

# Journées Promotion Procédés Produits

## Approches de modélisation à différentes échelles : de leur développement à leurs applications



# Modélisation en cinétique chimique: apports à l'opérabilité des turbines à gaz

Permet de prédire la réactivité des réactions thermiques en phase gazeuse

## Cas de la combustion

Propriétés globales associées  
à la combustion du combustible :



Délais d'auto-inflammation  
Vitesses de flamme  
Températures d'auto-inflammation  
Limites d'inflammabilité  
Vitesse de réaction

Informations détaillées  
sur le mécanisme réactionnel



Nature et quantités de polluants  
Vitesse de formation/consommation  
Voies réactionnelles impliquées  
Processus réactionnels déterminants



## Réactions thermiques en phase gazeuse

Mécanismes radicalaires en chaîne

Réactions élémentaires (échelle moléculaire)

Extrapolables (P,T, [ ],...)

≠  
mécanismes globaux ou semi-empiriques

Pas d'intermédiaire réactionnel

Lois de vitesse connues

**Amorçages**  
 $C_2H_6 \rightarrow 2 \cdot CH_3$

**Transferts**  
 $C_2H_6 + \cdot CH_3 \rightarrow \cdot C_2H_5 + CH_4$

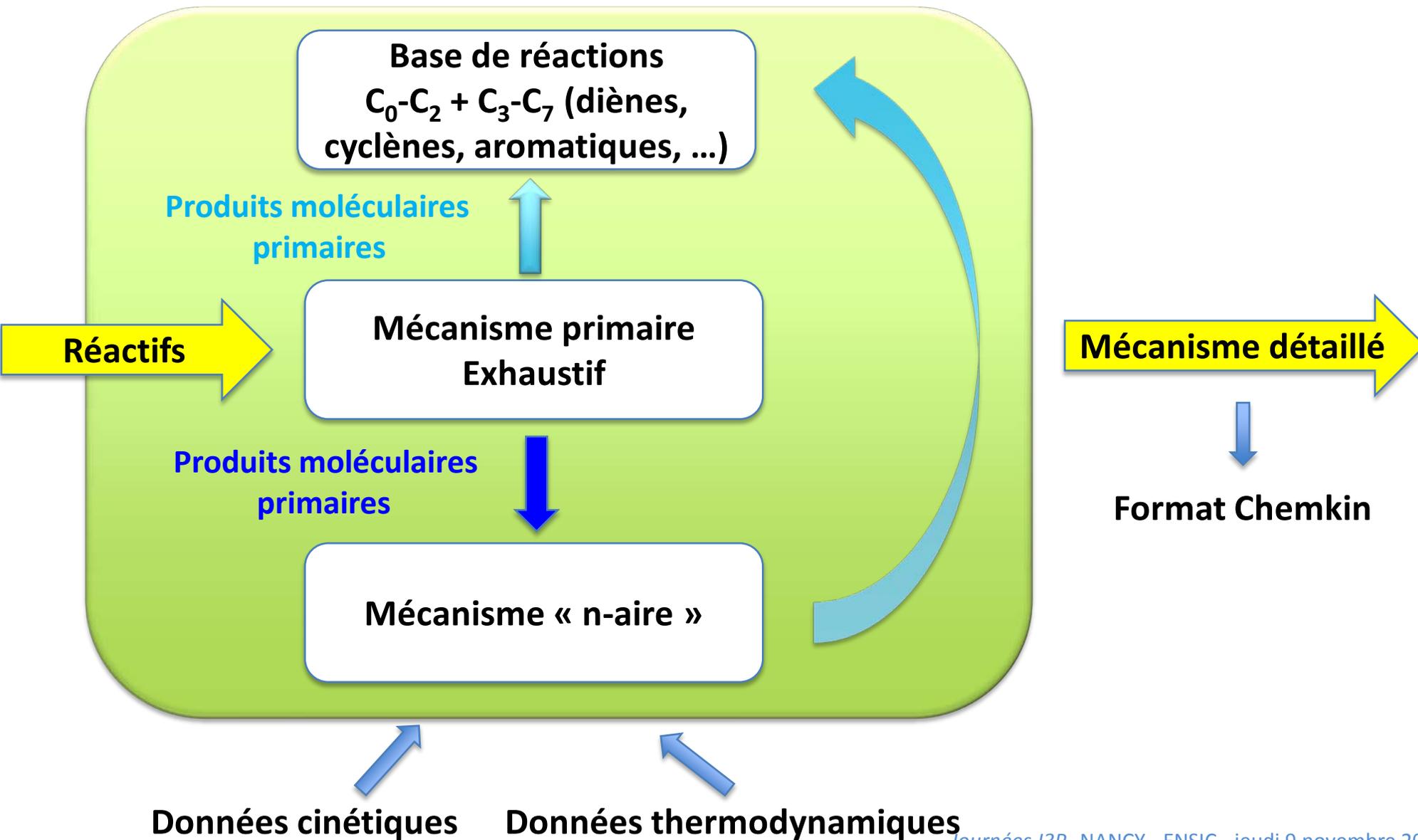
**Propagations**  
 $C_2H_6 + H\cdot \rightarrow \cdot C_2H_5 + H_2$   
 $\cdot C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H\cdot$

**Branchements**  
 $H\cdot + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O\cdot$

**Terminaisons**  
 $\cdot CH_3 + H\cdot \rightarrow CH_4$

# Génération automatique : logiciel EXGAS

4



Pour chaque processus élémentaire, il est nécessaire de connaître :

Données cinétiques

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$



Données expérimentales (rares)

Calculs de chimie quantique (*ab initio*)

+

Théories cinétiques  
(TST, VTST, RRKM/ME,...)

+

Thermodynamique statistique  
(fonctions de partition)



Corrélations structure-réactivité  
Logiciel KINGAS

Données thermodynamiques des espèces

$$\Delta_f H_{298K}^0, S_{298K}^0, C_P(T)$$



Données expérimentales

Calculs de chimie quantique (*ab initio*)

+

Thermodynamique statistique  
(fonctions de partition)



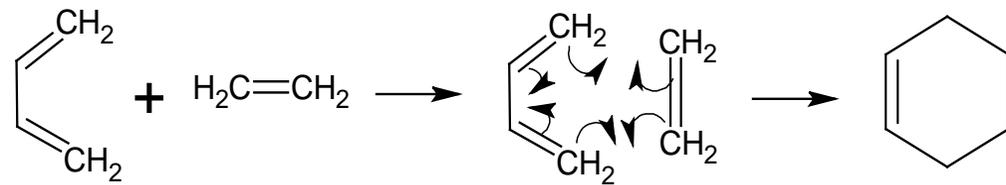
Méthodes d'additivité de groupes (Benson)  
Logiciel THERGAS

Gaz de process  
(butane , butènes + dioléfines < 1%)

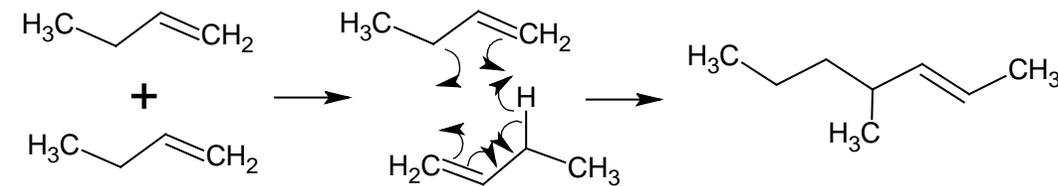
Voie moléculaire

Voie radicalaire

### Diels Alder



### Réactions Ene



### Amorçages bimoléculaires



### Métathèses



### Additions



### Terminaisons



Espèces « déposables » : C<sub>7</sub> – C<sub>20</sub>

## Simulations

### Mélange utilisé (%vol)

N-butane	27.1
Propene	0.019
1-butene	45.2
2-butene	26.9
Iso-butene	0.059
<b>Allene (propadiene)</b>	<b>0 - 0.1%</b>
<b>1,3-butadiene</b>	<b>0 - 1%</b>

