

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
 $C_2H_6 \rightarrow 2 \bullet CH_3$

Transferts
 $C_2H_6 + \bullet CH_3 \rightarrow \bullet C_2H_5 + CH_4$

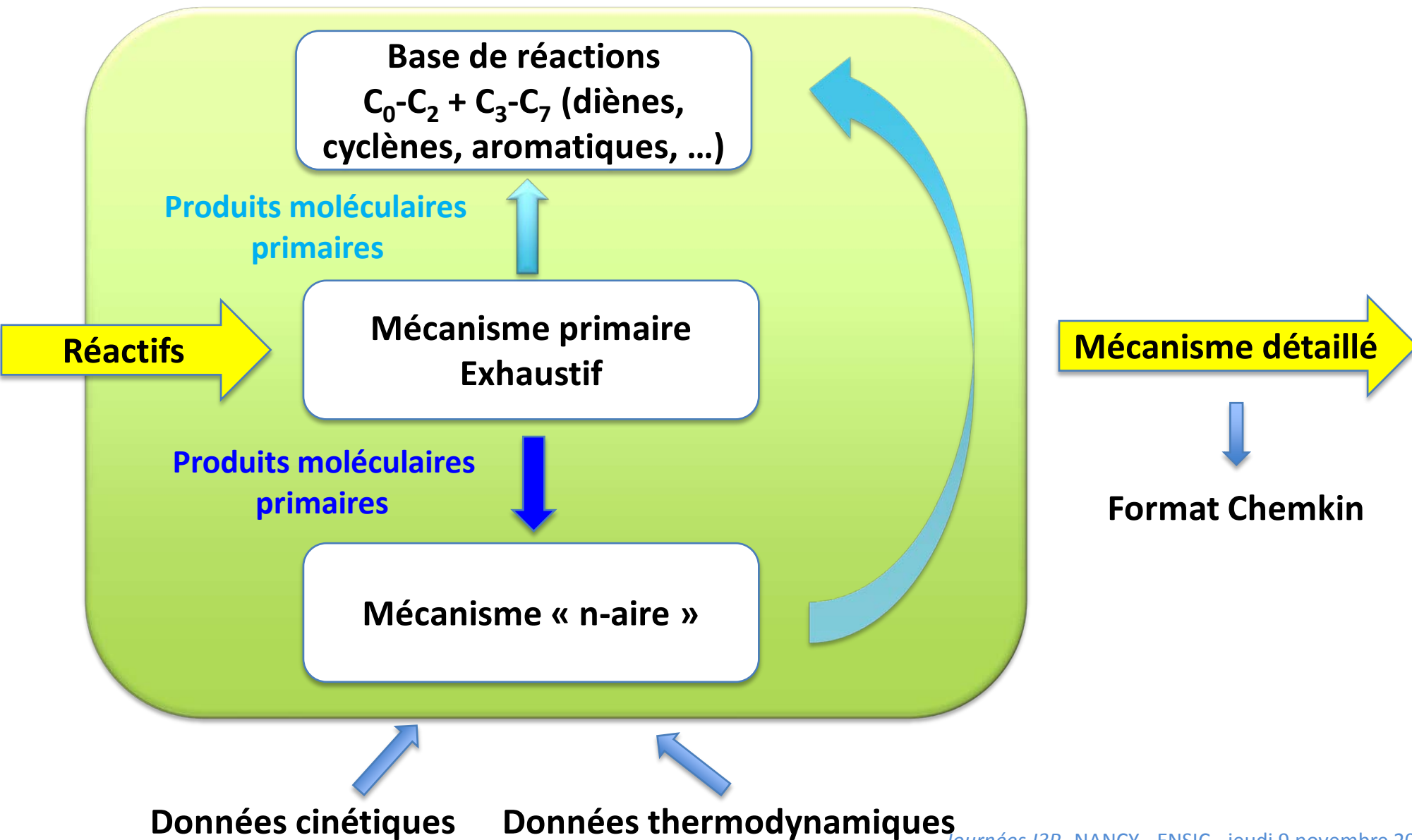
Propagations
 $C_2H_6 + H\bullet \rightarrow \bullet C_2H_5 + H_2$
 $\bullet C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H\bullet$

Branchements
 $H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O\bullet$

Terminaisons
 $\bullet CH_3 + H\bullet \rightarrow CH_4$

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)**



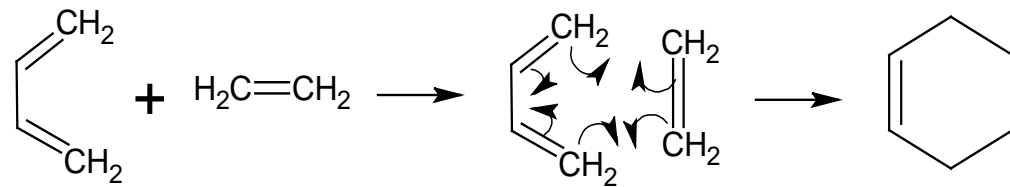
**Méthodes d'additivité de groupes (Benson)
Logiciel THERGAS**

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

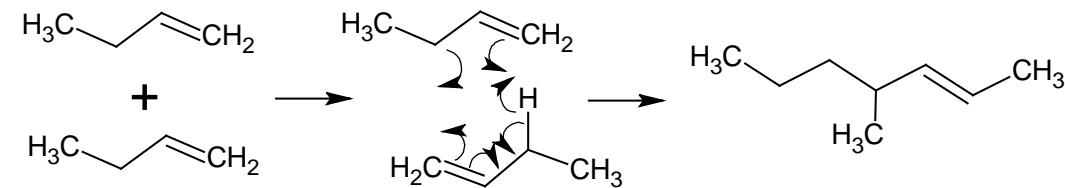
Voie moléculaire

Voie radicalaire

Diels Alder



Réactions Ene



Amorçages bimoléculaires



Métathèses



Additions



Terminaisons



Espèces « déposables » : $C_7 - C_{20}$

Simulations

Mélange utilisé (%vol)

