

COCASE : partie cinétique chimique de combustion



Stéphanie de Persis

Laure Pillier

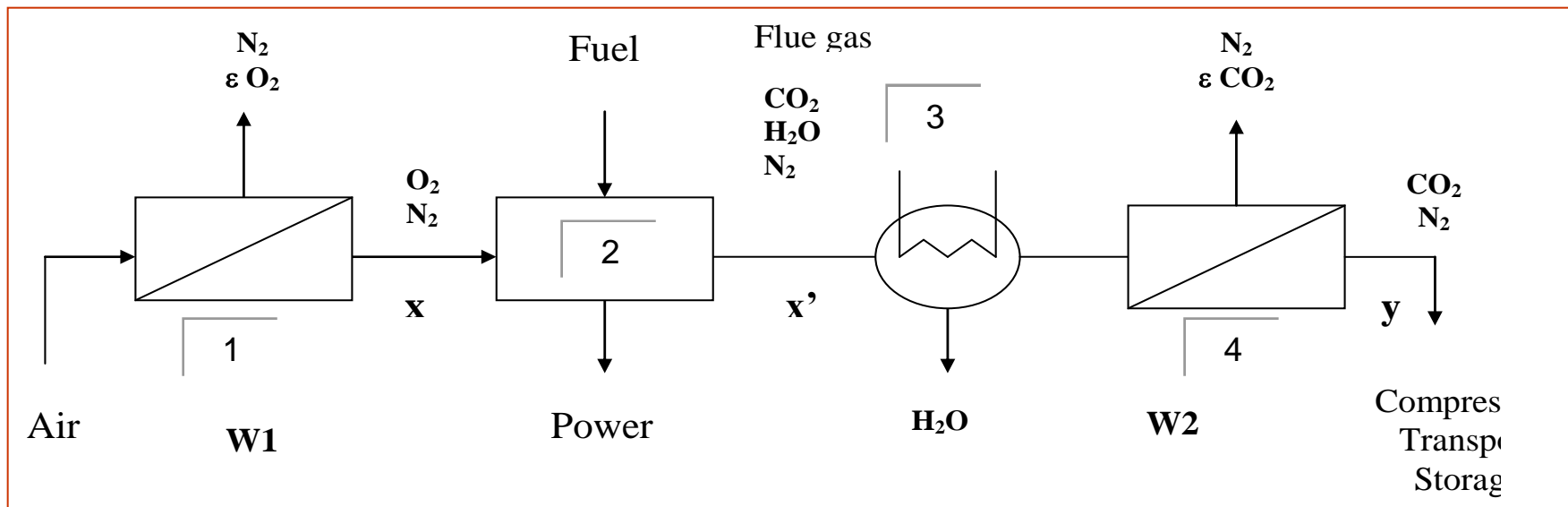
Vladimiro Osorio

Iskender Gökalp



Projet COCASE : optimisation du couplage des procédés de combustion et de capture du CO₂ par membranes

Association combustion / capture = compromis entre l'oxycombustion (combustion à l'oxygène pur) et la capture post-combustion conventionnelle





Objectif de l'étude réalisée à ICARE

Identifier les conditions de combustion

c'est-à-dire :

✕ la composition initiale du mélange gazeux :

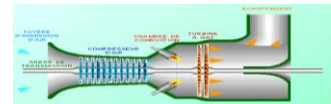
- le pourcentage d'oxygène dans l'air
- la richesse

✕ la composition des fumées

permettant un fonctionnement correct du dispositif d'ensemble combustion-capture en termes de :

- vitesse de flamme,
- température de flamme,
- émissions de polluants,
- consommation d'oxygène.

Application : turbines à gaz



Avant-propos : quelques généralités sur la combustion

La combustion consiste en une réaction d'oxydo-réduction



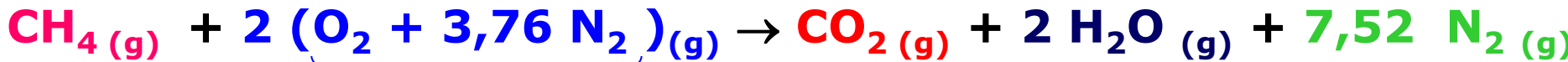
Réducteur

H₂
CO
Hydrocarbure

Oxydant

O₂ pur ou dilué (air)
O₃
Chlore
Nitrates

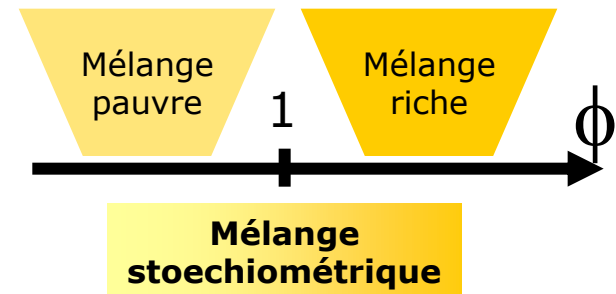
se déroulant suivant un mécanisme complexe comprenant un grand nombre de réactions dites élémentaires, les unes consommant, les autres libérant de la chaleur, le dégagement de chaleur prenant le pas sur la consommation.



air = 21% O₂, 79% N₂

Rapport de dilution = N₂/O₂ = 3,76

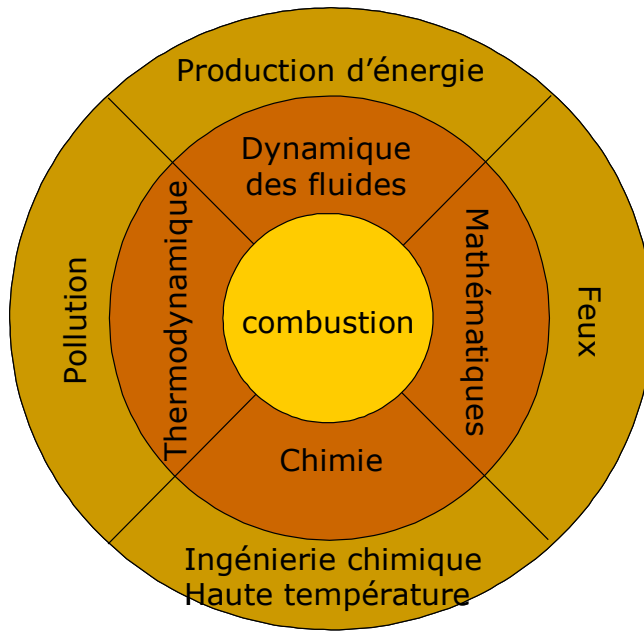
$$\text{Richesse : } \phi = \frac{\left(\frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{mélange}}}{\left(\frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{stoéchiométrie}}} \Rightarrow \phi = 2 \frac{\text{CH}_4}{\text{O}_2}$$





La combustion est une intervention conjointe et couplée de phénomènes chimiques et physiques :

Avant-propos : quelques généralités sur la combustion



- **Processus chimiques**
Thermodynamique et cinétique chimique
- **Transferts de chaleur**
conduction/diffusion/rayonnement
- **Transferts de masse**
 - convection
 - diffusion (moléculaire ou turbulente)

Les différents types de flammes et les régimes d'écoulement

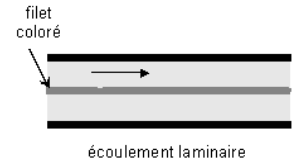
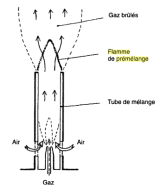
Introduction des réactifs

