodynamic model because of the low outlet temperature. The only kinetic mechanism, with less than 50 species and 50 reactions, that gave coherent results in terms of outlet molar fractions for exhaust gas fuel reforming conditions is presented in Appendix A. It is taken from ref 42 and contains 18 species and 41 reactions. No charged or excited species are considered. The kinetic mechanism does not include NO chemistry. From an energy-balance point of view, nitrogen-based species will not intervene. NO_x , NH_3 , and CN compound production is, of course, of interest regarding the environmental impact of gas emission. Studies made with a gas chromatography–mass spectrometry apparatus have shown that cyanides were in trace amounts but no ammonia was observed.

RESULTS AND DISCUSSION

First, the effect of the inlet composition has been investigated in terms of temperature, syngas production, and turbulence for an adiabatic reforming torch. Then, the effects of thermal losses on the kinetics evolution and temperature have been studied and compared with the experimental results. N_2 is never shown for convenience reasons.

H_2 Fuel-Cell Feeding Application. A first inlet composition, corresponding to the PO_x condition, has been studied in order to produce syngas, which can be used in fuel cells, after a treatment unit. The input power is 1000 W. The thermal losses are not considered.

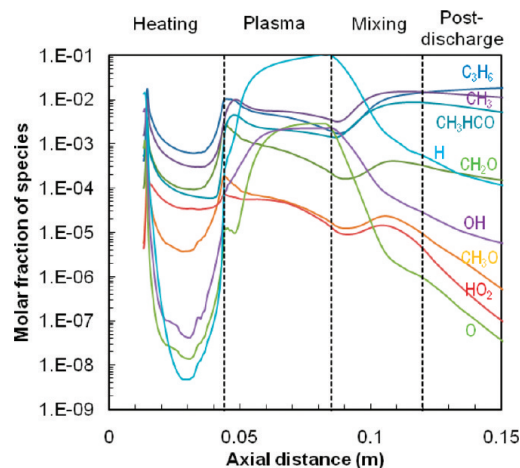


Figure 5. Evolution of the minority species in the beginning of the torch axis.

Figure 3 displays the H_2 molar fraction in the fluid domain in which we can observe a delay in H_2 production in the nozzle because of the significant temperature gradient in the radial direction. In this zone, the torch cannot be considered as a PFR. Once the flow is well mixed, this delay in conversion is not very important because of the lower temperature on the axis. At the outlet, the temperature and species gradients in the radial direction are relatively low and the H_2 concentration is homogeneous in the postdischarge zone. So, the results represented along the axis allow a study of the phenomena occurring in the plasma zone and are representative of the postdischarge sections. Figure 4 presents the evolution of the main species and the temperature along the reactor axis and Figure 5 the minority species present in the first 150 mm of the torch. We can distinguish four distinct zones. The first zone corresponds to heating of the reactants (C_7H_{16} and O_2). In the very beginning of the plasma zone, a strong mixing is observed because of the geometry of the plasma torch. In this heating zone, the radical densities do not vary much until an axial distance of 37 mm. Then, C_7H_{16} attains a sufficient temperature to be subjected to pyrolysis. Thermal decomposition of *n*-heptane leads to the growth of many species and radicals such as CH_3 , H , OH , and O , which are known to play a significant role in the reforming reactions.

The second zone begins in the middle of the plasma zone located at 44 mm from the input. Thanks to the high concentration of radicals, the reforming reactions take place in the plasma zone. In the beginning of the PO_x reaction, while most of the species densities decrease, we can see a bump of CH_3 and CH_3HCO , the species oxidation of which helps the PO_x reaction to ignite by a quick increase in the temperature. Reaction 38 (see Appendix A) is ignited by the H species produced and leads to a

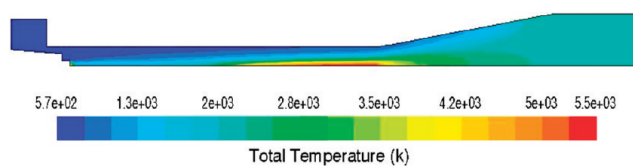


Figure 6. Temperature field in the plasma zone and mixing zone. PO_x conditions.