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

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

P = 20 bars

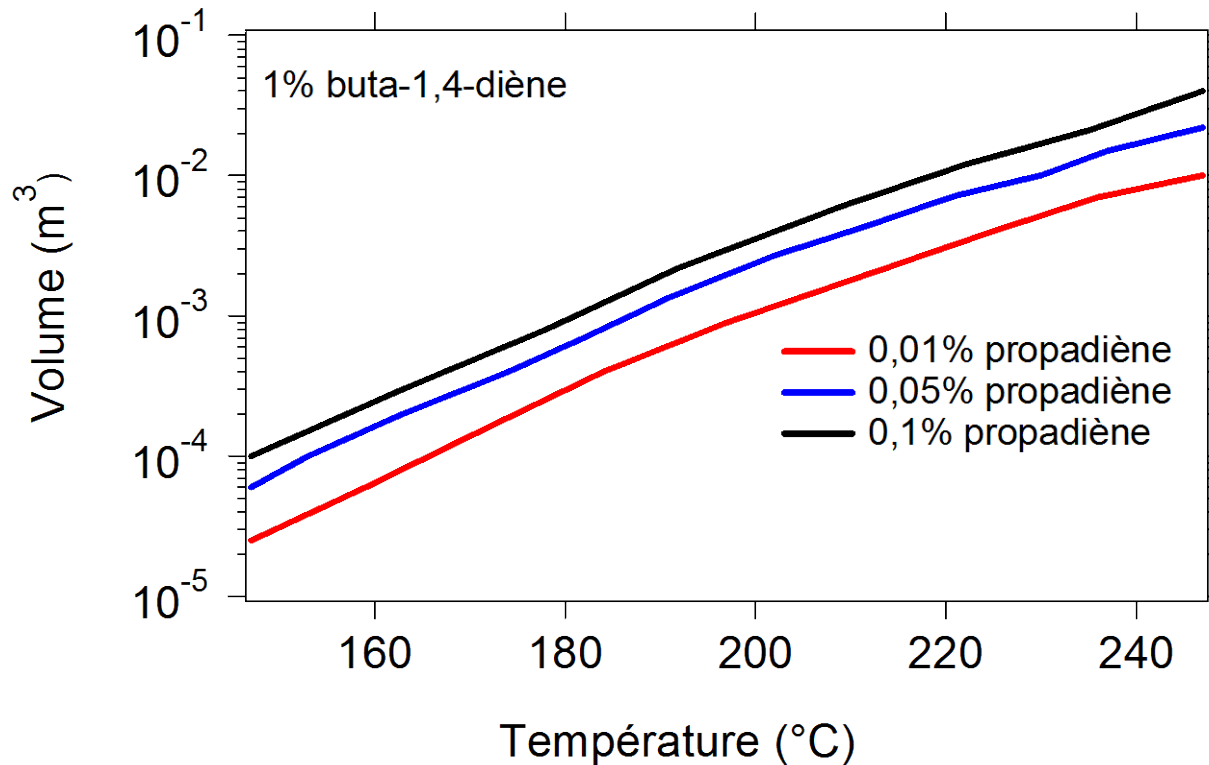
Temps d'accumulation : 5000 s (1h23')

Réacteur à écoulement piston

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

Mécanisme : 327 espèces

2260 réactions



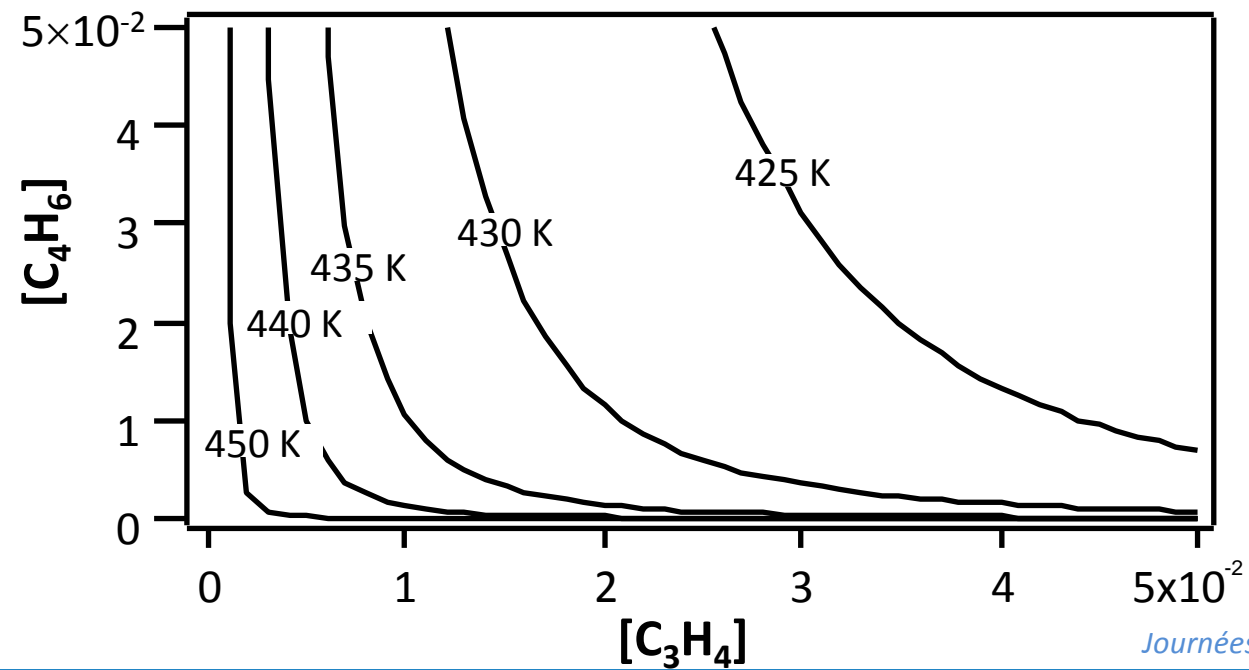
- Effet important de la température sur le processus de polymérisation
- Les diènes augmentent très fortement les quantités de gommages
- Effet modéré des mono-oléfines