Régime d'écoulement

Réactifs prémélangés

Bec Bunsen/Cuisinière

Régime laminaire
 $Re < 2100$



Turbine à gaz

Bougie

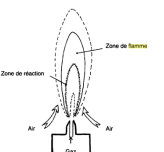
Briquet

Moteur à allumage commandé

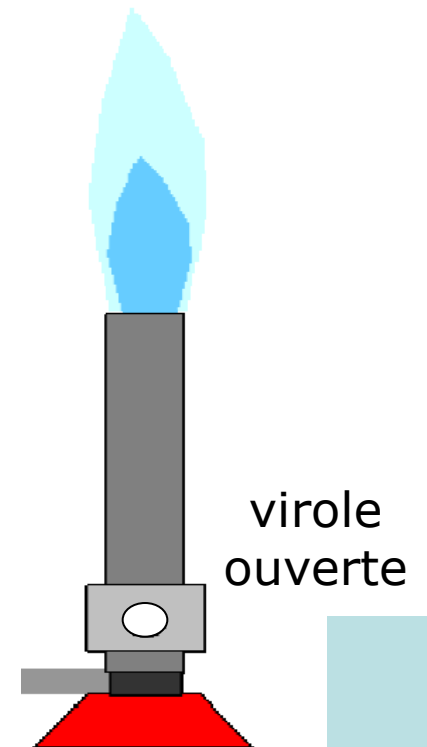
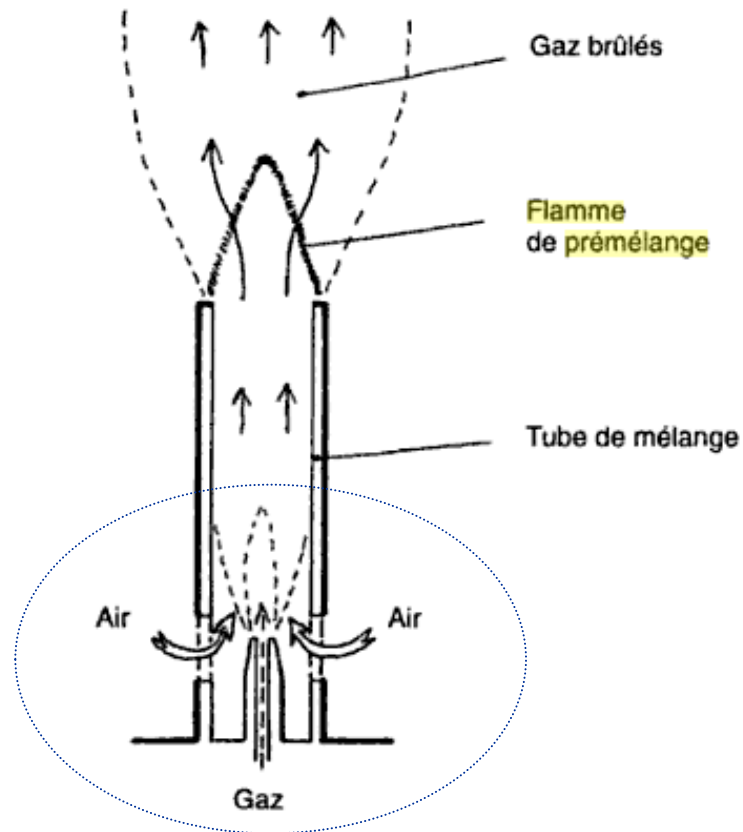
Réactifs non prémélangés

Moteur diesel/moteur fusée

Régime turbulent
 $Re > 2100$

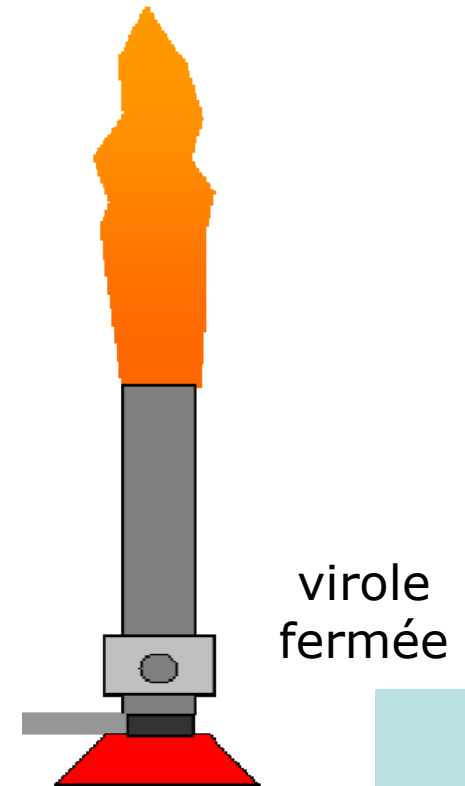
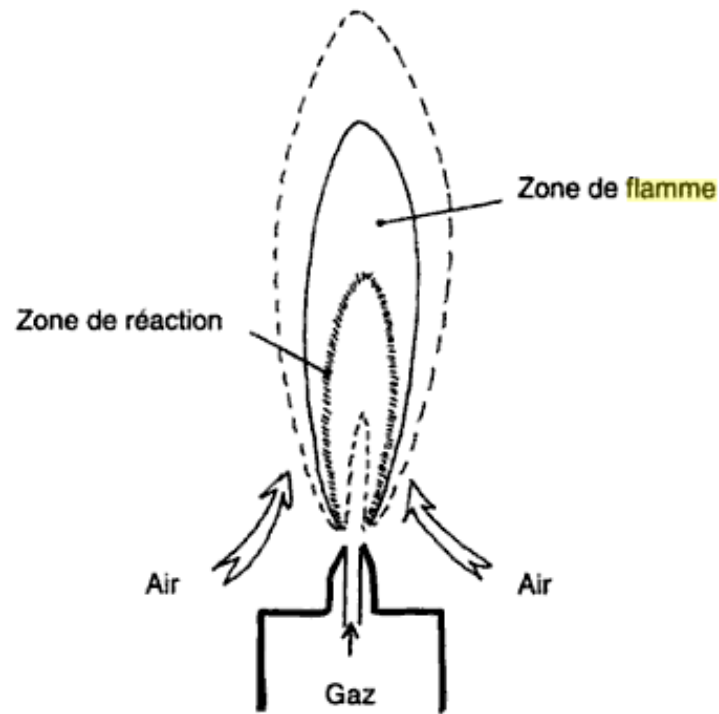


Réactifs prémélangés

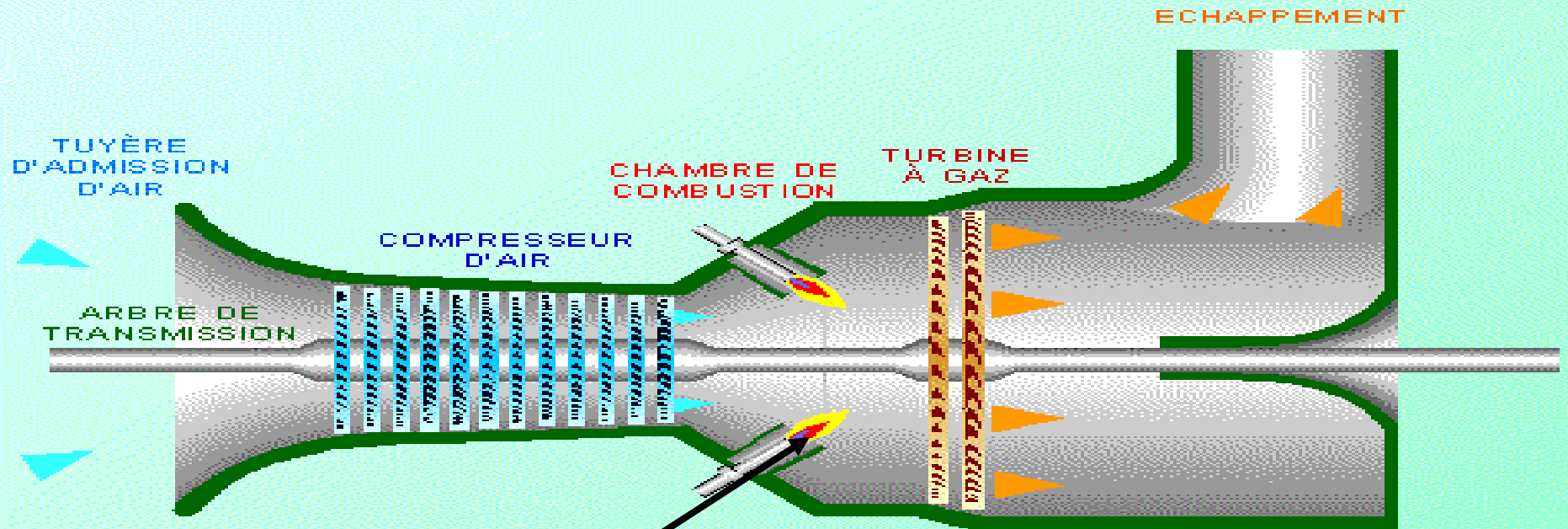


Réactifs non
prémélangés

ou flammes de diffusion



PRINCIPE D'UNE TURBINE À GAZ



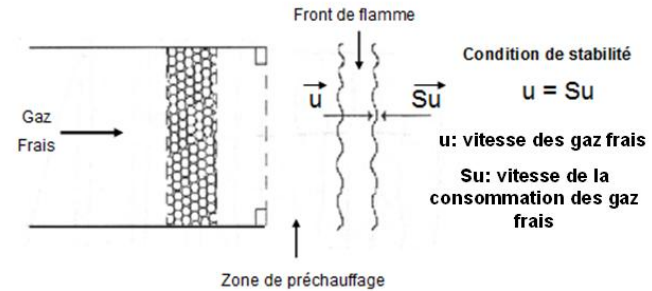
Flammes prémélangées
et turbulentes

⇒ Impossible à modéliser en prenant en compte une chimie détaillée
(possibilité avec un mécanisme réduit)



Cas des flammes plates prémélangées

Une flamme stabilisée sur un brûleur est dite plate lorsque les gaz frais sont consommés et injectés à la même vitesse.