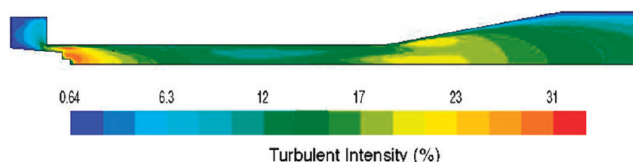


Figure 7. Turbulent intensity in the plasma and mixing zones. PO_x conditions.

chain reaction dominated by reaction 1, reaction 38, and the reversed reaction 3. As a consequence, we can also observe a high increase of the very reactive radicals H (up to 10%), O, and OH. A sudden decrease of C_7H_{16} and O_2 and a significant increase of the temperature are observed. The significant increase of the temperature is due to the very exothermic properties of the partial oxidation reaction. The temperature in the domain is displayed in Figure 6. The decrease of C_7H_{16} and O_2 implies a sudden increase of H_2 and CO by radical recombination until the end of the plasma zone but also a small amount of H_2O . The bump of H_2O (+2.2%) is mainly due to the reactions involving OH.

The third zone, just downstream of the plasma zone, is a mixing zone. In the PO_x conditions, the mixing zone corresponds to the divergent zone. The hot gas coming from the plasma zone and the cold gas that passes around the plasma zone are mixed. The strong mixing downstream of the plasma zone is highlighted in Figure 7 by the turbulent intensity. It leads to a significant drop of the temperature and a drop of the H_2 and CO molar fractions. We can also observe a jump of the H_2O production (+6.2%) and a slight increase of the CO_2 production (+1%). The steam production comes mainly from thermal decomposition of species such as CH_2O and from reaction 40 around the arc, where the temperature is around 2200 K. The radicals H, O, and OH, which were present only close to the axis because of high temperature needed, are mixed together with other species that exist only around the plasma. As a consequence, we can observe a bump of most the minority species. Because these species have a short lifetime, they decrease in the end of the mixing zone.

The fourth zone, downstream of the mixing zone, is the post-discharge zone. The reactions ignited in the plasma zone continue to take place. Along the postdischarge zone, CO and H_2 slightly increase, H_2O and the temperature slightly decrease, and CO_2 remains constant. The reversed reaction of reaction 3 results in a slight H_2 increase and a H_2O decrease. Indeed, the preexponential factor (A) of reaction 3 is very low and the temperature is not sufficient to increase the reaction speed. As a consequence, this endothermic reaction has a long characteristic time, which explains the observed trends. At the outlet, the H_2 and CO molar fractions reach 19% and 19.8%, respectively.

These results can be compared to the results of the 1D multistage model from ref 26, which use a *n*-octane detailed mechanism. The main PO_x reaction precursors are similar: H, O, OH, and

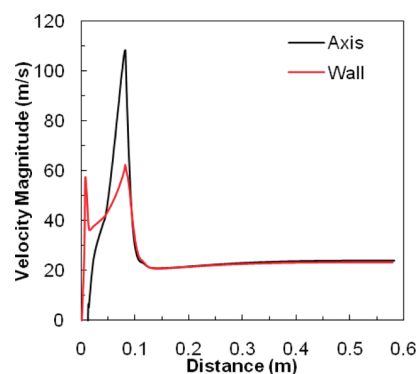


Figure 8. Velocity magnitude on the axis and on a line near the cathode wall ($y = 3.3$ mm).

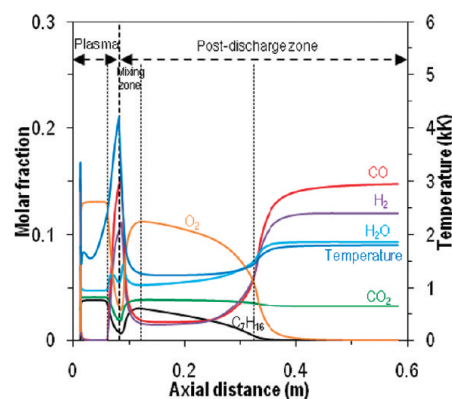


Figure 9. Evolution of the temperature and main species along the reactor axis for the NO_x trap application. $P_{\text{plasma}} = 1000$ W.

CH_3 . The reactions follow the same scheme with a jump of these precursors just before PO_x ignition and then a decrease of these precursors to the benefit of H_2 and CO.

The velocity profiles are shown in Figure 8. The profile near the wall has been plotted at a distance of 0.7 mm from the wall in the plasma zone ($y = 3.3$ mm). However, in the postdischarge zone, it corresponds to a distance of 7.7 mm from the wall. The gas is highly accelerated until 60 m/s in the injection zone because of the bottleneck. In the plasma zone, the high temperature increase leads to a very low mass density and thus a high volumetric flow rate and a velocity of up to 110 m/s. Consequently, the species residence time is very low in the plasma zone. The total average residence time is comprised between 23 ms, for the part of the gas going through the plasma, and 30 ms, for the gas passing next to the walls. In the postdischarge zone, except in the boundary layer, the velocity is homogeneous in the radial direction.