$135 < T^{\circ} \text{ (C)} < 250^{\circ} \text{ C}$

$P = 20 \text{ bars}$

Temps d'accumulation : 5000 s (1h23')

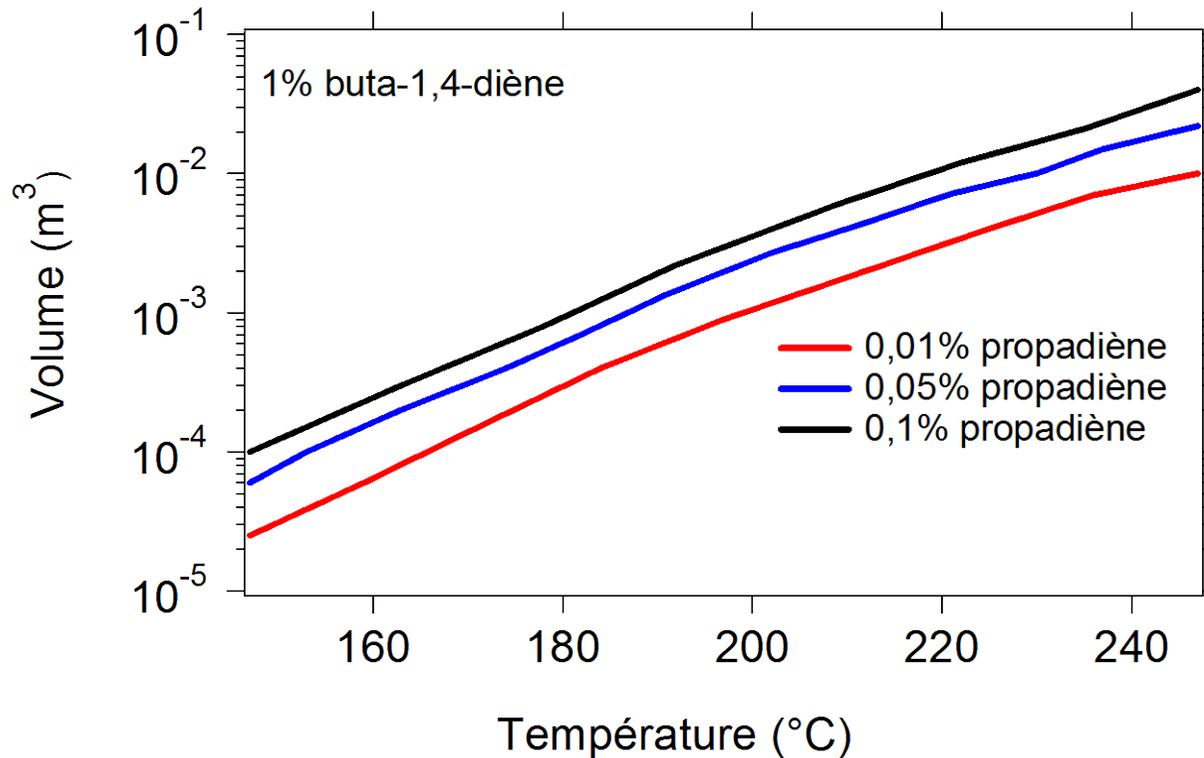
Réacteur à écoulement piston

$L=50\text{m}$ ,  $\varnothing=0.15\text{m}$ , temps de séjour = 10s

➔ Chemkin II

Mécanisme : 327 espèces

2260 réactions



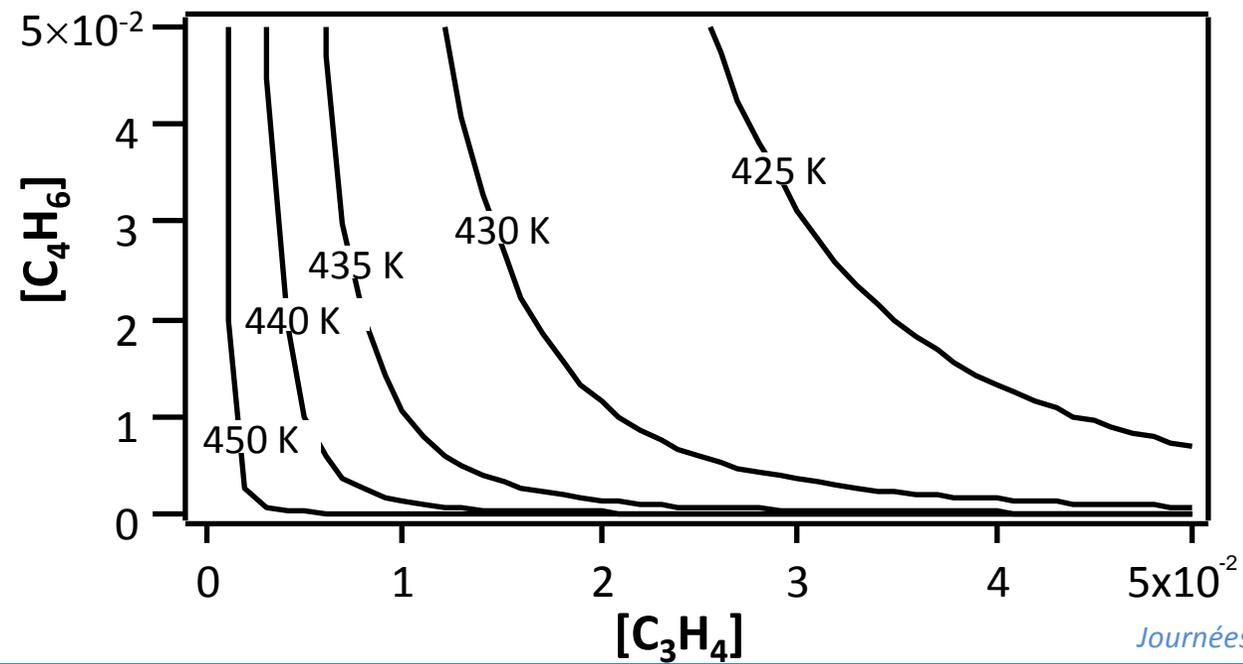
- Effet important de la température sur le processus de polymérisation
- Les diènes augmentent très fortement les quantités de gommages
- Effet modéré des mono-oléfines

## Loi de vitesse et diagramme de « polymérisation »

- Vitesse de dépôt massique en fonction de la quantité de dioléfines entre 410 et 520 K et pour des concentrations constantes en alcanes et en oléfines

$$\dot{m} = 8 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right) \times C_3H_4^{0.5} \times C_4H_6^{0.17} \text{ g/h}$$

Isotherme de formation de 1 g/h de produits condensés → C<sub>7+</sub>



## Modèle de combustion H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

- Etude en conditions pauvres à ultra-pauvres, T<sub>entrée</sub> des gaz élevée, pressions de 15 à 25 atm
- Nombreux mécanismes détaillés proposés dans la littérature

### Mécanisme de Konnov <sup>(1)</sup>

- Contient les réactions de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2+</sub> + oxydes d'azotes NO<sub>x</sub>
- Prend en compte les effets de la pression sur les constantes de vitesse
- Validé sur H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et oxygénés (délais d'auto-inflammation, distribution des produits, vitesse de flamme)