Support expérimental de choix pour le développement et la mise au point de mécanismes chimiques complexes de combustion :

-Milieu monodimensionnel

-Régime laminaire => possibilité de s'affranchir des interactions entre les processus chimiques impliqués et tout l'aspect mécanique des fluides

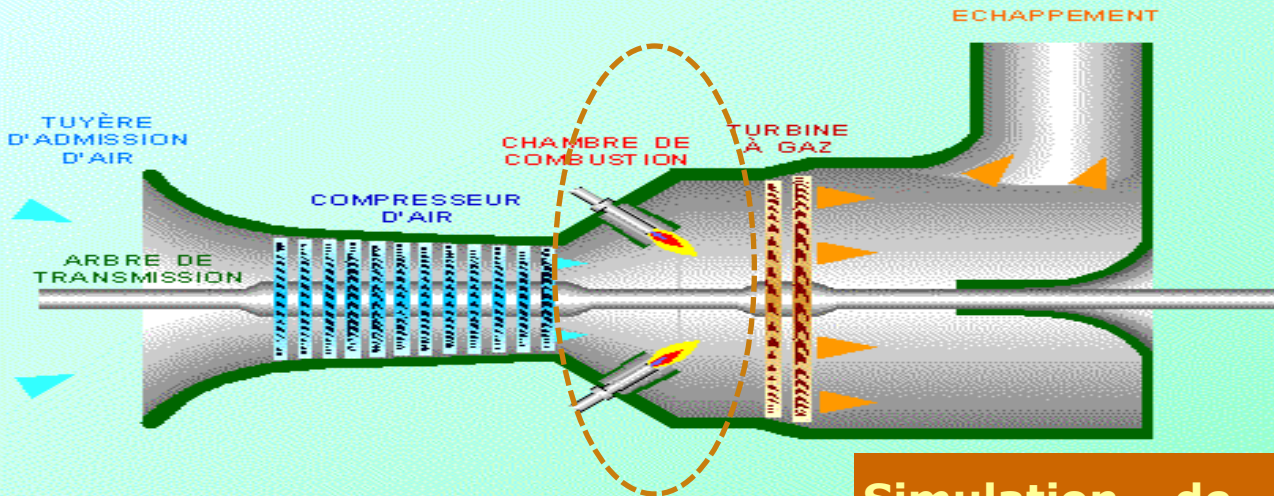
- Possibilité d'appréhender la cinétique de combustion et de dégradation d'un composé chimique spécifique.



Introduction

Modélisation de la chambre de combustion

PRINCIPE D'UNE TURBINE À GAZ



Chambre de Combustion

- Zone primaire : siège de la combustion
- Zone secondaire : dilution des gaz brûlés avec l'air du compresseur

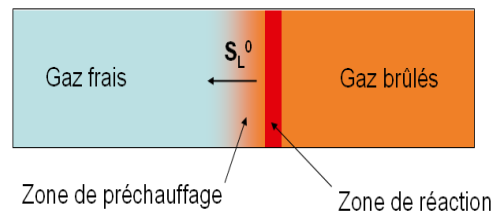
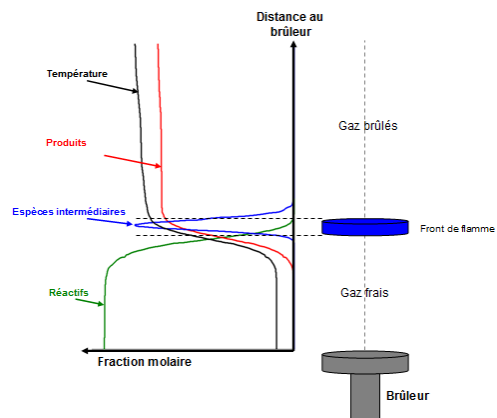
Simulation de flammes dans des conditions se rapprochant le plus des conditions de fonctionnement d'une turbine à gaz :

- Flamme laminaire 1D prémélangée de méthane-air
- Combustion isobare (1/4/8 bars)
- Préchauffage des gaz (600K)

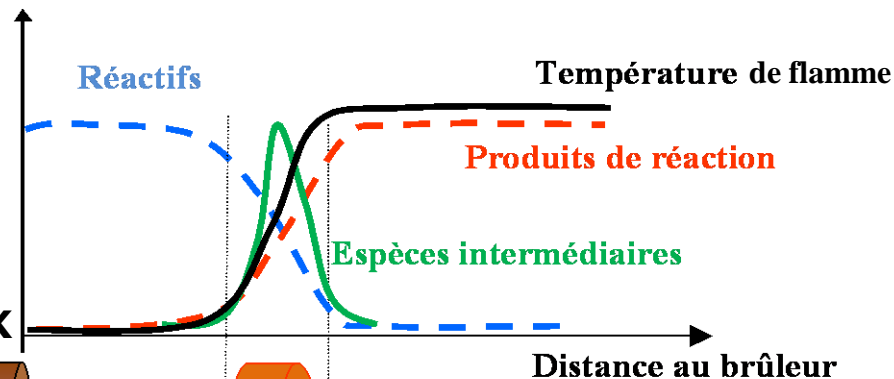


Introduction

Simulation de la structure de flammes plates laminaires prémélangées 1D



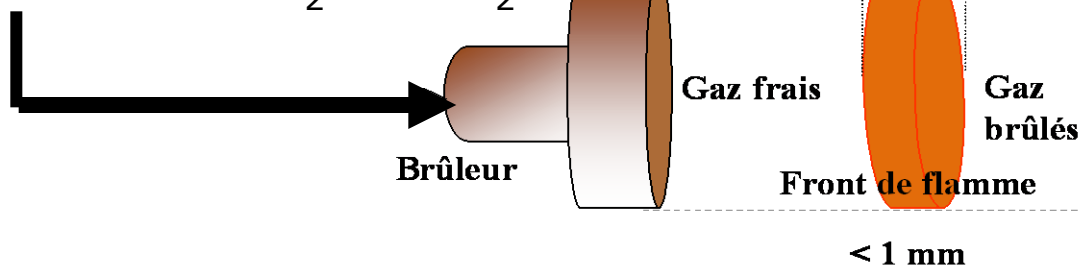
Concentration des espèces



Prémélange gazeux

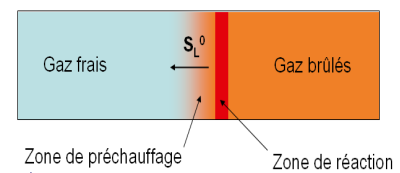
Combustible : CH_4

Comburant : air 21% O_2 - 79% N_2





Modélisation



PREMIX de CHEMKIN-II

- ❖ **Deux configurations :**
 - ✓ flammes libres
 - i.e. adiabatiques ($Q=0$)

- Pas de perte de chaleur au brûleur
- Nécessaire pour le calcul des S_L
- Température adiabatique = T_{\max} (thermo)

- ✓ stabilisées sur brûleurs

i.e. avec pertes de chaleur au brûleur

Prédiction :

- ✓ des profils de température
- ✓ des profils des espèces
- ✓ de la vitesse et la température de flamme

- ❖ **Mécanisme réactionnel** (données de cinétique + données de transport) :

GRI 3.0 (Gas Research Institute)

Nombre d'espèces : 53

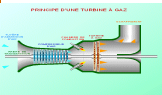
Nombre de réactions élémentaires : 325



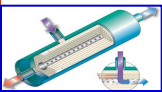
Modélisation

Objectif des simulations

- Obtenir une base de données générale regroupant différentes conditions de combustion permettant de choisir les conditions initiales optimales satisfaisant :



- Les critères de fonctionnement de la turbine à gaz



- Les critères liés au procédé de capture



- Les critères d'émission de polluants



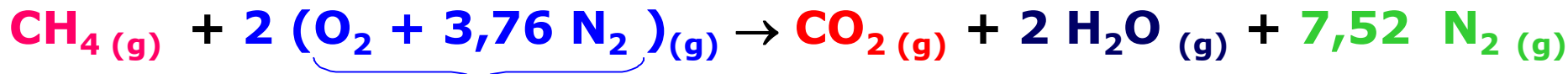
Modélisation

Conditions opératoires

Richesses :

de $\phi=0,7$ (mélanges pauvres)

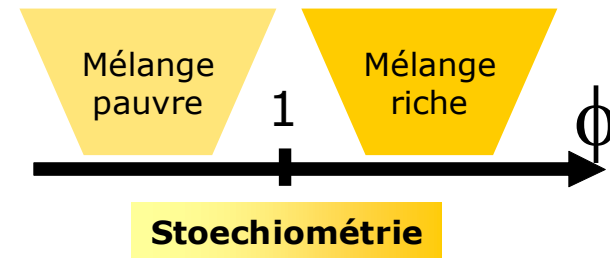
à $\phi=1,1$ (mélanges légèrement riches)



air = 21% O₂, 79% N₂

Rapport de dilution = N₂/O₂ = 3,76

$$\text{Richesse : } \phi = \frac{\left(\frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{mélange}}}{\left(\frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{stoéchiométrie}}} \Rightarrow \phi = 2 \frac{\text{CH}_4}{\text{O}_2}$$





Modélisation

$$\phi = 0,7 \text{ à } 1,1$$

Conditions opératoires

- Trois pressions : 1 / 4 / 8 bars
- Mélanges gazeux prémélangés et préchauffés à 600 K



Modélisation

$\phi = 0,7$ à $1,1$

$P = 1,4$ et 8 bars

$T_0 = 600\text{K}$

Conditions opératoires

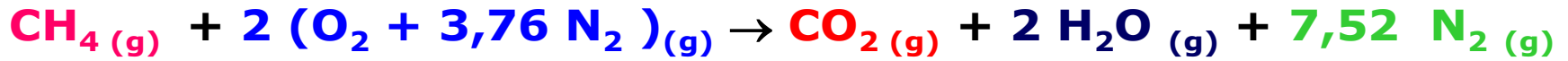
- Composition des gaz :
 - Condition n°1 : Combustion méthane-air avec enrichissement en oxygène : de 21% à 100 % (100%=oxycombustion) de O_2