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 → C₇₊



Modèle de combustion H₂/CH₄

- Etude en conditions pauvres à ultra-pauvres, T_{entrée} des gaz élevée, pressions de 15 à 25 atm
- Nombreux mécanismes détaillés proposés dans la littérature

Mécanisme de Konnov ⁽¹⁾

- Contient les réactions de H₂, CH₄, C₂₊ + oxydes d'azotes NO_x
- Prend en compte les effets de la pression sur les constantes de vitesse
- Validé sur H₂, C₁, C₂ et oxygénés (délais d'auto-inflammation, distribution des produits, vitesse de flamme)



Délais d'auto-inflammation en réacteur fermé homogène adiabatique



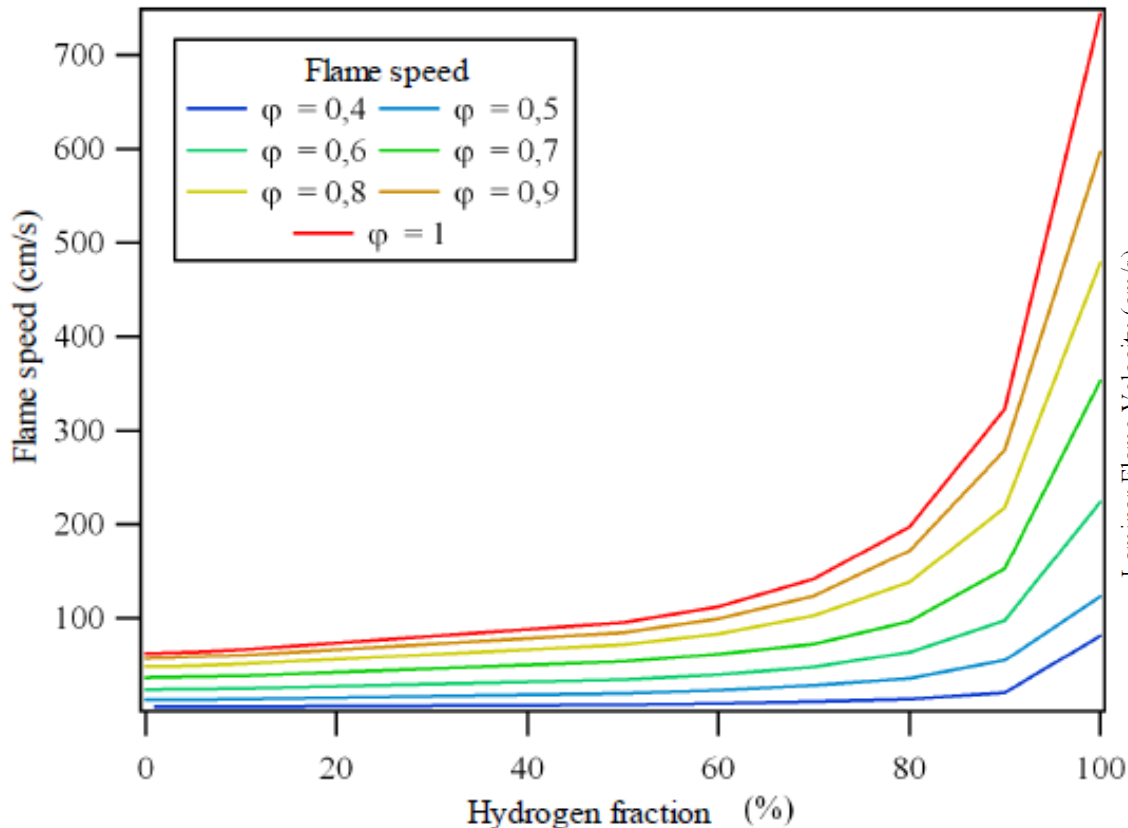
Vitesses de flamme laminaires pré-mélangées
Réacteur à écoulement piston avec diffusion axiale