Délais d'auto-inflammation en réacteur fermé homogène adiabatique



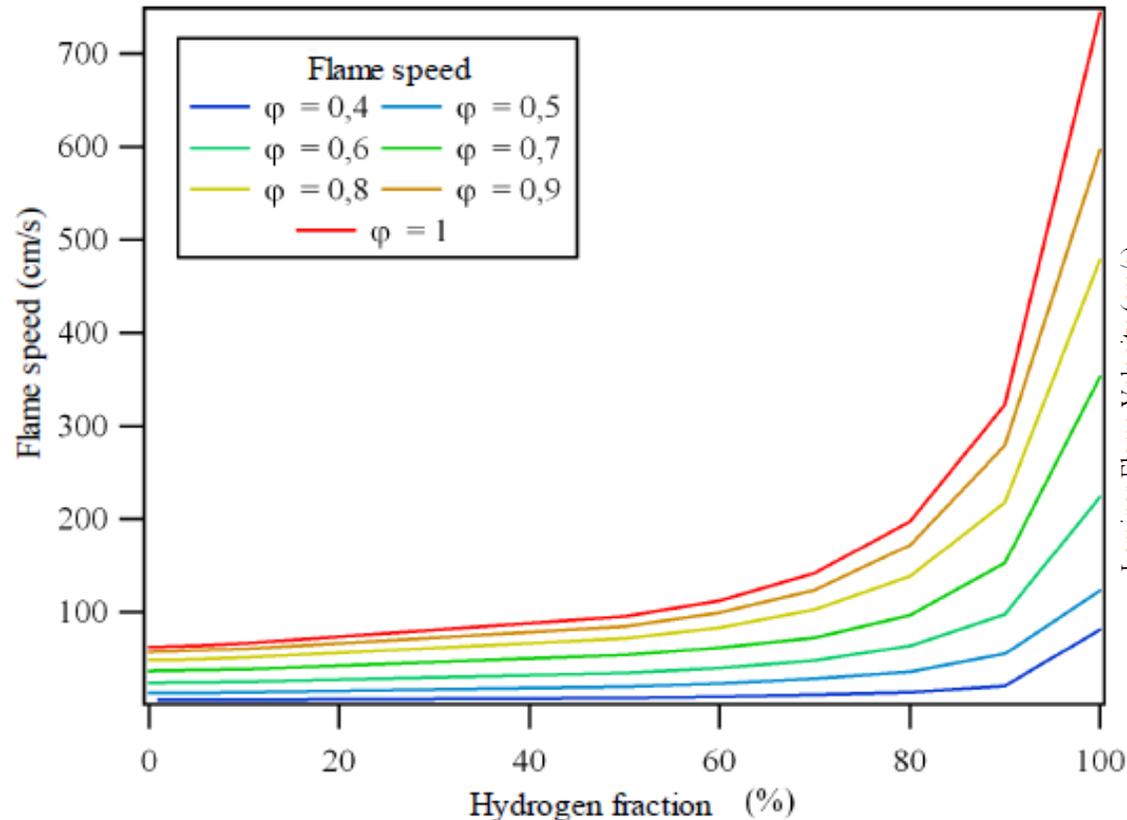
Vitesses de flamme laminaires pré-mélangées  
Réacteur à écoulement piston avec diffusion axiale

Module SENKIN ← Logiciel CHEMKIN II → Module PREMIX

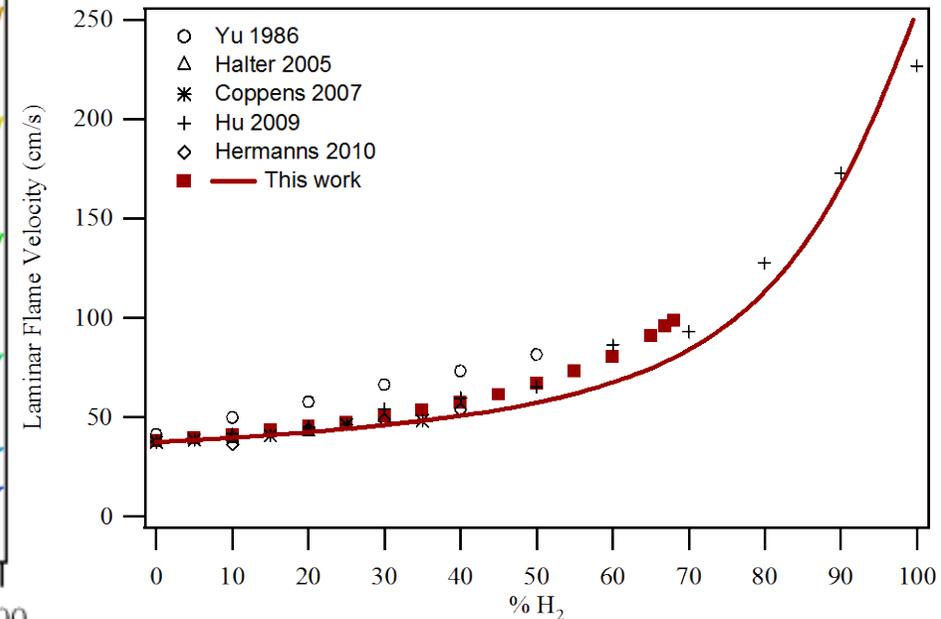
(1) Konnov, A.A, Barnes F.J., Bromly J.H., Zhu J.N., Zhang D.K., Combust. Flame, 141, 191- 199, 2005.

## Effet de l'ajout de H<sub>2</sub> sur la vitesse de flamme

P= 16 atm, T<sub>e</sub> = 673 K



CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>/air –  $\phi=1.1$ , T<sub>e</sub>=298 K, P=1atm



- Effet modéré de l'ajout de H<sub>2</sub> jusqu'à 60 – 70 %, selon la richesse
- Augmentation très importante au delà

## Combustion de gaz alternatifs et comparaison avec les combustibles conventionnels

- Aspect sécurité : Températures (TAI) et délais d'auto-inflammation
- Aspect combustion : vitesses et température de flamme
- Emission de polluants : formation de CO et NO

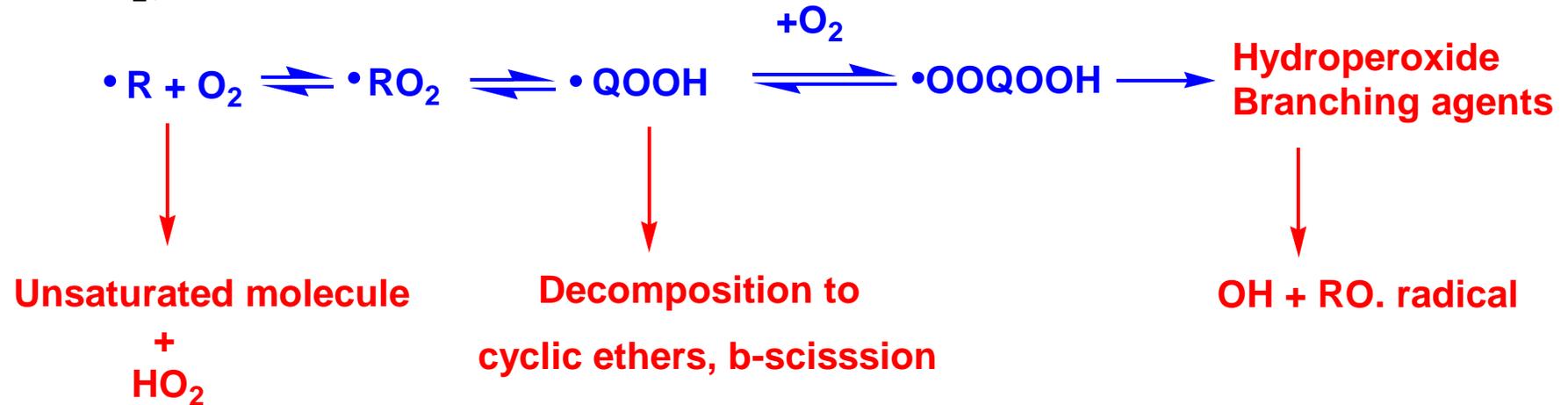
### Gaz conventionnels

- Méthane pur
- GN de Pittsburg  
→ 85% CH<sub>4</sub>, 15% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>
- GN d'Indonésie  
→ 90% CH<sub>4</sub>, 5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 3% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>,  
2% n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