Modélisation

Conditions opératoires

$\phi = 0,7 \text{ à } 1,1$
 $P = 1,4 \text{ et } 8 \text{ bars}$
 $T_0 = 600\text{K}$



air = 21% O₂, 79% N₂
 Rapport de dilution = N₂/O₂ = 3,76

CH ₄	+ 21% O ₂ +	79% N ₂	N ₂ /O ₂ = 3,76
...			
CH ₄	+ 30% O ₂ +	70% N ₂	N ₂ /O ₂ = 2,33
...			
CH ₄	+ 100% O ₂ +	0% N ₂	N ₂ /O ₂ = 0

Combustion méthane – air

**ENRICHISSEMENT
EN O₂**

Oxycombustion



Modélisation

$\phi = 0,7$ à $1,1$
 $P = 1,4$ et 8 bars
 $T_0 = 600K$

Conditions opératoires

- **Composition des gaz :**
 - Condition n°1 : Combustion méthane-air avec enrichissement en oxygène : de 21% à 100 % (100%=oxycombustion) de O_2
 - Condition n°2 : Combustion méthane-air avec enrichissement en oxygène et dilution au CO_2 : de 21 % à 100 % de O_2 et 20 à 60 % de CO_2 en entrée



Modélisation

Conditions opératoires

$\phi = 0,7 \text{ à } 1,1$
 $P = 1,4 \text{ et } 8 \text{ bars}$
 $T_0 = 600\text{K}$

CH₄ + 21% O₂ + 79% N₂

...

CH₄ + 30% O₂ + 70% N₂

...

CH₄ + 100% O₂ + 0% N₂

$N_2/O_2 = 3,76$

$N_2/O_2 = 2,33$

$N_2/O_2 = 0$

Combustion méthane – air

**ENRICHISSEMENT
EN O₂**

Oxycombustion



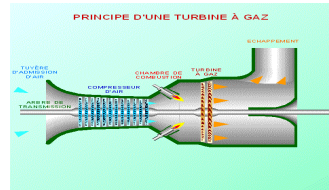
CO₂

- 10 %
- 20 %
- 30 %
- 40 %
- 50 %
- 60 %

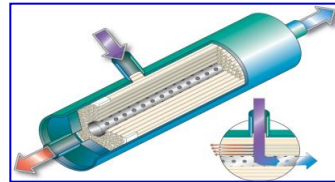


Cahier des charges

- Les critères liés au fonctionnement de la turbine à gaz



- Les critères liés au procédé de capture



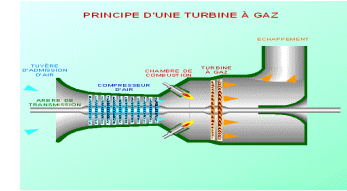
- Les critères liés à l'émission des polluants





Cahier des charges

Critères liés au fonctionnement de la turbine à gaz

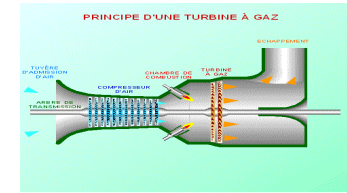


- Vitesse de flamme > 10 cm/s
=> Stabilité de la flamme
- Température (après refroidissement)
 $< 1000^{\circ}\text{C}$ (résistance des matériaux)

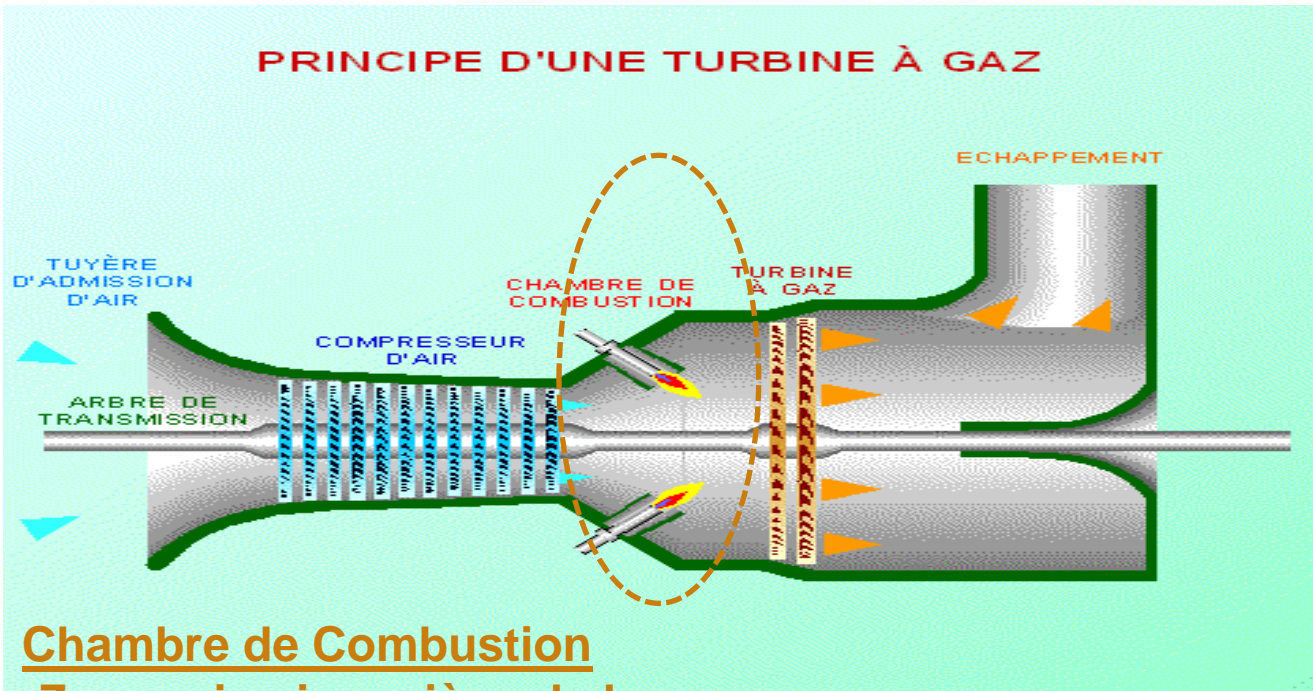


Cahier des charges

Critères liés au fonctionnement de la turbine à gaz



- Température (après refroidissement)
< 1000°C (résistance des matériaux)



Chambre de Combustion

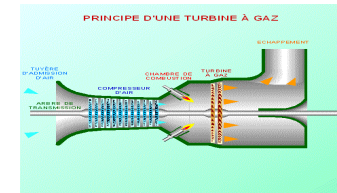
-Zone primaire : siège de la combustion

-Zone secondaire : dilution des gaz brûlés avec l'air du compresseur



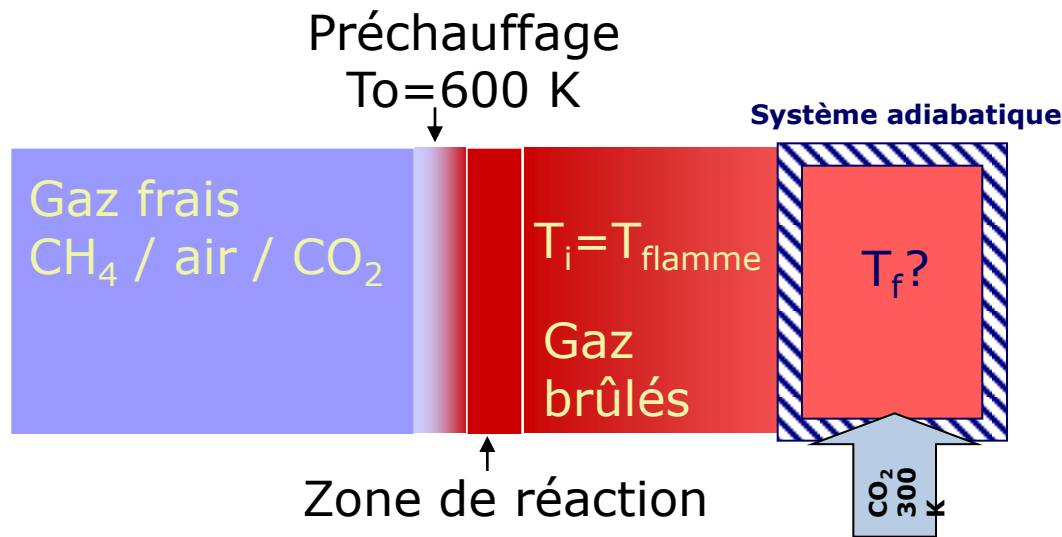
Cahier des charges

Critères liés au fonctionnement de la turbine à gaz



=> *Simulation de la dilution et du refroidissement des gaz brûlés avec du CO₂ à 300 K*