Module *SENKIN* ← Logiciel *CHEMKIN II* → Module *PREMIX*

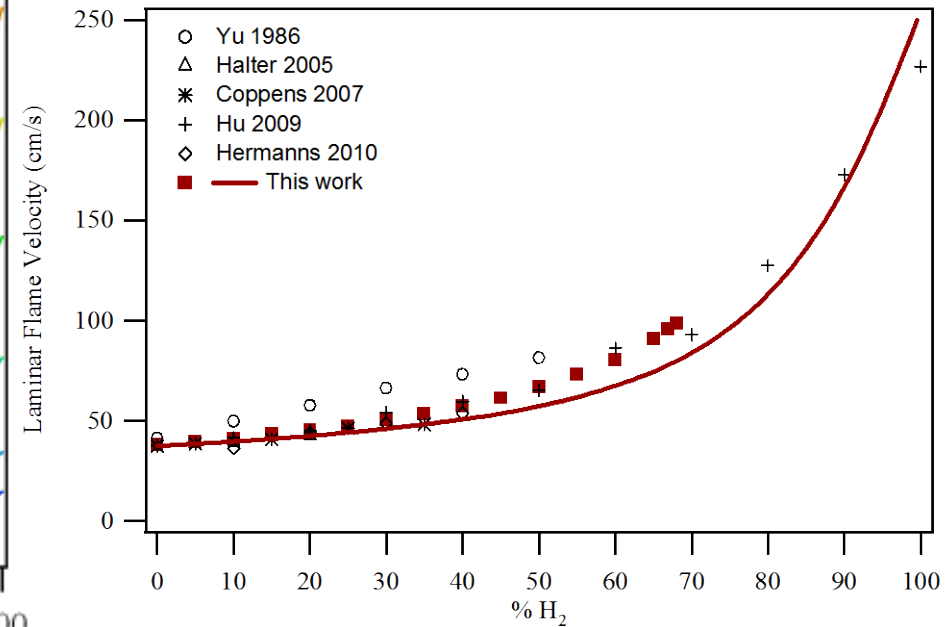
(1) Konnov, A.A, Barnes F.J., Bromly J.H., Zhu J.N., Zhang D.K., Combust. Flame, 141, 191- 199, 2005.

Effet de l'ajout de H₂ sur la vitesse de flamme

P= 16 atm, T_e = 673 K



CH₄+H₂/air – φ=1.1, T_e=298 K, P=1atm



- Effet modéré de l'ajout de H₂ 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

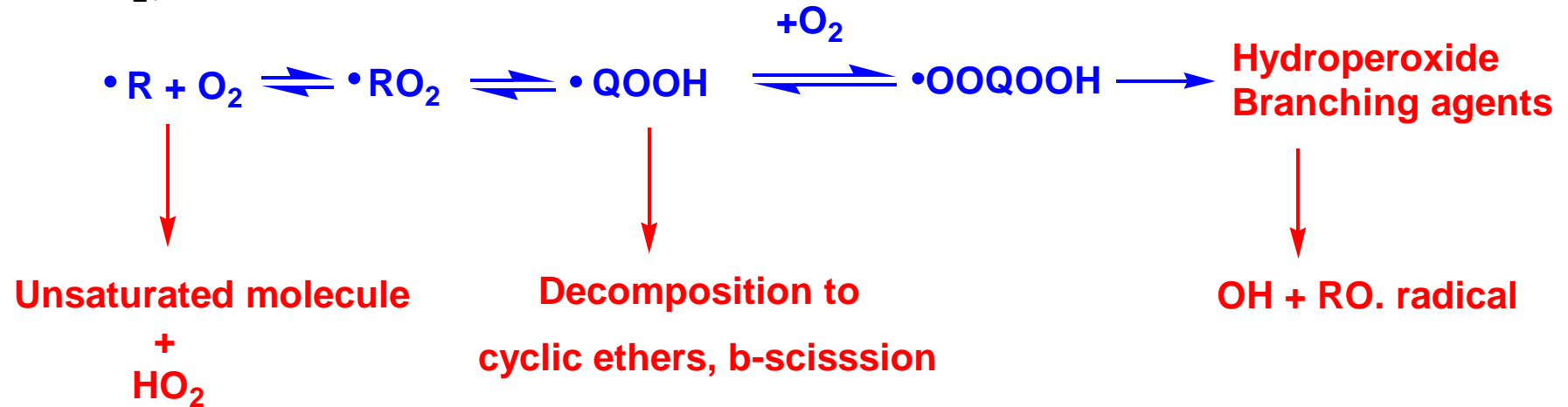
Gaz conventionnels

- Méthane pur
- GN de Pittsburg
→ 85% CH₄, 15% C₂H₆
- GN d'Indonésie
→ 90% CH₄, 5% C₂H₆, 3% C₃H₈,
2% n-C₄H₁₀

Gaz alternatifs

- Gaz de process
→ 27.4% C₄H₁₀, 45.2% 1-C₄H₈,
27.4 % 2-C₄H₈
- Methanol
- Ethanol
- Dimethylether (DME)