NO_x Trap Regeneration Application. Figure 9 shows the evolution of the main species and temperature along the axis for the NO_x trap regeneration condition. The first zone, corresponding to the heating of the gas, is longer due to the high fractions of H_2O and CO_2 in the inflow and a higher mass flow rate. As a result, the second zone is shorter and leads to a lower temperature peak (4200 K). A part of the plasma energy is absorbed by CO_2 and H_2O , which are already oxidized species and have a high heat capacity. As a consequence, C_7H_{16} and O_2 are not totally consumed in the second zone and a high fraction of these species

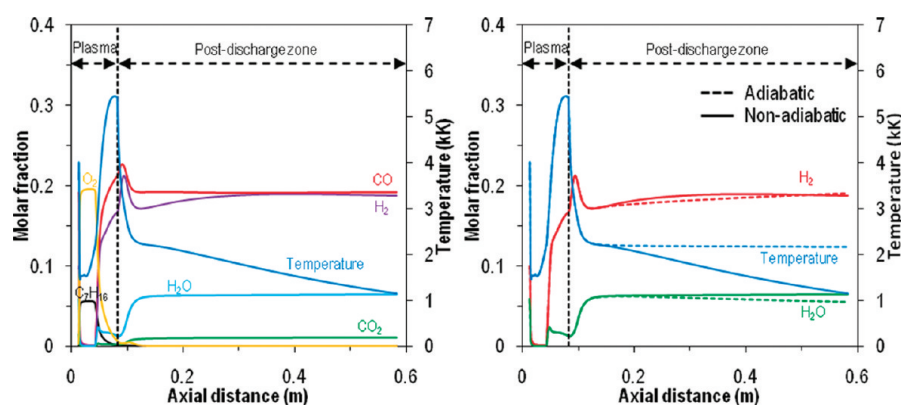


Figure 10. Evolution of the temperature and main species along the nonadiabatic reactor axis for the PO_x conditions (left) and a comparison with the adiabatic model (right). $P = 1000 \text{ W}$.

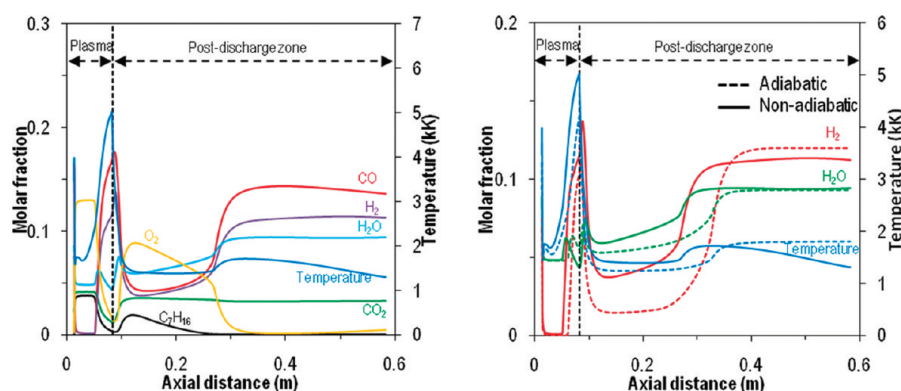


Figure 11. Evolution of the temperature and main species along the nonadiabatic reactor axis for the NO_x trap regeneration condition (left, $P = 1200 \text{ W}$) and a comparison with the adiabatic model (right).

appear in the mixing zone. Downstream of the mixing zone, the speed of the reforming reactions is lower than that in the PO_x conditions. This phenomenon, already observed in ref 24, is due to the low concentration of oxygen in the gas leading to lower temperature.

We can distinguish two different zones in the postdischarge zone. In the first part, the PO_x reaction continues to occur, raising the temperature and, therefore, accelerating the reaction. All *n*-heptane is consumed before O_2 . C_7H_{16} is successively cracked into smaller hydrocarbons as C_7H_{15} , C_3H_6 , and CH_3 . This results in a slight increase of the temperature due to the exothermic property of oxidation. In the middle of the postdischarge zone, we there is a runaway of the PO_x reaction, which leads to a high increase of the temperature and syngas production. From an axial distance of 0.4 m, we can observe a slight consumption of CO_2 and H_2O and the temperature decreases. This shows that the dry and steam reforming slightly occurs in this part. A submechanism of the dry reforming is modeled by the reversed reaction of reaction 15, which produces CO and OH. It is known that the OH radical has a significant role in the reforming reaction ignition.