=> Calcul de la température finale pour un mélange **adiabatique**

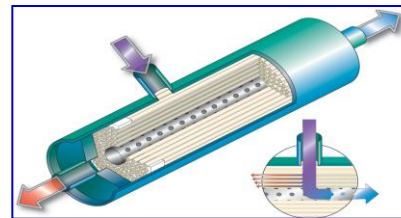


$$\sum_i Q_i = 0$$

$$Q_i = n_i \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$$



Cahier des charges



Critères liés au procédé de capture

Une pression partielle en CO₂ de 30 % est nécessaire :

$$X_{\text{CO}_2} > 30\% \text{ à } 1 \text{ bar}$$

$$X_{\text{CO}_2} > 7,5\% \text{ à } 4 \text{ bars}$$

$$X_{\text{CO}_2} > 3,75\% \text{ à } 8 \text{ bars}$$



Cahier des charges

Critères liés à l'émission des polluants

□ Polluants : NOx, CO, imbrûlés

□ Critère NOx :

- <10 ppm @ 15%O₂ (fumées humides) – critère turbines

$$X(NOx), ppm @ 15\%O_2 = X_{GB\text{-calculé}}^{NO+NO_2} (ppm) \times \frac{0,21-0,15}{0,21 - X_{O_2\text{finale}}}$$

$$X(NOx), ppm @ 15\%O_2 = X_{GB\text{-calculé}}^{NO+NO_2} (ppm) \times \frac{X_{O_2\text{initiale}} - 0,15}{X_{O_2\text{initiale}} - X_{O_2\text{finale}}}$$

- EINOx=6 (2005) EINOx=3 (2020) (ADEME)

$$EINOx = \frac{X_{NO}^{GB} \times M_{NO} (g) + X_{NO_2}^{GB} \times M_{NO_2} (g)}{(X_{CH_4}^{GF} - X_{CH_4}^{GB}) \times M_{CH_4} (kg)}$$

en g/kg de fuel consommé

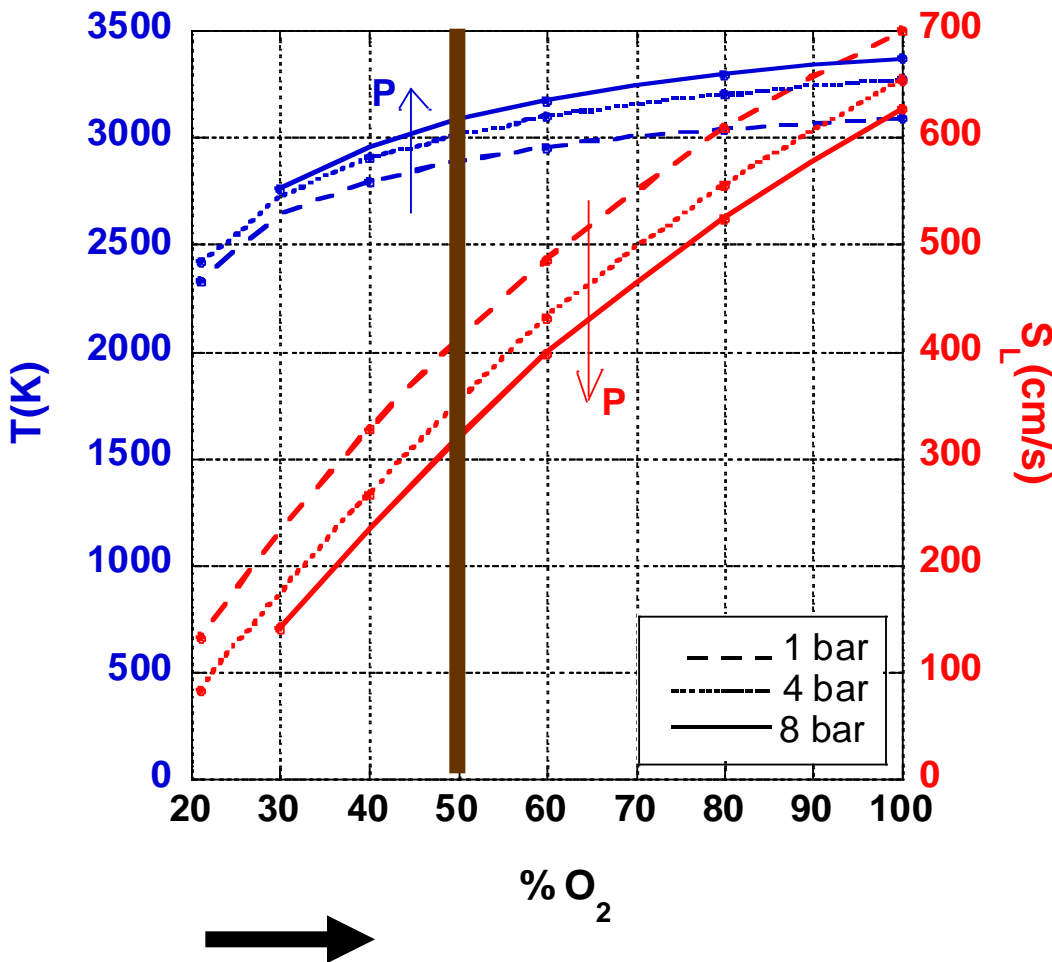


Principaux résultats

1) Influence du taux d'enrichissement en O_2 de l'air sur la température adiabatique de flamme $T(K)$ et la vitesse de flamme S_L (cm/s)

Enrichissement en O_2 de l'air (condition n°1)

$\phi=1,1$



\propto Quand $O_2 \nearrow$
 $T(K)$ et $S_L \nearrow \quad \nabla P$

\propto Pour le même pourcentage de O_2 :

- $T(K) \nearrow$ quand $P \nearrow$
- $S_L \searrow$ quand $P \nearrow$

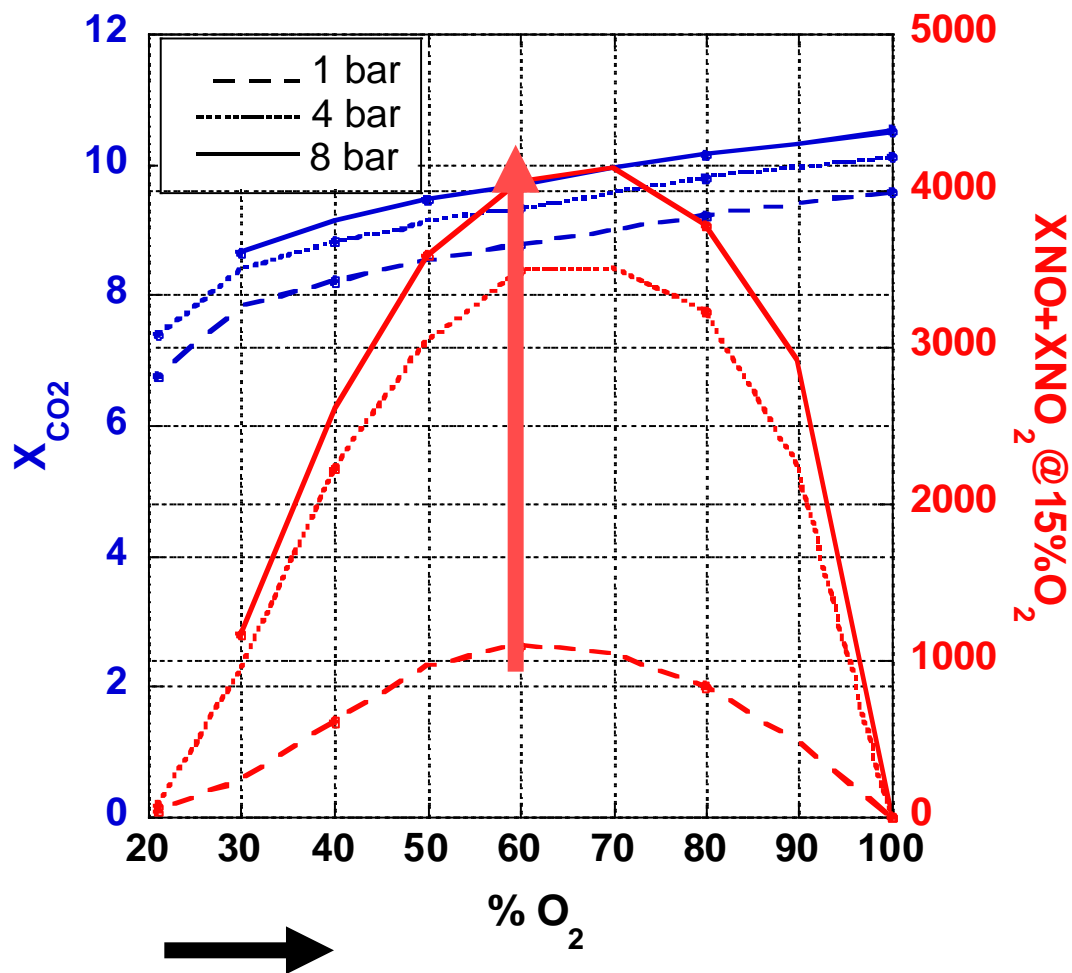


Principaux résultats

1) Influence du taux d'enrichissement en O_2 de l'air sur le taux de CO_2 dans les gaz brûlés et les émissions de NO_x

Enrichissement en O_2 de l'air (condition n°1)

$\phi=1,1$



▣ Quand $O_2 \nearrow$, $CO_2 \nearrow$

▣ Profil en forme de cloche de la courbe des NO_x (maximum pour 60-70% O_2)

▣ \nearrow des émissions de NO_x avec la pression probablement due à l' \nearrow de $T(K)$