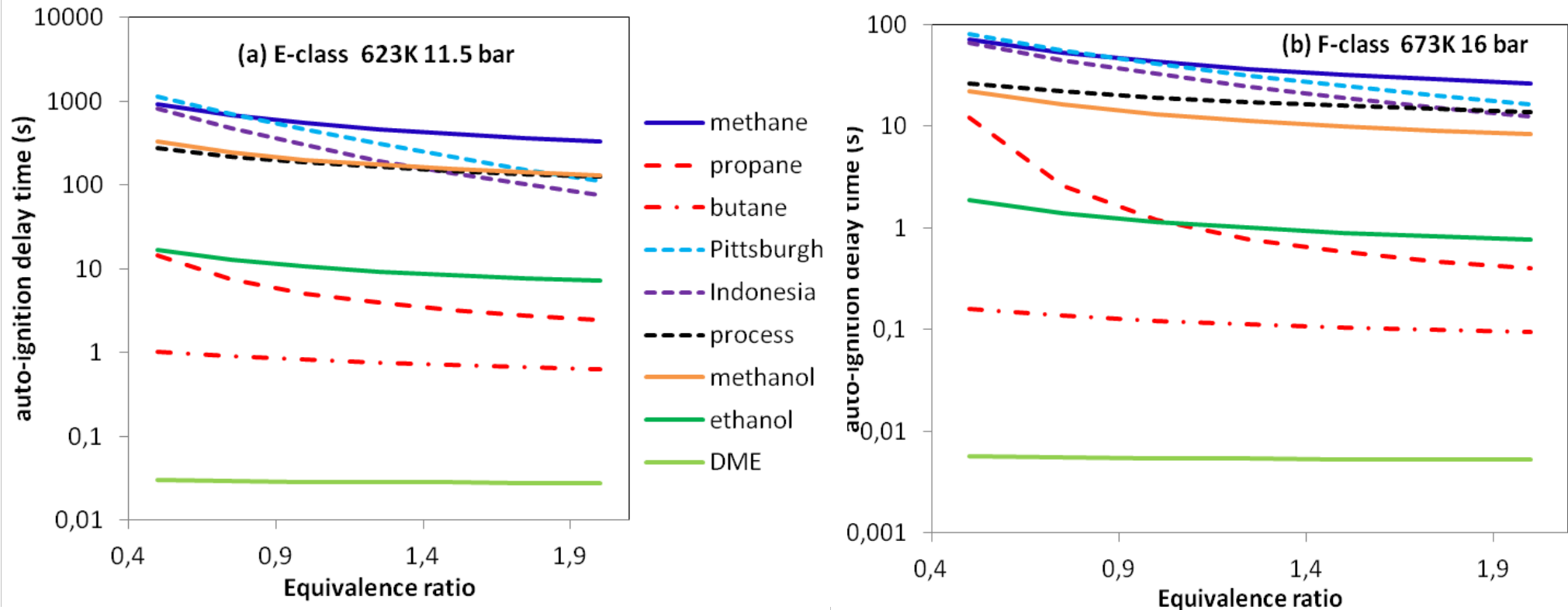
Nécessité d'inclure dans le mécanisme les réactions de combustion à basse température pour les C₂₊



- 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

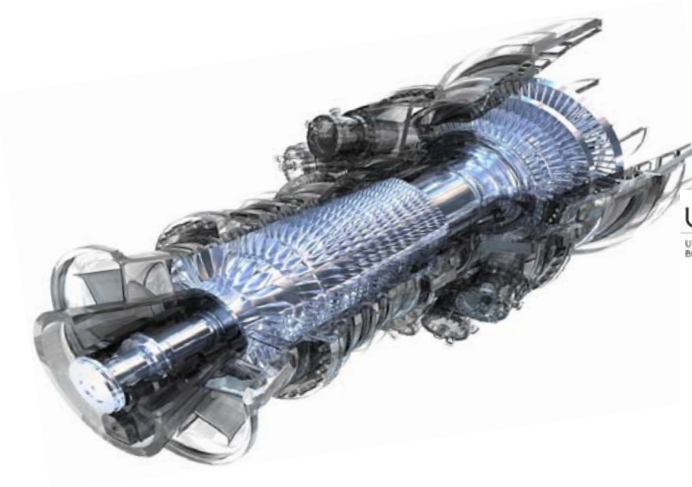
Influence de la richesse sur les délais d'auto-inflammations

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 C₃₊ réagissent beaucoup plus rapidement que les carburants classiques (hormis méthanol)

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

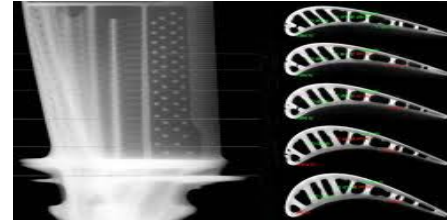


UBFC
UNIVERSITÉ
BOURGOGNE-FRANCHE-COMTE

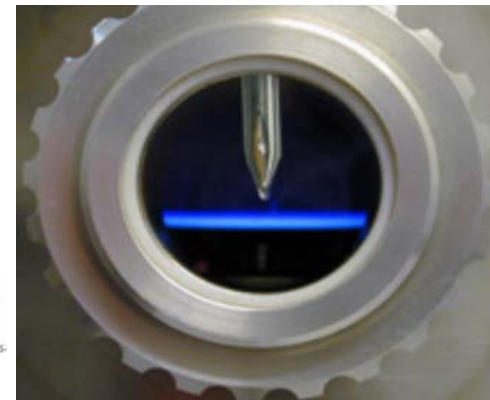
ICB
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