Influence of Thermal Losses and Comparison with Experimental Data. The postdischarge walls are mainly composed of ceramics mullite C530, which has a density of 2400 kg/m^3 , a specific heat of 753 J/(kg K) , and a thermal conductivity of 2 W/(m K) . The external temperature is set to 300 K . Convection is neglected. For the PO_x conditions, the experimental data

used for the comparison are taken from unpublished results. For the second case, the experimental data are taken from ref 24. In the latter case, the injected power has been increased to 1200 W because 1000 W is not sufficient to ignite the reforming reactions.

Figure 10 shows the evolution of the main species and temperature for the PO_x conditions. In order to compare both models, with and without thermal losses, this figure displays also the temperature and H_2 and H_2O fractions for the adiabatic and nonadiabatic reactors. Because the thermal losses are only implemented in the postdischarge zone, we do not observe any difference in the plasma zone. The temperature decreases quickly from 2200 to 1100 K downstream of the mixing zone. In the end of the postdischarge zone, we observe a slight increase of the H_2O molar fraction, leading to a slight decrease of H_2 . The thermal losses lead to a too low temperature to ignite the steam reforming reaction and lead to lower H_2 and CO production.

The results for the NO_x trap regeneration condition are shown in Figure 11. In the plasma zone, because the input power applied is higher in the nonadiabatic model, the temperature is higher and the reforming reactions occur more quickly. H_2O and CO_2 reach the same values, but the thermal losses lead to a decrease of syngas in the second part of the postdischarge zone. Consequently, a good insulation is needed to improve performances of the system.

Table 4. Comparison between the 2D Model and Experiments^a

	case	P (W)	O/C	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)
model	PO _x	800	1.2	18.7	1.42	17.3
expt	PO _x	790	1.2	18.6	2.78	14.2
model	NO _x trap	1200	1	15.7	3.8	12.9
expt	NO _x trap	1178	1	16.0	4.1	10.8

^aDry molar fractions are considered.

Table 4 shows a comparison of both cases with experiments. The model predicts relevant syngas fraction rates in both cases. In the PO_x condition, the difference in CO₂ production comes mainly from gas nonhomogeneity in the experimental reactor. The phenomenon is weaker in the exhaust gas reforming condition where a significant fraction of CO₂ is injected.

Even if the trends are similar for the nonadiabatic case, we observe a significant shift between the model and the experimental data for the temperature. The experimentally measured temperatures given by thermocouples are several hundreds of kelvins lower than the predicted temperatures obtained by the model. One explanation is certainly linked to the fact that the thermocouples do not directly measure the gas temperature but a temperature resulting from the thermal equilibrium of the thermocouples between the convective gas temperature and the radiation exchanges between the thermocouple and the walls, which are much colder than both the gas flow and the thermocouple.

CONCLUSIONS

We have successfully implemented a coupled CFD–kinetics model in order to study plasma-assisted reforming of diesel fuel in partial oxidation conditions and a poor oxidative condition corresponding to two different applications. The plasma torch used experimentally has been modeled. First, the study has focused on the influence of thermal losses in the reforming processes for both cases. Then, the numerical results have been compared with experimental results. Among the most important results to point out, one can quote the following:

- The model shows a very good correlation with the experimental data in terms of H₂, CO, and CO₂ outlet fractions.
- Four zones can be extracted for each case: a reactant heating zone, a plasma zone, a mixing zone, and a postdischarge zone.
- The main precursors of the reforming reactions are very reactive species: atomic hydrogen (H), atomic oxygen (O), and hydroxyl radical (OH).
- O₂ and the temperature are the key points of the plasma-assisted reforming process. The higher the inlet oxygen rate, the higher the temperature, the quicker the reforming reactions, and the higher the syngas production.
- The thermal losses in the postdischarge lead to a more difficult ignition of the reforming reactions and lead to a decrease of syngas production in the postdischarge zone. A good insulation of the postdischarge zone is needed to raise the performances.

The perspectives of the model are implementation of a 3D model able to better reproduce the swirl flow and interactions with kinetics. A more detailed kinetic mechanism may be implemented depending on the growth of numerical resources.