Principaux résultats

1) Influence du taux d'enrichissement en O_2 de l'air : bilan

-Mêmes tendances observées pour les autres richesses

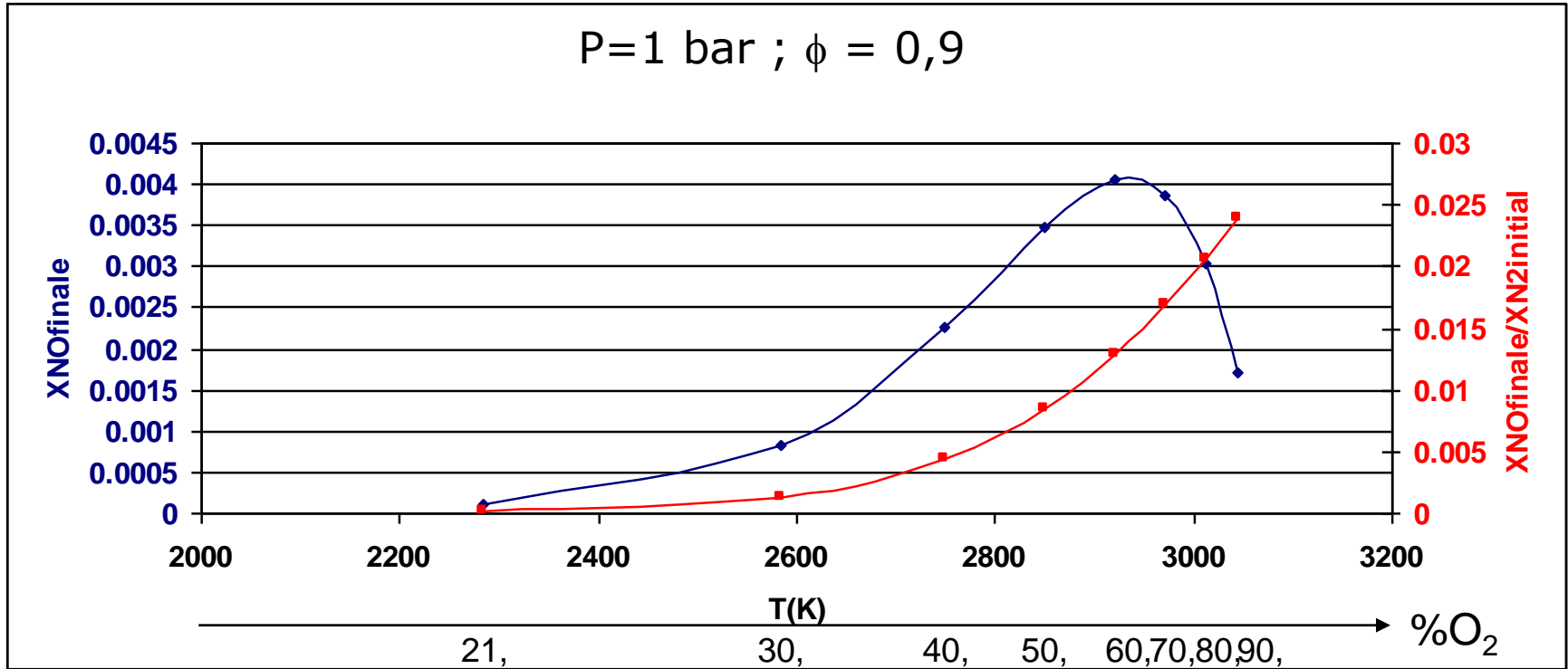
- NOx

- ✘ **Explication du profil en cloche de NOx**
- ✘ **Contribution des voies de formation au NO**



Principaux résultats

1) Influence du taux d'enrichissement en O_2 de l'air : explication des profils en cloche des NO_x



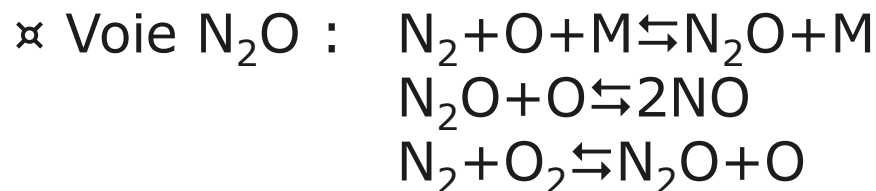
	%O ₂								
	21	30	40	50	60	70	80	90	100
CH ₄	9%	12%	15%	18%	21%	24%	26%	29%	31%
CO ₂	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
O ₂	19%	26%	34%	41%	47%	53%	59%	64%	69%
N ₂	72%	62%	51%	41%	32%	23%	15%	7%	0%



Principaux résultats

1) Influence du taux d'enrichissement en O₂ de l'air : contribution des différentes voies de formation des NO_x

Voies de formation possibles du NO :



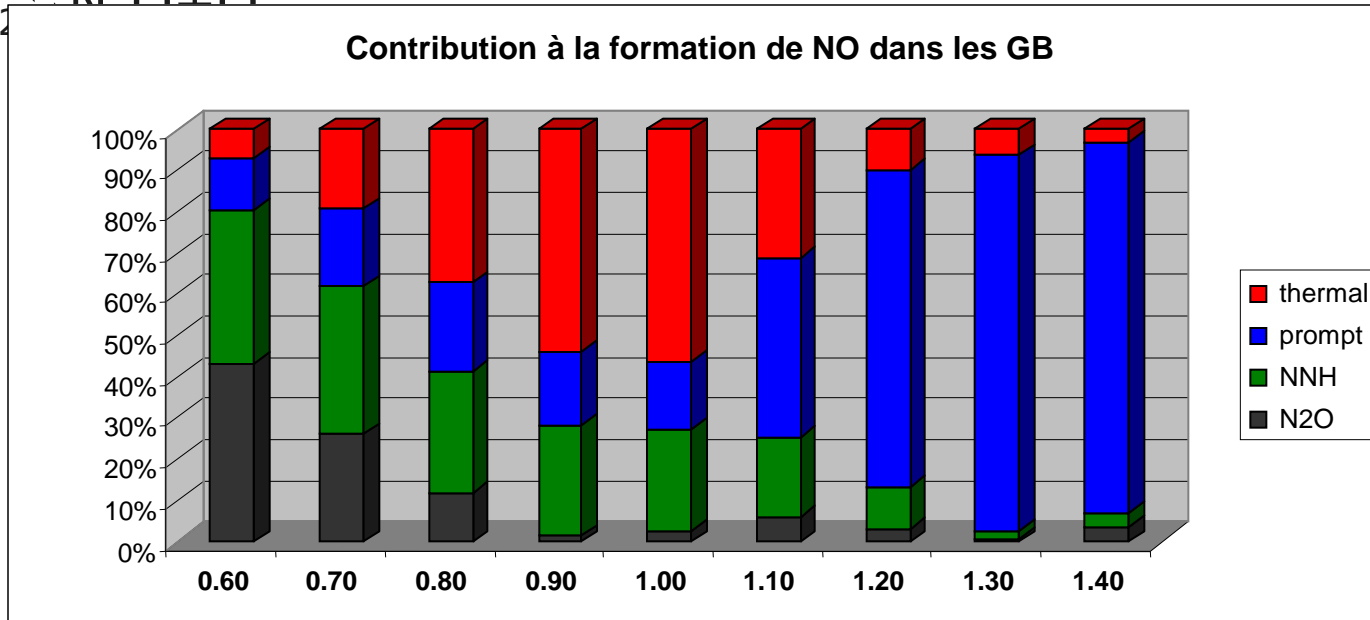


Principaux résultats

1) Influence du taux d'enrichissement en O₂ de l'air : contribution des différentes voies de formation des NO_x

Contribution à la formation de NO : flamme CH₄-air à 1bar (T₀=300K)

- ⌘ Voie thermique (Zeldovich) : $O + N_2 \rightleftharpoons NO + N$
- ⌘ Voie précoce (Fenimore) : $CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N_2$
- ⌘ Voie NNH : $H + N_2 \rightleftharpoons NNH$
- ⌘ Voie N₂O : $N_2 + O \rightleftharpoons N_2O$ et $N_2 + O_2 \rightleftharpoons N_2O + O$