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

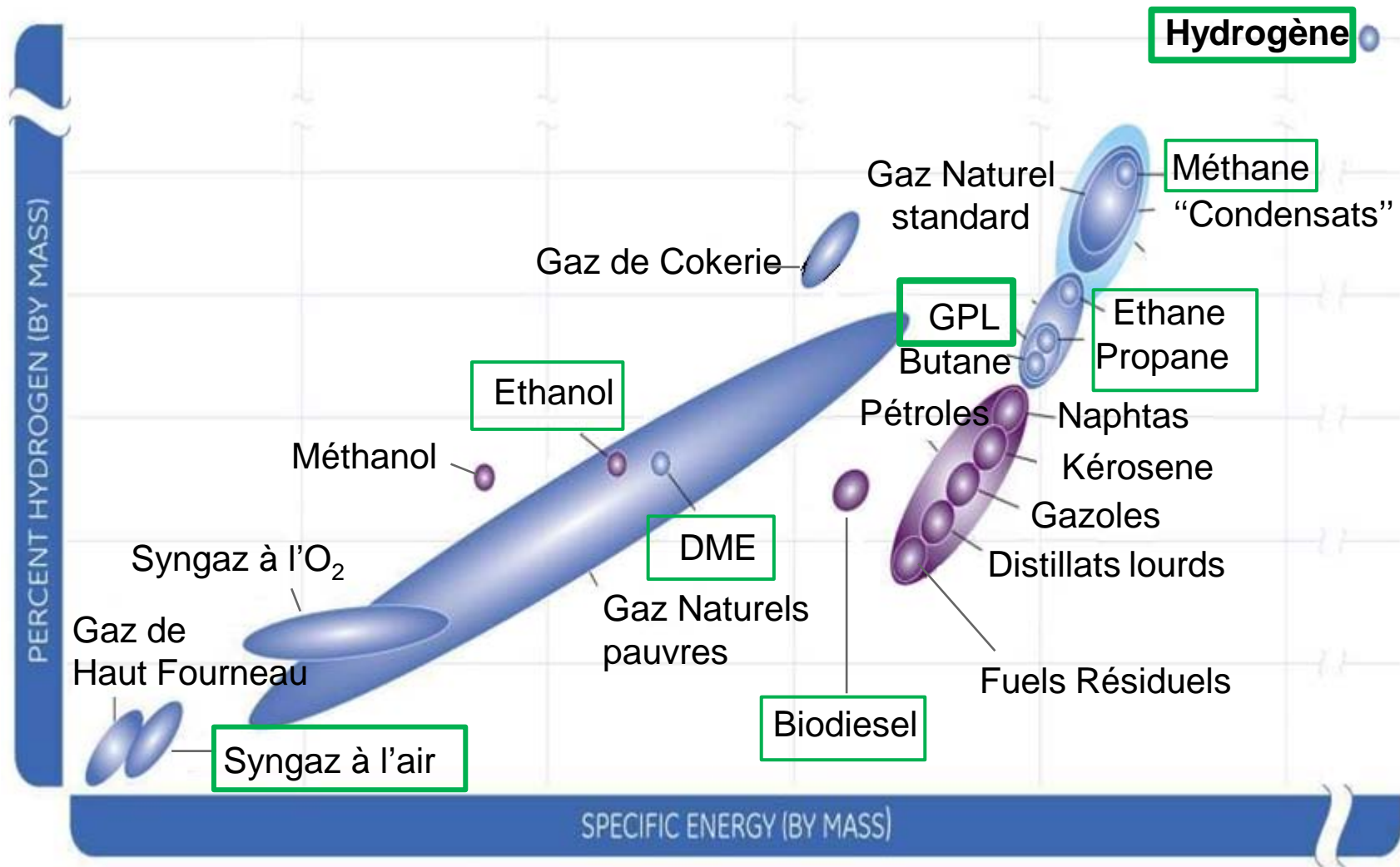


Michel Molière
Université de Technologie de Belfort Montbéliard (UTBM)
Ancien Ingénieur Principal de General Electric - Belfort

Nancy,
PROGEPI
Le 9 Novembre 2017

Le “portefeuille” de combustibles des Turbines à Gaz (“TG”)