APPENDIX A: REDUCED KINETIC MECHANISM OF N-HEPTANE USED

See Table A1, Table A1

reactions considered	A	b	E
1. H + O ₂ = OH + O	2.20 × 10 ¹⁴	0.0	16800.0
2. H ₂ + O = OH + H	1.80 × 10 ¹⁰	1.0	8826.0
3. OH + H ₂ = H ₂ O + H	1.17 × 10 ⁹	1.3	3626.0
4. OH + OH = H ₂ O + O	6.00 × 10 ⁸	1.3	0.0
5. H ₂ + M = H + H + M	2.23 × 10 ¹²	0.5	92600.0
6. H + OH + M = H ₂ O + M	7.50 × 10 ²³	-2.6	0.0
7. H + O ₂ + M = HO ₂ + M	2.10 × 10 ¹⁸	-1.0	0.0
8. H + O ₂ + N ₂ = HO ₂ + N ₂	6.70 × 10 ¹⁹	-1.4	0.0
9. H + HO ₂ = OH + OH	2.50 × 10 ¹⁴	0.0	1900.0
10. H + HO ₂ = H ₂ + O ₂	2.50 × 10 ¹³	0.0	700.0
11. O + HO ₂ = OH + O ₂	4.80 × 10 ¹³	0.0	1000.0
12. OH + HO ₂ = H ₂ O + O ₂	5.00 × 10 ¹³	0.0	1000.0
13. H ₂ + O ₂ = OH + OH	1.70 × 10 ¹³	0.0	47780.0
14. H + O ₂ + O ₂ = HO ₂ + O ₂	6.70 × 10 ¹⁹	-1.4	0.0
15. CO + OH = CO ₂ + H	1.51 × 10 ⁷	1.3	-758.0
16. CH ₃ + O = CH ₂ O + H	6.80 × 10 ¹³	0.0	0.0
17. CH ₂ O + H = HCO + H ₂	3.31 × 10 ¹⁴	0.0	10500.0
18. CH ₂ O + M = HCO + H + M	3.31 × 10 ¹⁶	0.0	81000.0
19. CH ₂ O + O = HCO + OH	1.81 × 10 ¹³	0.0	3082.0
20. OH + CH ₂ O = HCO + H ₂ O	7.53 × 10 ¹²	0.0	167.0
21. H + HCO = CO + H ₂	4.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
22. HCO + O = CO + OH	1.00 × 10 ¹²	0.0	0.0
23. OH + HCO = CO + H ₂ O	5.00 × 10 ¹²	0.0	0.0
24. O ₂ + HCO = CO + HO ₂	3.00 × 10 ¹²	0.0	0.0
25. HCO + M = CO + H + M	1.60 × 10 ¹⁴	0.0	14700.0
26. CH ₃ + O ₂ = CH ₃ O + O	7.00 × 10 ¹²	0.0	25652.0
27. CH ₃ + OH = CH ₂ O + H ₂	7.50 × 10 ¹²	0.0	0.0
28. CH ₃ O + M = CH ₂ O + H + M	2.40 × 10 ¹³	0.0	28812.0
29. CH ₃ O + H = CH ₂ O + H ₂	2.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
30. CH ₃ O + OH = CH ₂ O + H ₂ O	1.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
31. CH ₃ O + O = CH ₂ O + OH	1.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
32. CH ₃ O + O ₂ = CH ₂ O + HO ₂	6.30 × 10 ¹⁰	0.0	2600.0
33. CH ₃ + O ₂ = CH ₂ O + OH	5.20 × 10 ¹³	0.0	34574.0
34. CH ₃ HCO + O = CH ₃ + CO + OH	5.00 × 10 ¹²	0.0	1900.0
35. CH ₃ HCO + OH = CH ₃ + CO + H ₂ O	1.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
36. C ₃ H ₆ + O = CH ₃ + CH ₃ + CO	5.00 × 10 ¹²	0.0	454.0
37. C ₃ H ₆ + OH = CH ₃ HCO + CH ₃	1.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
38. C ₇ H ₁₆ + H = C ₇ H ₁₅ + H ₂	6.10 × 10 ¹⁴	0.0	8469.0
39. C ₇ H ₁₆ + O = C ₇ H ₁₅ + OH	1.60 × 10 ¹⁴	0.0	4569.0
40. C ₇ H ₁₆ + OH = C ₇ H ₁₅ + H ₂ O	1.70 × 10 ¹³	0.0	957.0
41. C ₇ H ₁₅ = CH ₃ + C ₃ H ₆ + C ₃ H ₆	3.70 × 10 ¹³	0.0	28708.0

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +33 (0)4 93 95 74 06. Fax: +33 (0)4 93 95 75 35.
E-mail: laurent.fulcheri@mines-paristech.fr.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge Renault SAS for their financial support.