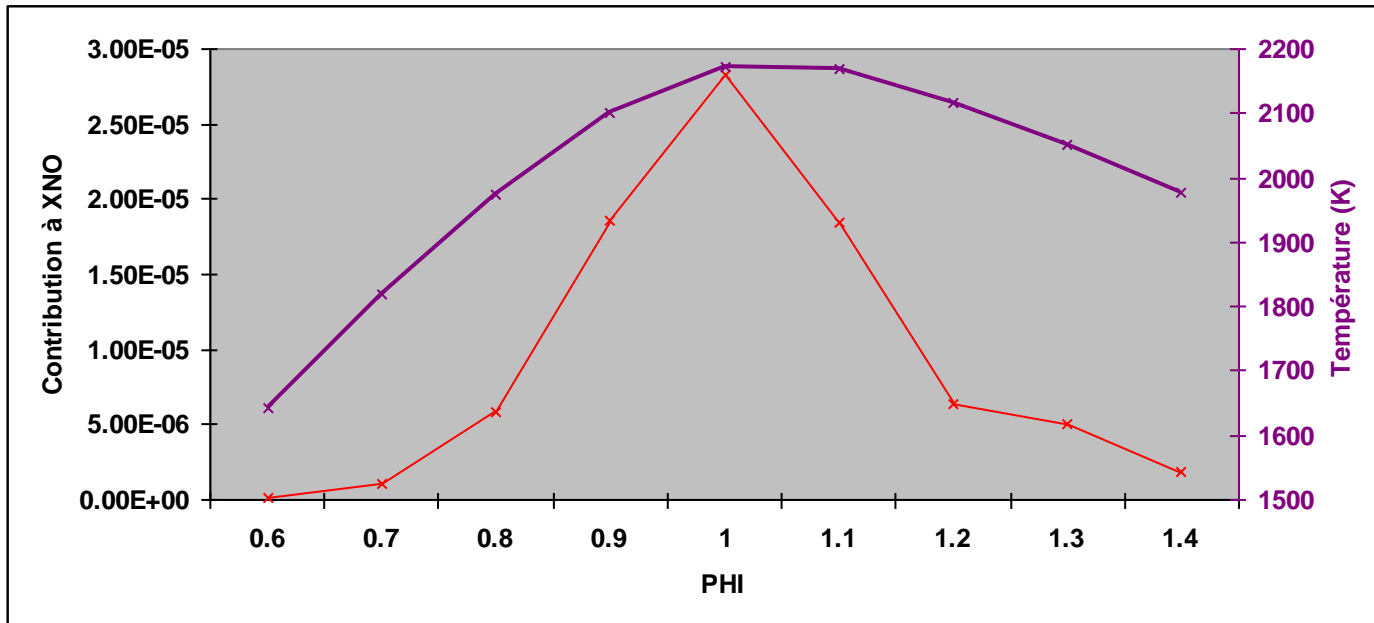


Principaux résultats

1) Influence du taux d'enrichissement en O₂ de l'air : contribution des différentes voies de formation des NO_x

Contribution à la formation de NO dans GRI3.0

- ✘ Voie thermique (Zeldovich) : $O + N_2 \rightleftharpoons NO + N$
- ✘ Voie prompt (NO-précoce) : $CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N_2$
- ✘ Voie NNH : $H + N_2 \rightleftharpoons NNH$
- ✘ Voie N₂O : $N_2 + O \rightleftharpoons N_2O$ et $N_2 + O_2 \rightleftharpoons N_2O + O$



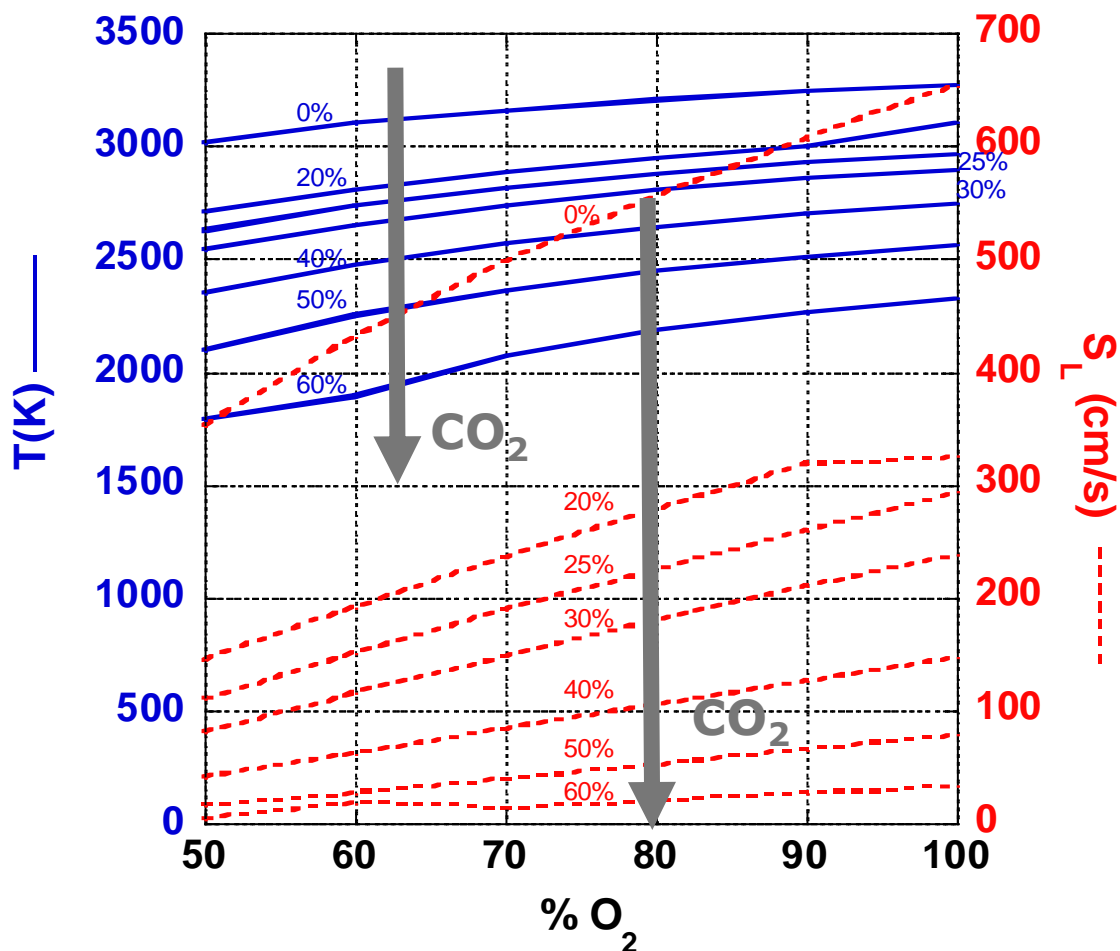


Principaux résultats

2) Influence du taux de dilution au CO_2 du mélange total sur la température adiabatique de flamme $T(\text{K})$ et la vitesse de flamme S_L (cm/s)

Enrichissement de l'air en O_2 et dilution au CO_2 (condition n°2) $\phi=1,1$

P = 4 bar



$\propto \downarrow T(\text{K})$ et $\downarrow S_L$
quand la dilution au $\text{CO}_2 \nearrow$

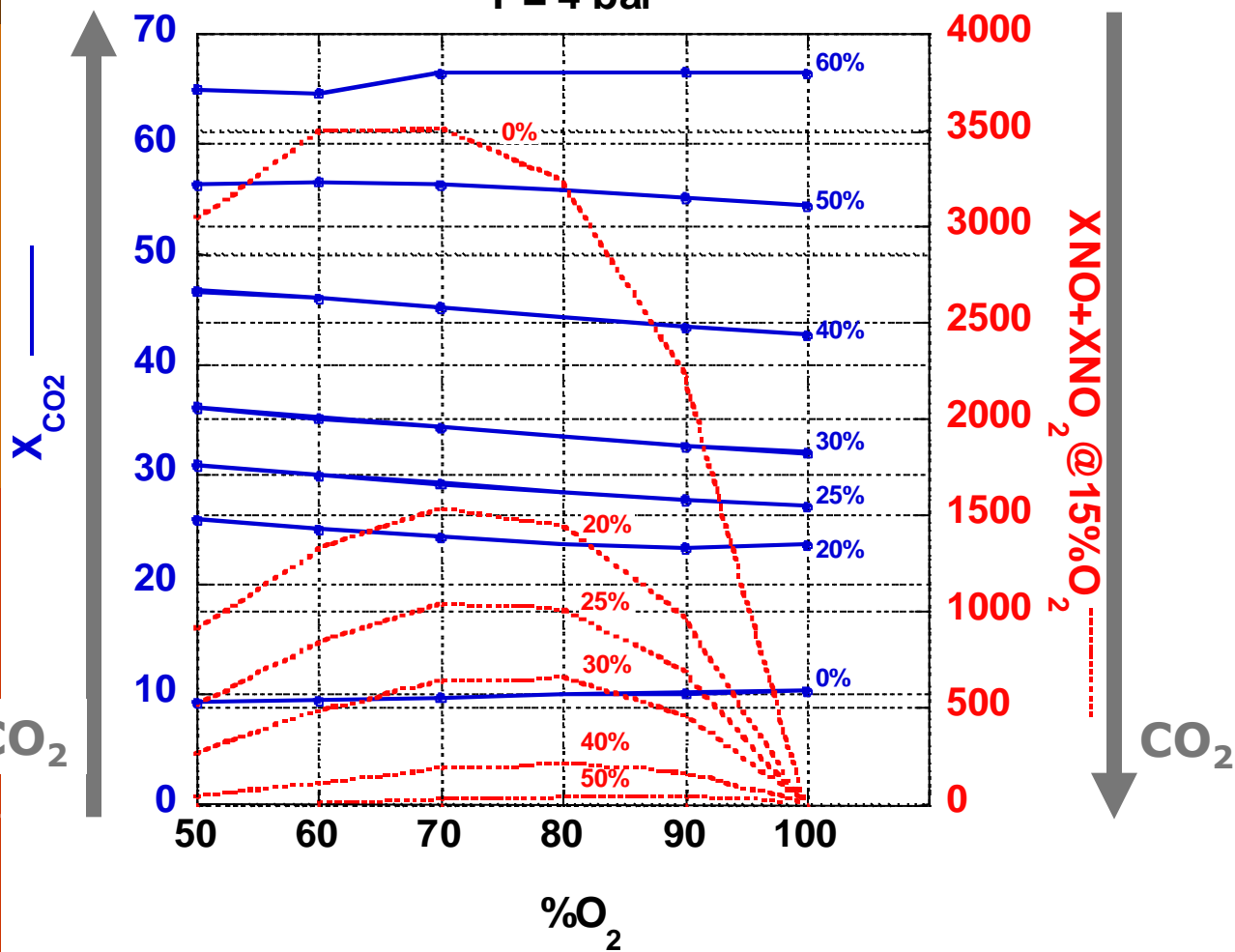


Principaux résultats

2) Influence du taux de dilution au CO_2 du mélange total sur le taux de CO_2 dans les gaz brûlés et les émissions de NO_x