### Gaz alternatifs

- Gaz de process  
→ 27.4% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 45.2% 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>,  
27.4 % 2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>
- Methanol
- Ethanol
- Dimethylether (DME)

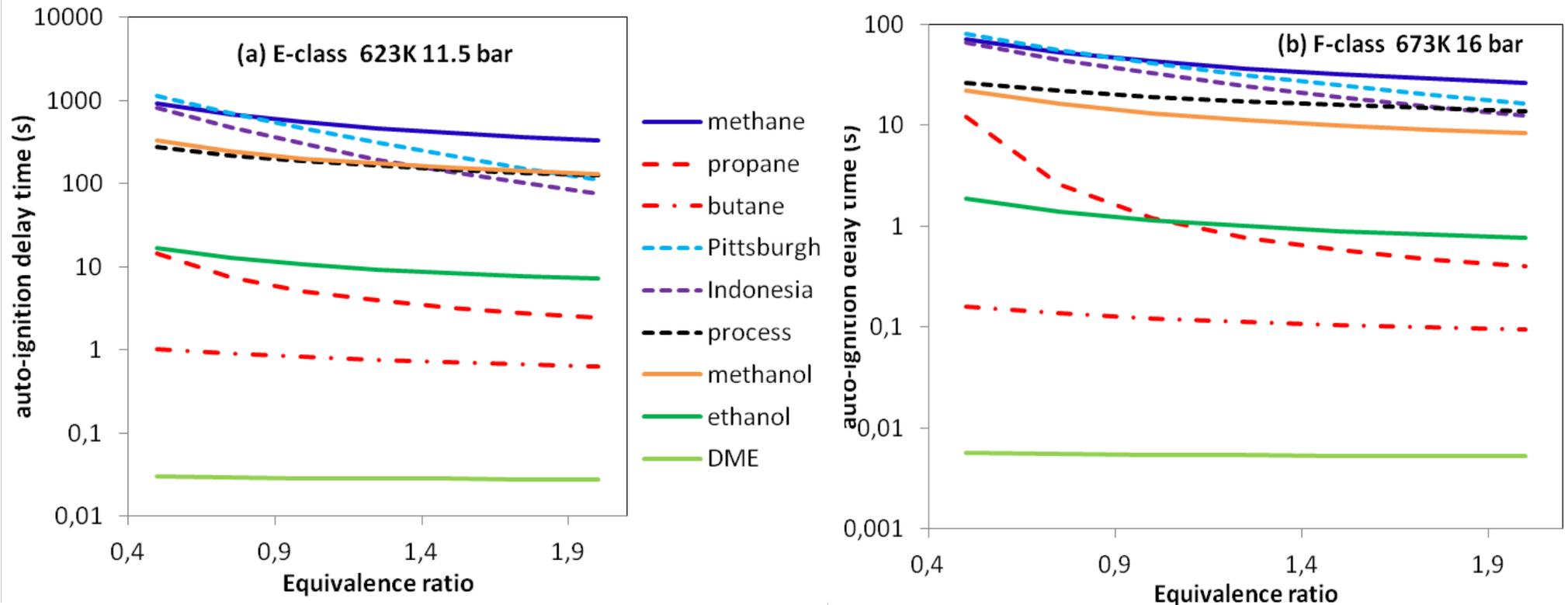
Nécessité d'inclure dans le mécanisme les réactions de combustion à basse température pour les C<sub>2+</sub>



- Réactions sensibles jusqu'à 800K
- Augmentation de la quantité de radicaux libres  
→ Diminution des TAI et des délais d'auto-inflammation
- Mécanisme détaillé complet : 181 espèces, 1434 reactions

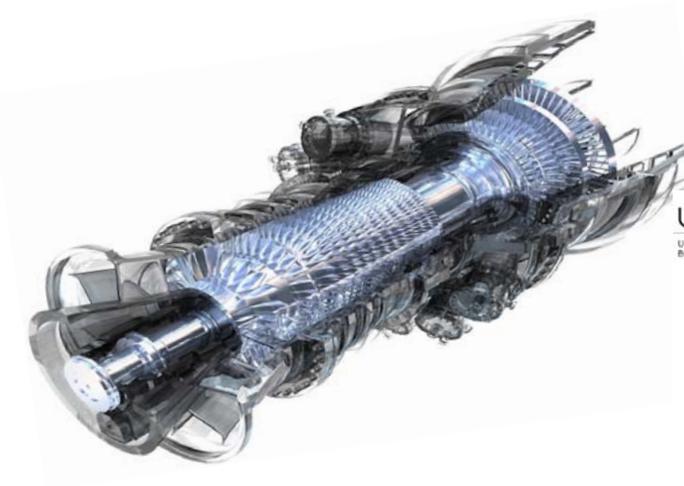
## Influence de la richesse sur les délais d'auto-inflammations

Paramètre de sécurité important en cas de fuite accidentelle ou d'entrée d'air dans une conduite d'alimentation en carburant



- Diminution importante du délai avec la température (50 °C → facteur 10)
- GN: diminution des délais en présence de propane ou de butane en faible quantité
- Les carburants oxygénés et les C<sub>3+</sub> réagissent beaucoup plus rapidement que les carburants classiques (hormis méthanol)

# Modélisation en cinétique chimique: apports à l'opérabilité des turbines à gaz

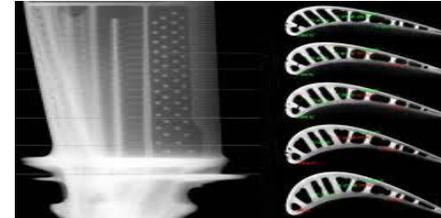


UBFC  
UNIVERSITÉ  
BOURGOGNE-FRANCHE-COMTE

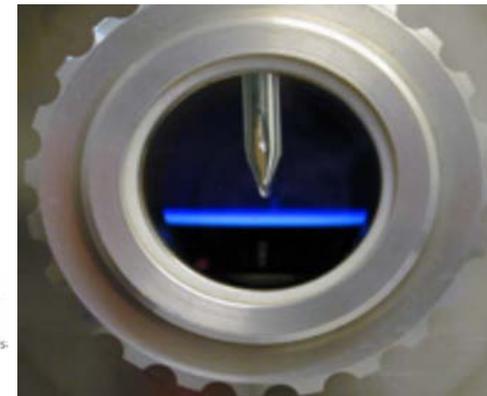
ICB  
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

utbm  
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE  
Belfort-Montbéliard

LERMPS  
Laboratoire d'Études et de Recherches  
sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces



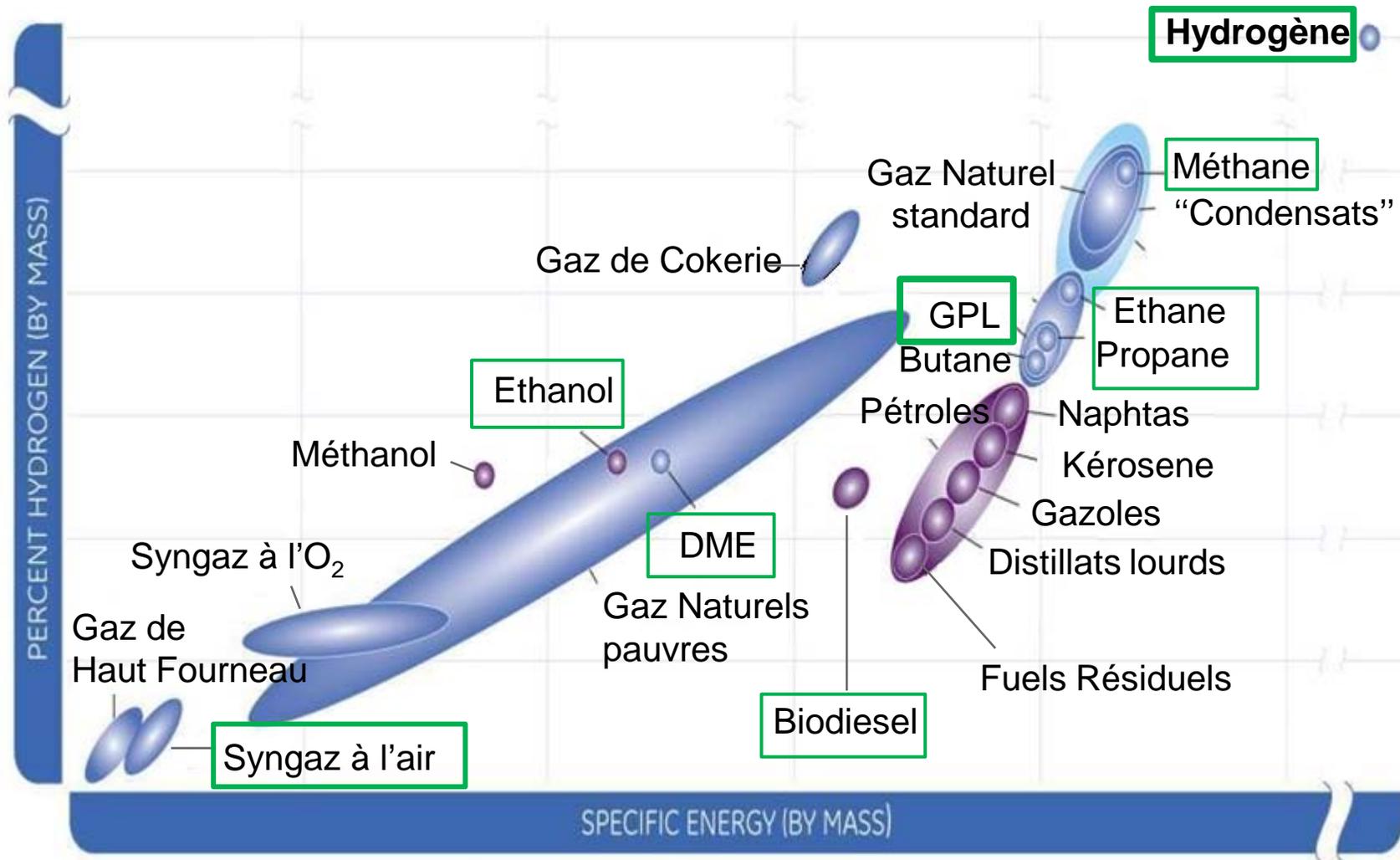
LRGP  
LABORATOIRE  
RÉACTIONS  
ET GÉNIE  
DES PROCÉDÉS



Michel Molière  
Université de Technologie de Belfort Montbéliard (UTBM)  
Ancien Ingénieur Principal de General Electric - Belfort

Nancy,  
PROGEPI  
Le 9 Novembre 2017

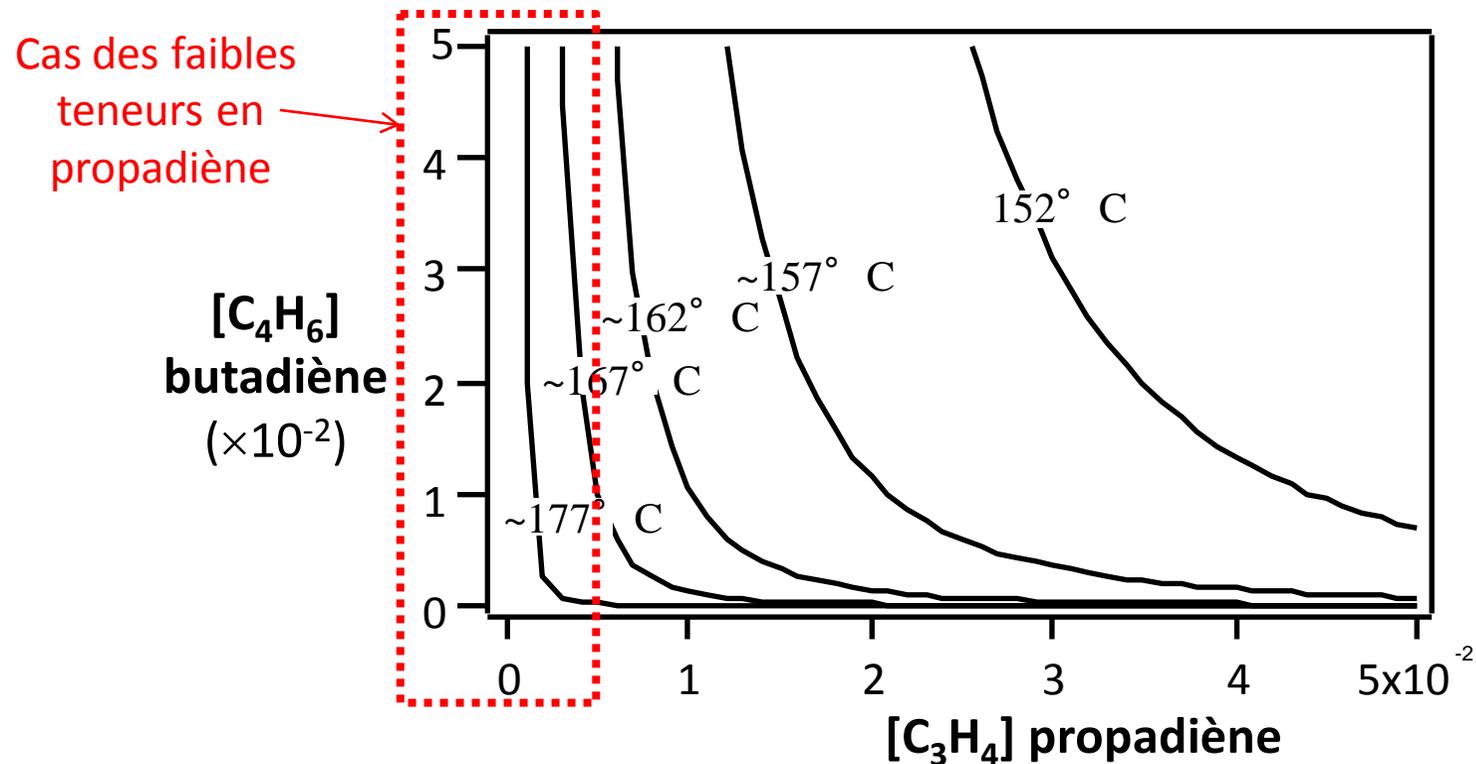
# Le "portefeuille" de combustibles des Turbines à Gaz ("TG")