REFERENCES

- (1) Amirshaghghi, H.; Zamaniyan, A.; Ebrahimi, H.; Zarkesh, M. *Appl. Math. Mod.* **2010**, *34*, 2312–2322.
- (2) Zhai, X.; Ding, S.; Cheng, Y.; Jin, Y.; Cheng, Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5383–5392.
- (3) Sadeghi, M. T.; Molaei, M. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2008**, *6*.
- (4) Fazeli, A.; Behnam, M. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007**, *5*, ARTN A93.
- (5) Xuan, J.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Ni, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 9076–9086.
- (6) Shi, L.; Bayless, D. J.; Prudich, M. E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7666–7675.
- (7) Janardhanan, V. M.; Deutschmann, O. *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 443–478.
- (8) Roses, L.; Manzolini, G.; Campanari, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12668–12679.
- (9) Dou, B.; Song, Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10271–10284.
- (10) Bauchire, J.; Gonzalez, J.; Gleizes, A. *J. Phys. III* **1997**, *7*, 829–837.
- (11) Bauchire, J.; Gonzalez, J.; Gleizes, A. *Plasma Chem. Plasma Process.* **1997**, *17*, 409–432.
- (12) Serbin, S. I.; Matveev, I. B. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2010**, *38*, 3300–3305.
- (13) Petitpas, G.; Rollier, J.-D.; Darmon, A.; Gonzalez-Aguilar, J.; Metkemeijer, R.; Fulcheri, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2848–2867.
- (14) Ouni, F.; Khacef, A.; Cormier, J. M. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2009**, *29*, 119–130.
- (15) Bromberg, L.; Cohn, D.; Rabinovich, A.; Alexeev, N. *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 1131–1137.
- (16) Aubry, O.; Met, C.; Khacef, A.; Cormier, J. *Chem. Eng. J.* **2005**, *106*, 241–247.
- (17) Gallagher, M. J.; Geiger, R.; Plevich, A.; Rabinovich, A.; Gutsol, A.; Fridman, A. *Fuel* **2010**, *89*, 1187–1192.
- (18) Benilov, M.; Naidis, G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 1834–1841.
- (19) Bromberg, L. CFD modeling of Plasmatron Methane Reformer. Internal report PSFC/JA-05-14, PSFC library, 2005 (http://www.psfc.mit.edu/library/catalog/reports/2000/05ja/05ja014/05ja014_full.pdf).
- (20) Chirokov, A.; Gutsol, A.; Fridman, A.; Kennedy, L. *Proceedings of the 15th International symposium on plasma chemistry*, Orléans, France, 2001.
- (21) Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A. Sandia National Laboratories Report SAND 89-8009; 1989.
- (22) Rollier, J.-D.; Gonzalez-Aguilar, J.; Petitpas, G.; Darmon, A.; Fulcheri, L.; Metkemeijer, R. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 556.
- (23) Petitpas, G.; Gonzalez-Aguilar, J.; Darmon, A.; Fulcheri, L. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2607.
- (24) Lebouvier, A.; Fresnet, F.; Fabry, F.; Boch, V.; Rohani, V.; Cauneau, F.; Fulcheri, L. *Energy Fuels* **2011**, *25* (3), 1034–1044.
- (25) Rollier, J.-D.; Petitpas, G.; Gonzalez-Aguilar, J.; Darmon, A.; Fulcheri, L.; Metkemeijer, R. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1888–1893.
- (26) Gonzalez-Aguilar, J.; Petitpas, G.; Lebouvier, A.; Rollier, J.-D.; Darmon, A.; Fulcheri, L. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4931.
- (27) Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A. The Chemkin Thermodynamic Data Base. Sandia Report SAND87-8215B, 1987.
- (28) Kee, R. J.; Dixon-Lewis, G.; Warnatz, J.; Coltrin, M. E.; Miller, J. A. The Chemkin Transport Database. Sandia Report SAND86-8246; 1986.
- (29) Yakhot, V.; Orszag, S. A.; Thangam, S.; Gatski, T. B.; Speziale, C. G. *Phys. Fluids A* **1992**, *4* (7), 1510–1520.
- (30) Rehm, M.; Seifert, P.; Meyer, B. *Comput. Chem. Eng.* **2009**, *33* (2), 402–407.
- (31) Puolakka, K. J.; Juutilainen, S.; Krause, A. O. I. *Catal. Today* **2006**, *115*, 217–221.
- (32) Lutz, A. E.; Bradshaw, R. W.; Bromberg, L.; Rabinovich, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 809–816.
- (33) Santana, R. C.; Do, P. T.; Santikunaporn, M.; Alvarez, W. E.; Taylor, J. D.; Sughrue, E. L.; Resasco, D. E. *Fuel* **2006**, *85*, 643–656.
- (34) Benilov, M.; Naidis, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 769–774.
- (35) http://www.erc.wisc.edu/modeling/modeling_index.htm.
- (36) Maroteaux, F.; Noel, L. *Combust. Flame* **2006**, *146*, 246–267.
- (37) Peters, N.; Paczko, G.; Seiser, R.; Seshadri, K. *Combust. Flame* **2002**, *128*, 38–59.
- (38) Held, T. J.; Marchese, A. J.; Dryer, F. L. *Combust. Sci. Technol.* **1997**, *123*, 107–146.
- (39) Liu, S.; Hewson, J. C.; Chen, J. H.; Pitsch, H. *Combust. Flame* **2004**, *137*, 320–339.
- (40) Tanaka, S.; Ayala, F.; Keck, J. C. *Combust. Flame* **2003**, *133*, 467–481.
- (41) Pateyron, B.; Delluc, G.; Calve, N. *Mec. Ind.* **2005**, *6*, 651–654.
- (42) Di Nardo, A.; Calchetti, G.; Giammartini, S.; Mongibello, G.; Mongiello, C. Numerical Analysis of Liquid Fuel and Coal Water Slurry Combustion in an Innovative Reactor. INEA Report, 2009 (http://www.enea.it/attivita_ricerca/energia/sistema_elettrico/Centrali_carbone_rendimenti/RSE92.pdf)