Enrichissement de l'air en O_2 et dilution au CO_2 (condition n°2) $\phi=1,1$

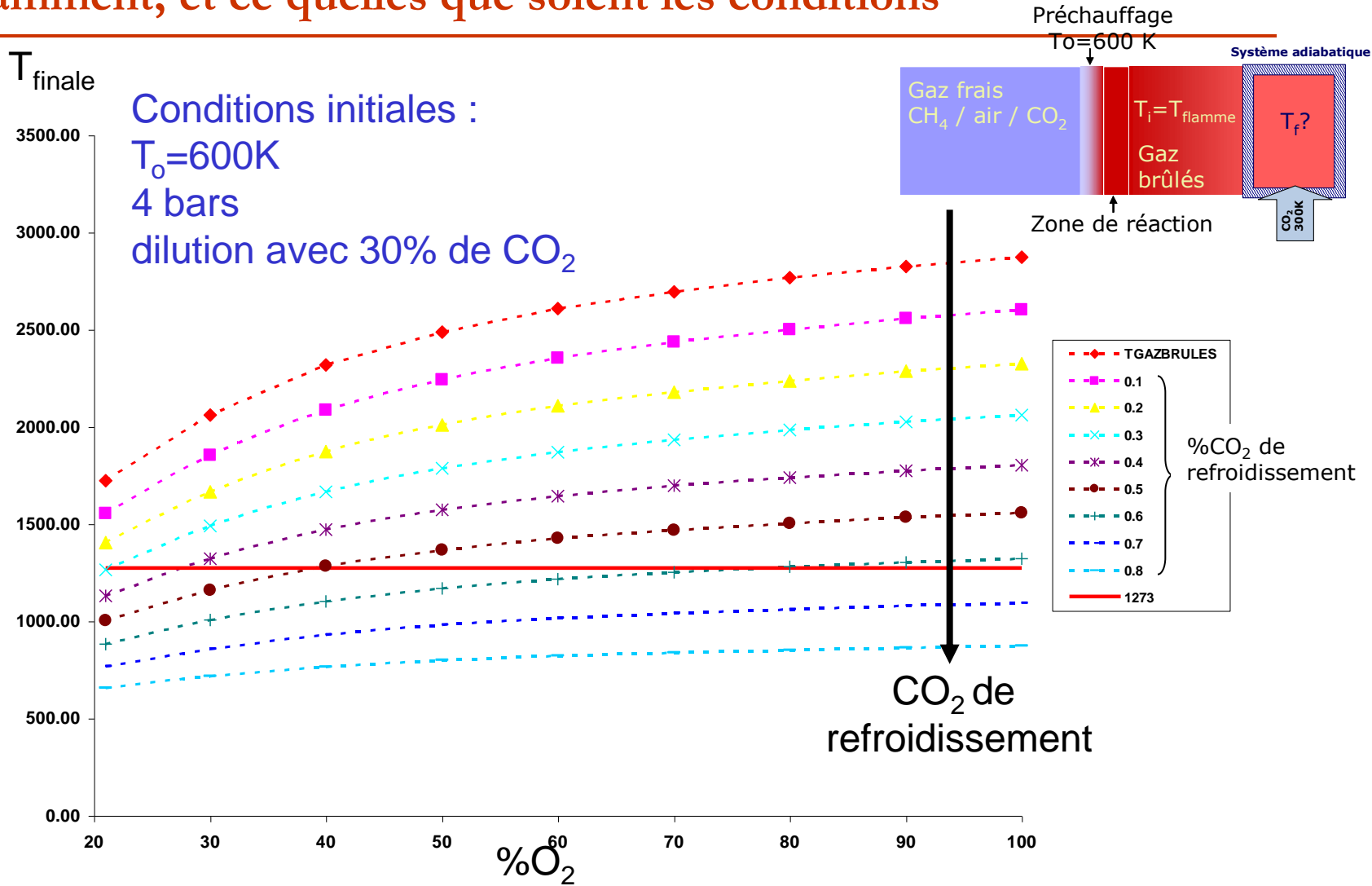
P = 4 bar



↗ CO_2 final et ↘ NO_x
quand la dilution au CO_2
↗

Principaux résultats

3) Refroidissement : il faut au moins 60% de CO₂ froid pour refroidir suffisamment, et ce quelles que soient les conditions



Principaux résultats

3) Refroidissement : efficacité comparée de l'air et du CO₂ pour le refroidissement

□ Calcul de la température finale pour un mélange **adiabatique**

□ $C_p(O_2) = 37,8 \text{ J/mol/K}$

□ $C_p(N_2) = 34 \text{ J/mol/K}$

$\Rightarrow C_p(\text{air}) \approx 35 \text{ J/mol/K}$

CH ₄ -AIR 1 BAR	2328 K	10%	20%	30%	40%	50%
Refroidissement air	-	2161	2020	1896	1785	1685
Refroidissement CO ₂ 300 K	-	2055	1813	1592	1389	1202
CH ₄ -AIR 1 BAR	60%	70%	80%	90%	95%	
Refroidissement air	1595	1514	1440	1372	1340	
Refroidissement CO ₂ 300 K	1030					

$C_p(CO_2) = 60 \text{ J/mol/K}$



Principaux résultats

4) Bilan des calculs : exemple de la richesse 0,9

Conditions satisfaisant l'ensemble des critères du cahier des charges :

- $S_L > 10$ cm/s
- $NO_x < 10$ ppm
- $P_{CO_2} > 0,30$ bar

	1 bar	4 bars	8 bars
0% CO ₂	∅	100% O ₂	100% O ₂
10% CO ₂	∅	21% O ₂ 100% O ₂	100% O ₂
20% CO ₂	∅	21% O ₂ 100% O ₂	21% O ₂ 100% O ₂
30% CO ₂	21% O ₂ 30% O ₂ 100% O ₂	30% O ₂ 100% O ₂	30% O ₂ 100% O ₂
40% CO ₂	30% O ₂ 40% O ₂ 50% O ₂ 100% O ₂	40% O ₂ 100% O ₂	100% O ₂
50% CO ₂	40 à 70 et 100%O ₂	50 à 100% O ₂	50 à 100% O ₂
60% CO ₂	50% à 100%O ₂	60 à 100% O ₂	70à 80 et 100%O ₂



Principaux résultats

4) Bilan des calculs : exemple de la richesse 0,9

Conditions satisfaisant l'ensemble des critères du cahier des charges :

- $S_L > 10$ cm/s
- $NO_x < 10$ ppm
- $P_{CO_2} > 0,30$ bar



Sans dilution au CO_2 : pas assez de CO_2 dans les gaz brûlés => incompatibilité avec le procédé de capture

Plus la dilution au CO_2 augmente, plus le nombre de conditions ad hoc augmente

	1 bar	4 bars	8 bars
0% CO_2	∅	100% O_2	100% O_2
10% CO_2	∅	21% O_2 100% O_2	100% O_2
20% CO_2	∅	21% O_2 100% O_2	21% O_2 100% O_2
30% CO_2	21% O_2 30% O_2 100% O_2	30% O_2 100% O_2	30% O_2 100% O_2
40% CO_2	30% O_2 40% O_2 50% O_2 100% O_2	40% O_2 100% O_2	100% O_2
50% CO_2	40 à 70 et 100% O_2	50 à 100% O_2	50 à 100% O_2
60% CO_2	50% à 100% O_2	60 à 100% O_2	70 à 80 et 100% O_2



Bilan des calculs



□ Au total :

**9 (conditions d'enrichissement) x 7 (dilCO₂)
x 3 (pression) = 189 x 5 (richesses)
= 945 calculs réalisés**

- Exemple du cas de la richesse 0,9 : seulement 57 conditions ad hoc / 189
- Rapports identiques pour les autres conditions de richesses (phi=0,7 à phi=1,1)



Perspectives

-Validation des résultats



✕ ICARE :

vitesse de flammes expérimentales
mesures de NO dans des flammes enrichies en O₂



✕ CORIA :

étude expérimentale sur une turbine modèle



✕ LCD :

étude expérimentale dans une flamme à contre-courants

-Analyse mécanistique

- ✕ confrontation à d'autres mécanismes réactionnels
- ✕ compréhension des mécanismes de formation des NOx
- ✕ compréhension du rôle du CO₂

-Mise à jour du tableau des conditions

- ✕ prise en compte du critère CO