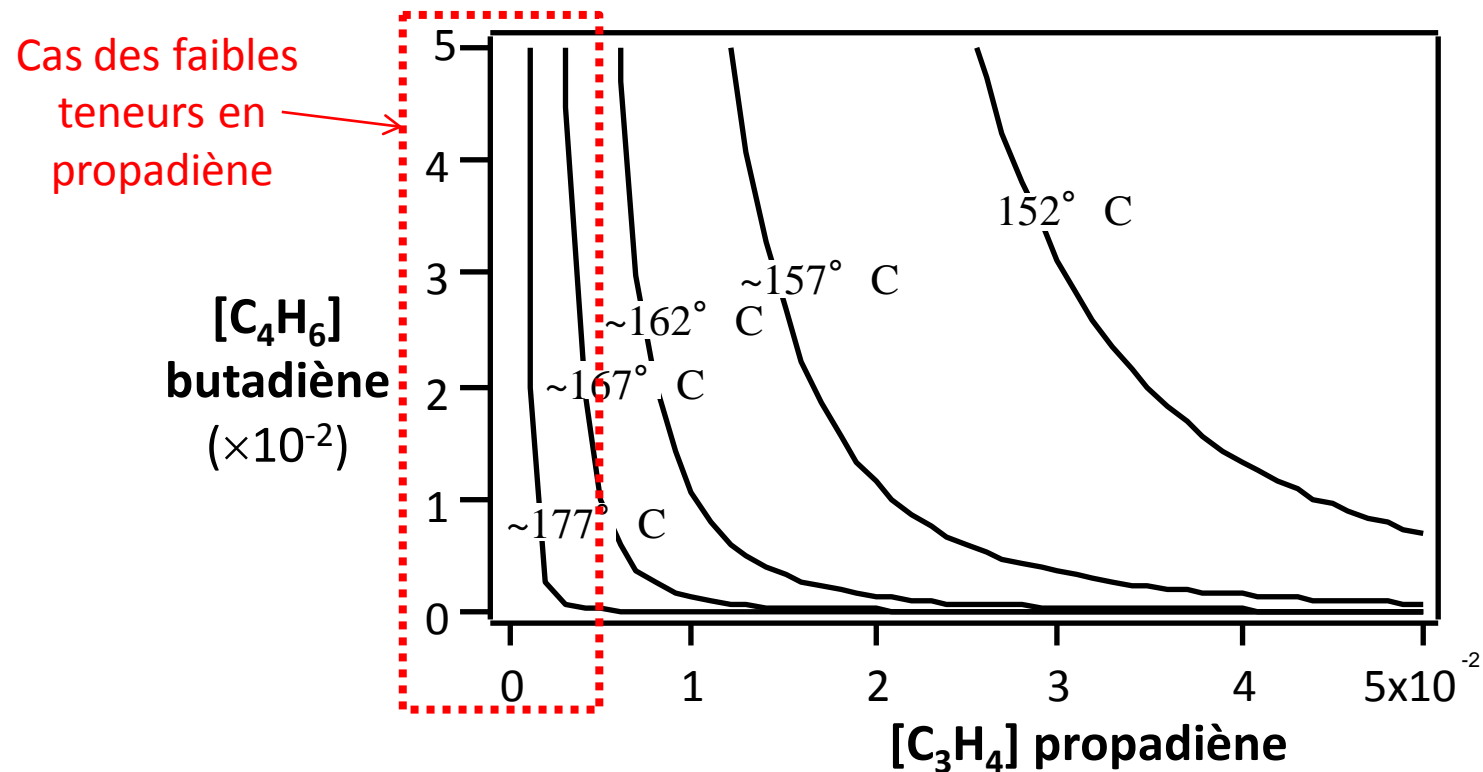
16



Un éventail très large de combustibles gazeux/liquides

1^{er} 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:

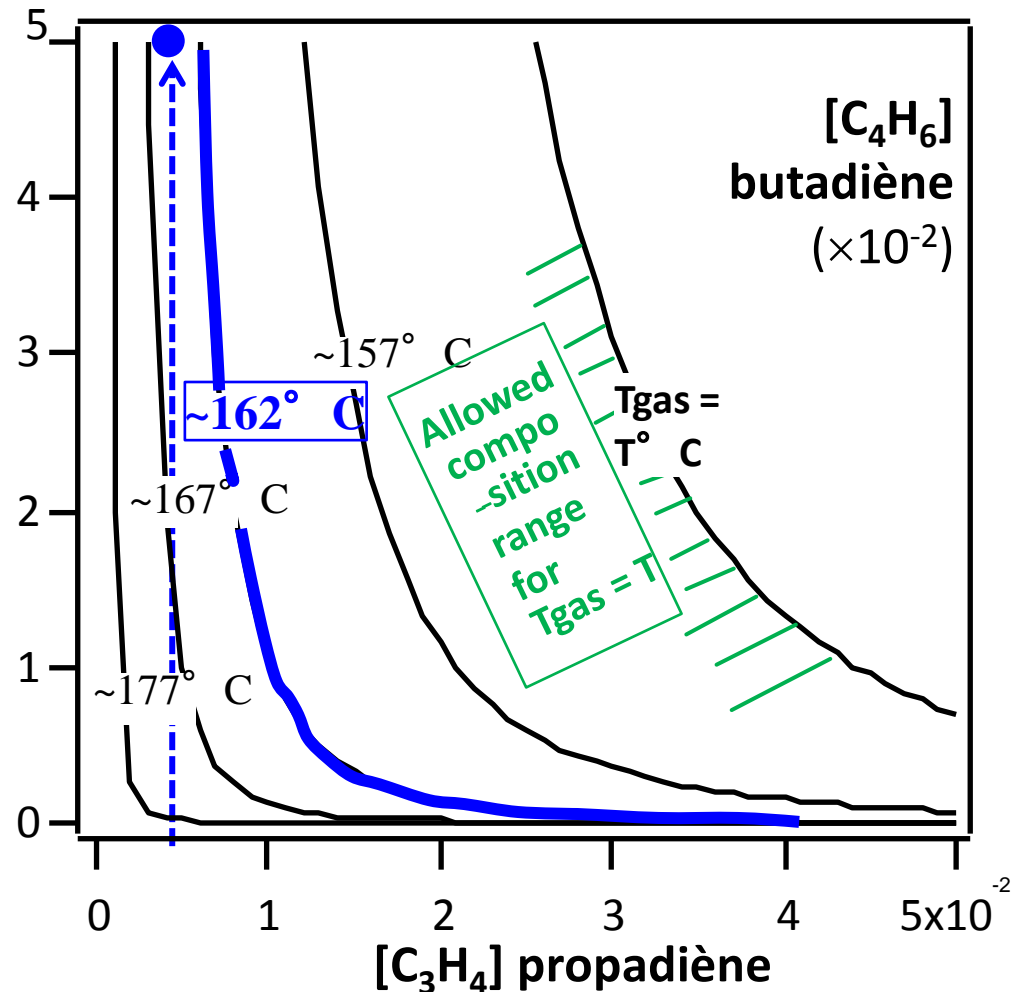
Problèmes de polymérisation rencontrés : dépôts intempestifs de gommages observés dans les filtres, les tuyauteries, vannes, injecteurs...