*Annexe F : Schéma du *n*-heptane utilisé dans le modèle 2D axisymétrique*

Nous présentons ci-dessous le schéma cinétique du *n*-heptane, utilisé dans notre modèle 2D axisymétrique au chapitre 5.

N°	Réaction	A (mol/cm ³ .s)	b (K)	E (cal/mol)
1	H+O2=OH+O	2.20E+14	0.0	16800.0
2	H2+O=OH+H	1.80E+10	1.0	8826.0
3	OH+H2=H2O+H	1.17E+09	1.3	3626.0
4	OH+OH=H2O+O	6.00E+08	1.3	0.0
5	H2+M=H+H+M	2.23E+12	0.5	92600.0
6	H+OH+M=H2O+M	7.50E+23	-2.6	0.0
7	H+O2+M=HO2+M	2.10E+18	-1.0	0.0
8	H+O2+N2=HO2+N2	6.70E+19	-1.4	0.0
9	H+HO2=OH+OH	2.50E+14	0.0	1900.0
10	H+HO2=H2+O2	2.50E+13	0.0	700.0
11	O+HO2=OH+O2	4.80E+13	0.0	1000.0
12	OH+HO2=H2O+O2	5.00E+13	0.0	1000.0
13	H2+O2=OH+OH	1.70E+13	0.0	47780.0
14	H+O2+O2=HO2+O2	6.70E+19	-1.4	0.0
15	CO+OH=CO2+H	1.51E+07	1.3	-758.0
16	CH3+O=CH2O+H	6.80E+13	0.0	0.0
17	CH2O+H=HCO+H2	3.31E+14	0.0	10500.0
18	CH2O+M=HCO+H+M	3.31E+16	0.0	81000.0
19	CH2O+O=HCO+OH	1.81E+13	0.0	3082.0
20	OH+CH2O=HCO+H2O	7.53E+12	0.0	167.0

21	H+HCO=CO+H2	4.00E+13	0.0	0.0
22	HCO+O=CO+OH	1.00E+12	0.0	0.0
23	OH+HCO=CO+H2O	5.00E+12	0.0	0.0
24	O2+HCO=CO+HO2	3.00E+12	0.0	0.0
25	HCO+M=CO+H+M	1.60E+14	0.0	14700.0
26	CH3+O2=CH3O+O	7.00E+12	0.0	25652.0
27	CH3+OH=CH2O+H2	7.50E+12	0.0	0.0
28	CH3O+M=CH2O+H+M	2.40E+13	0.0	28812.0
29	CH3O+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.0	0.0
30	CH3O+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
31	CH3O+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
32	CH3O+O2=CH2O+HO2	6.30E+10	0.0	2600.0
33	CH3+O2=CH2O+OH	5.20E+13	0.0	34574.0
34	CH3HCO+O=CH3+CO+OH	5.00E+12	0.0	1900.0
35	CH3HCO+OH=CH3+CO+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
36	C3H6+O=CH3+CH3+CO	5.00E+12	0.0	454.0
37	C3H6+OH=CH3HCO+CH3	1.00E+13	0.0	0.0
38	C7H16+H=C7H15+H2	6.10E+14	0.0	8469.0
39	C7H16+O=C7H15+OH	1.60E+14	0.0	4569.0
40	C7H16+OH=C7H15+H2O	1.70E+13	0.0	957.0
41	C7H15=CH3+C3H6+C3H6	3.70E+13	0.0	28708.0