**Un éventail très large de combustibles gazeux/liquides**

# 1<sup>er</sup> Exemple: Modélisation de la formation de gommes en TG

**Rappel** : Isotherme de formation des produits condensés  $\rightarrow C_{7+}$



# Projets en Corée et en Chine: Gaz de procédés

## 1) En Corée:

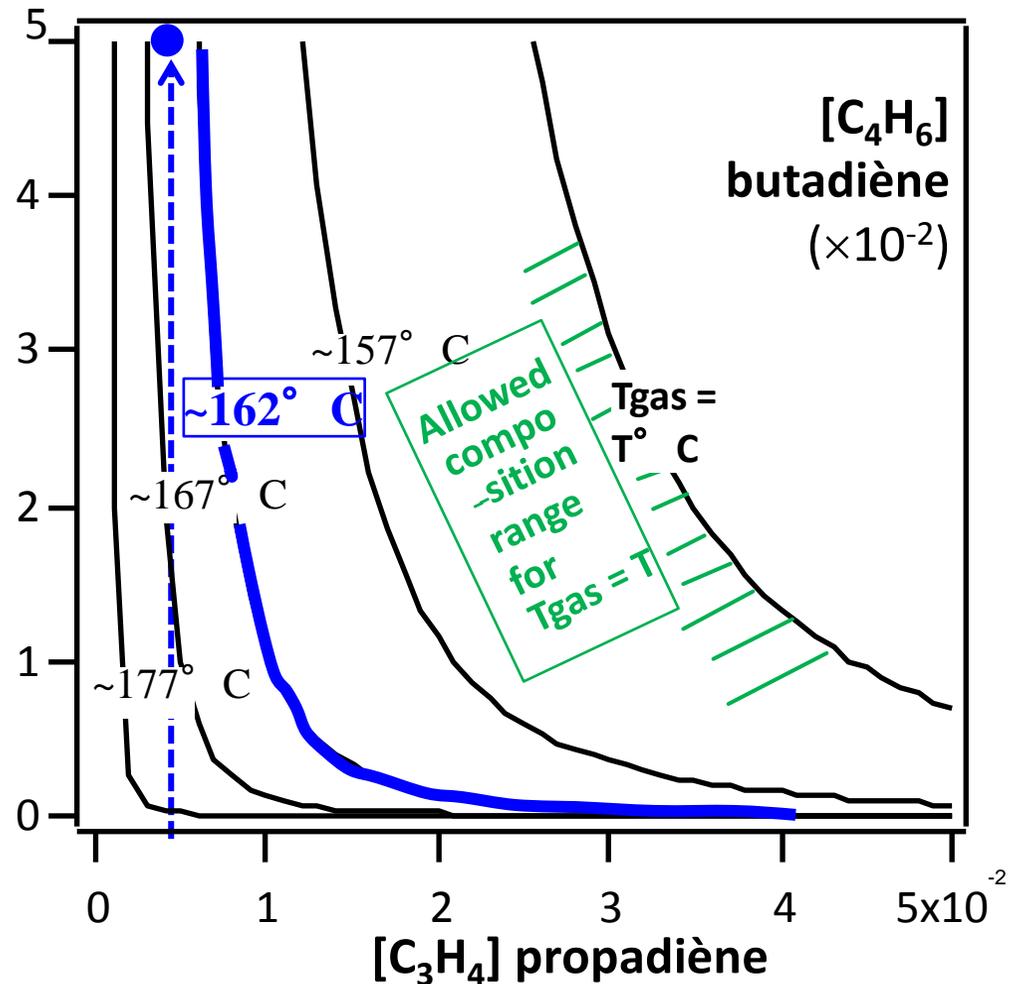
Problèmes de polymérisation rencontrés : dépôts intempestifs de gommages observés dans les filtres, les tuyauteries, vannes, injecteurs...

2) Le programme “polymérisation des dioléfines” réalisé avec le LRGP en 2001- 2002 a permis de déterminer des “conditions de sécurité”

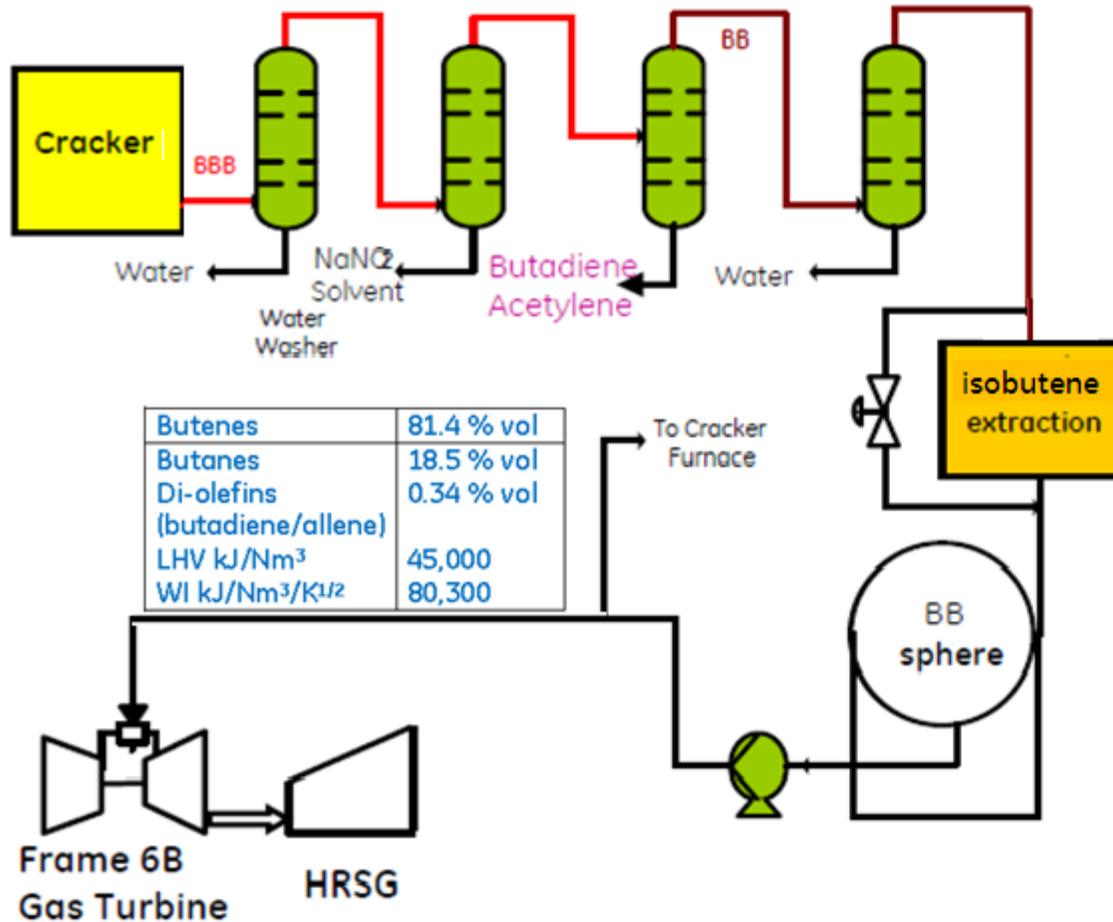
## 3) Projet en Chine en 2005:

Les conditions de pureté du gaz proposé et sa température de réchauffage ( $162^{\circ}\text{C}$ ) ont permis de vérifier que l'on restait à l'intérieur de la “zone de sécurité”.

L'affaire a pu être conclue...