Étude d'un reformeur de gazole assisté par plasma dédié au post-traitement des NO_x émis par un moteur Diesel

Résumé : En réponse aux contraintes sur l'émission des NO_x de la future norme Euro 6 pour les moteurs Diesel, les constructeurs automobiles envisagent l'utilisation d'un piège à NO_x . Lors de la phase de purge du piège à NO_x , des espèces réductrices (H_2 , CO , HC) sont apportées au contact du piège à NO_x et vont permettre de réduire les NO_x stockés en N_2 . Cet apport d'espèces réductrices peut être réalisé par contrôle moteur ou par un procédé de reformage. Le reformage plasma offre une alternative au reformage catalytique traditionnel pour la production de gaz de synthèse. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de recherches menées au Centre Energétique et Procédés depuis une vingtaine d'années sur la conversion d'hydrocarbures par voie plasma.

Le premier objectif de ces travaux de thèse a été de montrer expérimentalement la faisabilité et la viabilité à bord d'un véhicule du reformage assisté par plasma du gazole par les gaz d'échappement. Le banc expérimental, développé pour l'étude de l'alimentation de piles à combustible, a été adapté afin de répondre à cette nouvelle application. Il a permis de démontrer, sur deux points de fonctionnement moteur, que les performances étaient sensibles au taux d'oxygène présent dans les gaz d'échappement. La purge du NO_x trap peut être estimée à 12 s à faible charge.

Le second objectif a été de mettre en place des modèles numériques afin de comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant dans le plasma. Trois modèles ont ainsi été développés. Un premier modèle 3D MHD a permis d'acquérir un certain de résultats difficilement mesurables expérimentalement sur les propriétés intrinsèques de la torche à faible courant. Ce modèle a ensuite été complexifié avec notamment l'injection vortex des gaz et la mise en place d'un modèle de reclaquage. Un modèle 1D cinétique, utilisant un schéma détaillé représentatif du gazole, a permis d'obtenir les tendances des différents paramètres et de les comparer avec les résultats expérimentaux. Enfin, un troisième modèle 2D axisymétrique a été mis en place pour étudier l'interaction entre le plasma, considéré comme un terme source de chaleur, et la cinétique chimique.

Mots clés : Reformage par les gaz d'échappement, Reformage du gazole, Décharge d'arc non-thermique, Modélisation MHD, Modèle couplé CFD / cinétique chimique.

Study of a plasma assisted Diesel fuel reformer for the NO_x aftertreatment of a Diesel engine

Abstract: To meet the future Euro 6 regulation for NO_x emission from diesel engines, car manufacturers are considering the use of a NO_x trap catalyst. During the regeneration phase, reducing species (H_2 , CO , HC) are brought to the stored NO_x trap which will convert the NO_x into N_2 . This injection of reductants can be achieved by engine control or by a reforming process. The plasma reformer offers an alternative to traditional reforming catalysts to produce syngas. This thesis is part of researches investigated at the Center for Energy and Processes for twenty years on the plasma-assisted hydrocarbon conversion.

The first goal of this thesis was to show experimentally the feasibility and viability of plasma-assisted exhaust gas fuel reforming of diesel fuel for onboard application. The experimental bench, designed for the H_2 fuel cell feeding, has been adapted to meet this new application. It has been demonstrated, on two engine operation points, that performances were sensitive to the available oxygen rate in exhaust gases. The NO_x trap regeneration can be estimated to 12 s at low load.

The second goal was to develop numerical models to understand the coupled physical and chemical phenomena occurring with the plasma. Three models have been developed. A first 3D MHD model gave interesting results hardly experimentally measurable about the intrinsic properties of the low-current arc. A more complex model including the vortex injection of gases and the restriking mode has been implemented. A 1D multistage kinetic model, using a detailed kinetic mechanism of a diesel fuel surrogate molecule, has resulted in acquiring the trends of different parameters which have been then compared with experimental results. Finally, a 2D axisymmetric model was developed to study the interaction between the plasma, considered as a heat source, and chemical kinetics.

Keywords: Exhaust gas fuel reforming, Diesel fuel reforming, Non-thermal arc discharge, MHD modelling, coupled CFD-kinetics model.