# Projets chinois: Flow-sheet du procédé



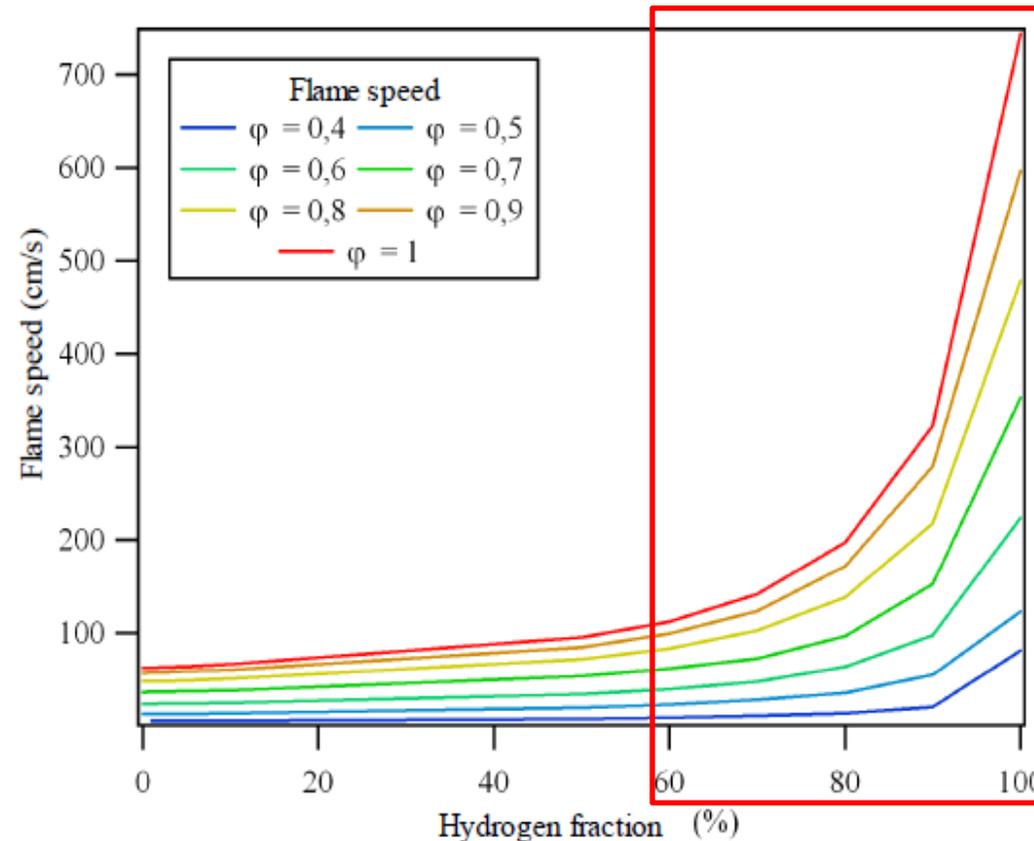
“BBB stream” =  
 $C_4H_{10} + C_4H_8 + C_4H_6$   
 “BB fuel” =  
 $C_4H_{10} + C_4H_8$



## 2<sup>ème</sup> Exemple: Influence de H<sub>2</sub> sur la combustion du méthane en TG

20

Vitesse de flamme laminaire P= 16 atm, T<sub>e</sub> = 673 K



Effet modéré de H<sub>2</sub> jusqu'à 60 – 70 %  
Puis augmentation très importante au delà

# Turbine à gaz brûlant plus de 90% d'hydrogène

% VOLUME	H2-rich	C4-rich	ULM GAS
	NET GAS	C4 LPG	
H <sub>2</sub>	94.1	-	0.03
CH <sub>4</sub>	1.2	-	0.04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.6	-	6.54
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 's	1.4	< 0.01	25.89
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 's	1.1	99.15	66.64
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (n+i)	0	0.78	0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> 's	0.2	0.07	0.87
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 's	0.2		0
LHV - kJ/Nm <sup>3</sup>	15,270	123,880	112,550
LHV - kJ/kg	79,950	47,850	47,915
WI kJ Nm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	2,058	4,537	4,326

**Certaines turbines à gaz brûlent des gaz de procédé enrichis en H<sub>2</sub>**

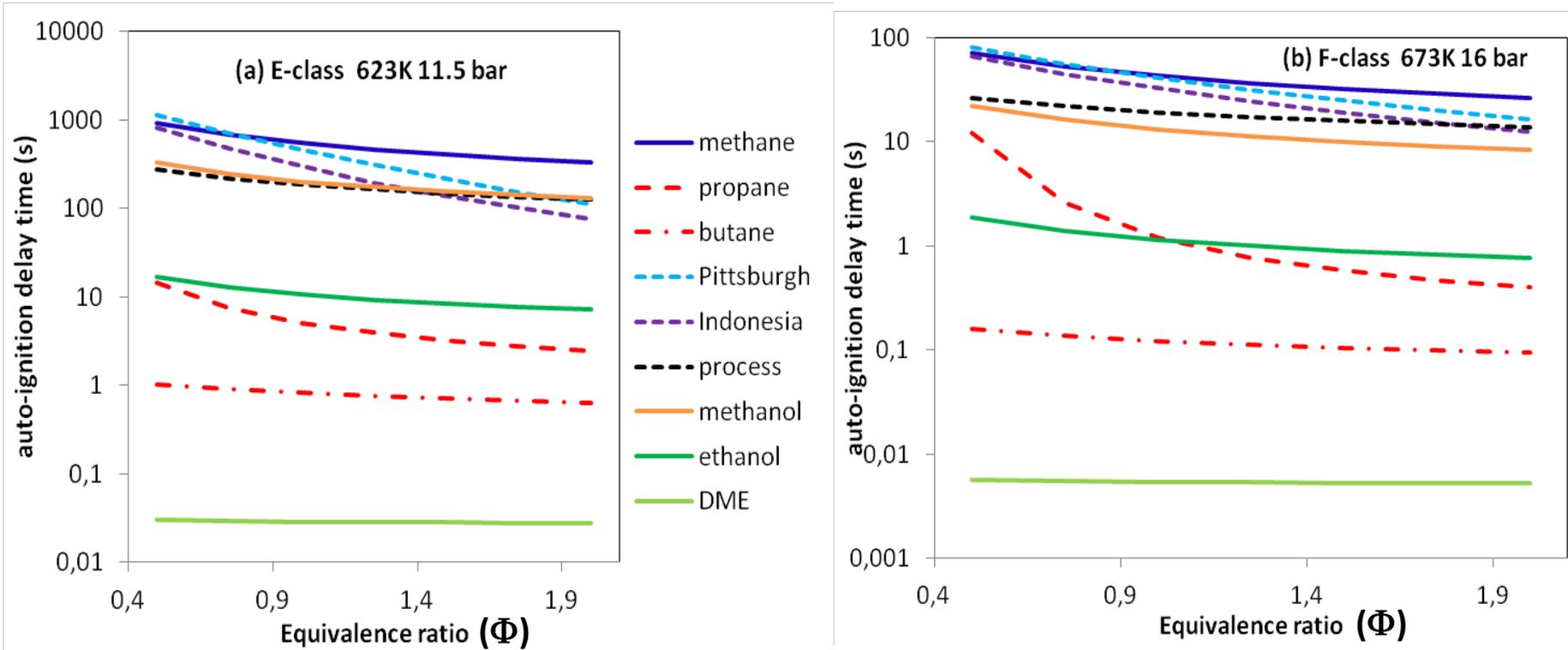
Une turbine de 40 MW brûle notamment un contenant jusqu'à 94% d'hydrogène.

L'étude réalisée avec le LRGP a permis d'expliquer des extinctions de flamme intempestives observées lorsque la TG brûlait ce gaz très riche en hydrogène.

**Explication:**

Les flammes très courtes n'étaient plus "vues" par les détecteurs de flammes qui commandaient alors une mise en sécurité par déclenchement immédiat de la TG.

## Influence de la richesse sur les délais d'auto-inflammation



En mélange pauvre ( $\Phi \sim 0,4$ ), le délai d'auto-inflammation du propane (resp. du butane) est environ 100 fois (resp. 1000 fois) plus faible que celui du méthane...

# Limites en “Fuel Flex” des chambres de combustion à bas NOx (chambres “Dry Low NOx” ou “DLN”)

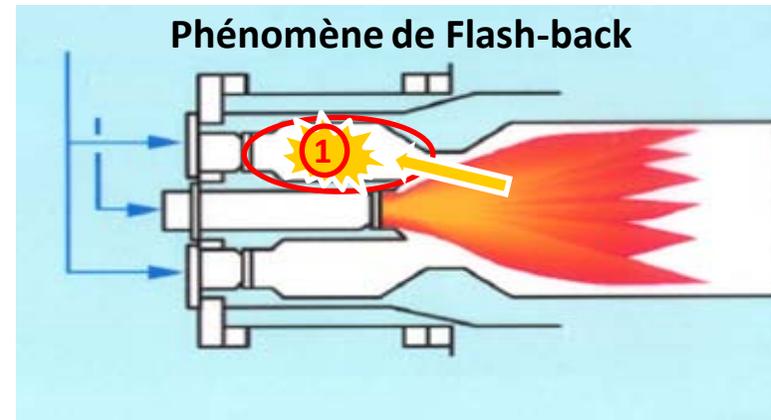
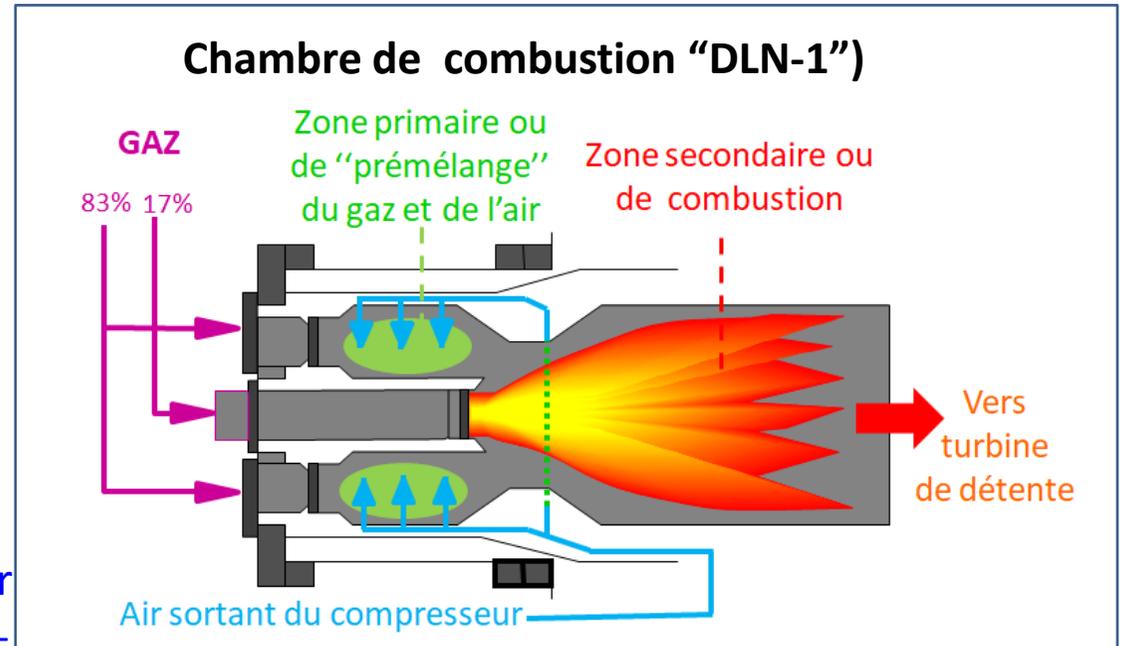
1) L'air et le gaz doivent séjourner un temps suffisant dans la “zone primaire” de la chambre pour y être mélangés de façon intime.

2) L'inflammation doit intervenir en aval: dans la “zone secondaire”.

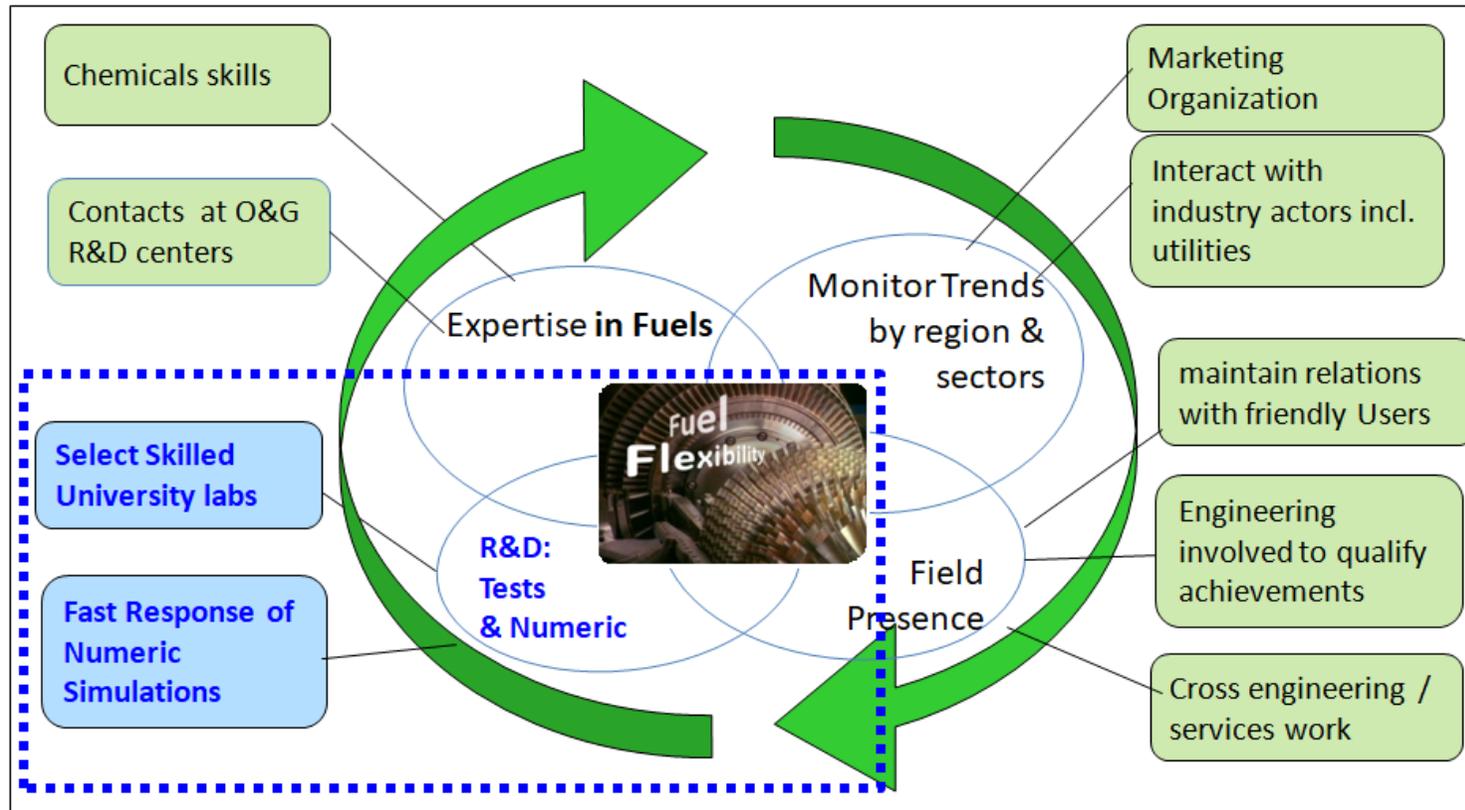
En cas de trop forte teneur en C3 ou C4, une auto inflammation risque de survenir dans la zone primaire: on parle de “flash-back” ①

Un tel processus de flash-back équivaut à un retour de flamme depuis la zone secondaire.

**Conclusion : Nécessité de limiter la teneur en C3-C4 ou d'améliorer le design aérodynamique de la chambre (système “DLN-1+”) afin d'éliminer ce risque de flash-back**



# Conclusion: Importance de la simulation en “Fuel Flex”



Pour l'industrie des équipements de combustion (TG, chaudières, moteurs diesels et à gaz), la simulation numérique (combustion-émissions) est une activité essentielle dans les stratégies “fuel flex”, tout particulièrement dans la technologie des turbines à gaz.

Il est important de collaborer avec un laboratoire en pointe dans ce domaine.

## Auteurs associés



**R. Bounaceur**  
**P.A. Glaude**  
**B. Sirjean**



**P. Montagne**  
**M. Vierling**