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

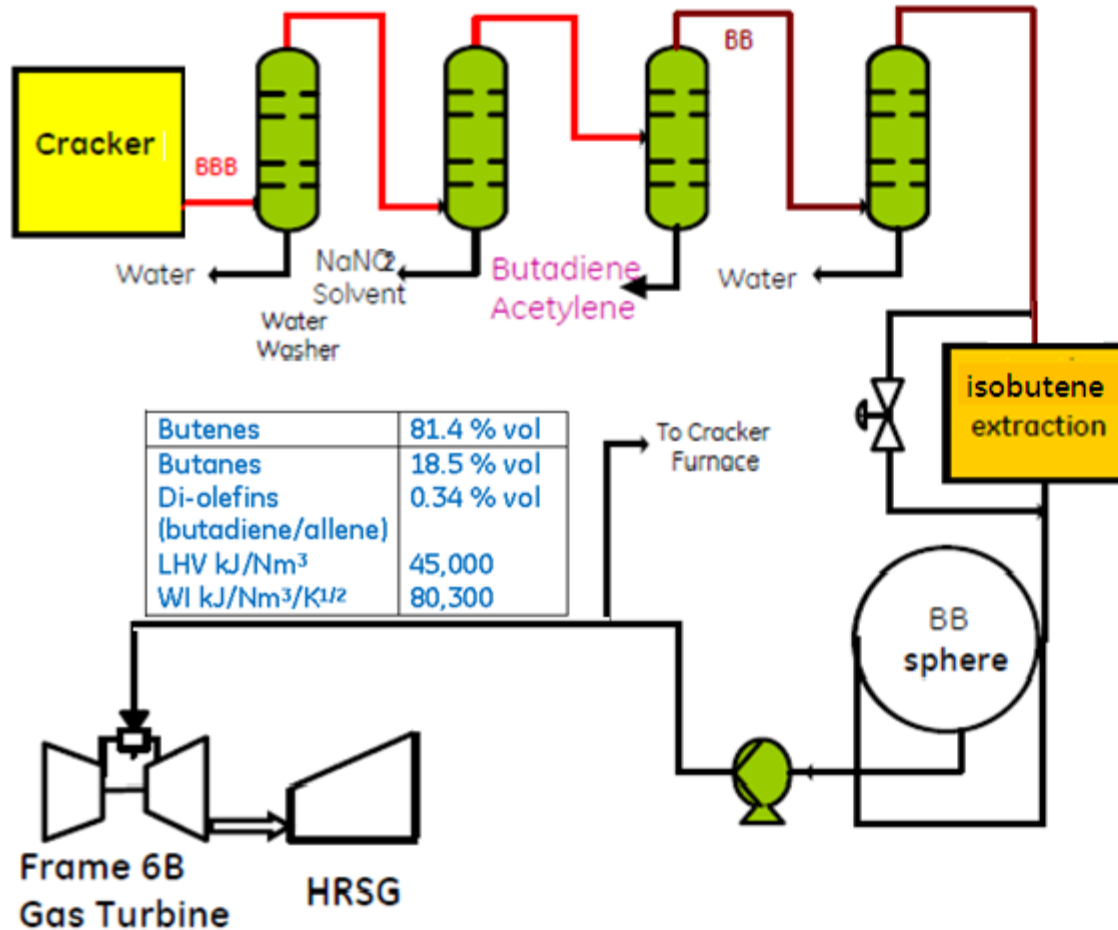
3) Projet en Chine en 2005:

Les conditions de pureté du gaz proposé et sa température de réchauffage (162°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



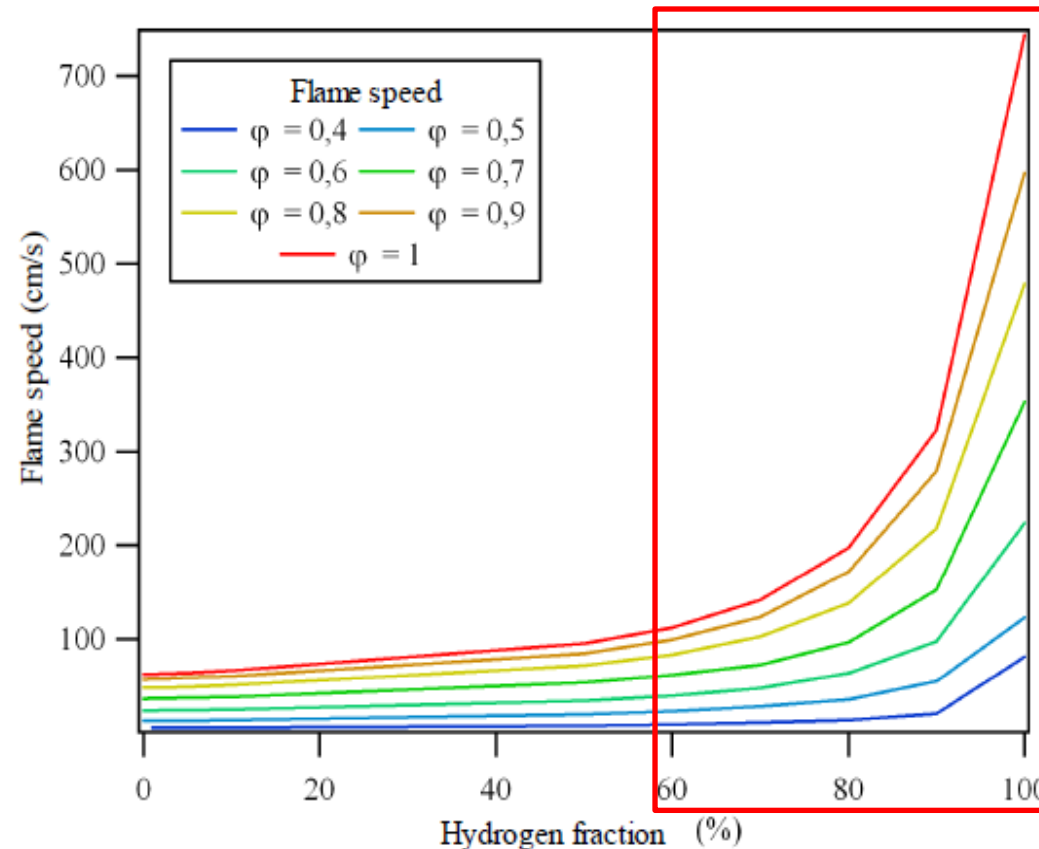
“BBB stream” =
 $C_4H_{10} + C_4H_8 + C_4H_6$
 “BB fuel” =
 $C_4H_{10} + C_4H_8$



2^{ème} Exemple: Influence de H₂ sur la combustion du méthane en TG

20

Vitesse de flamme laminaire P= 16 atm, T_e = 673 K



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

Certaines turbines à gaz brûlent des gaz de procédé enrichis en H₂

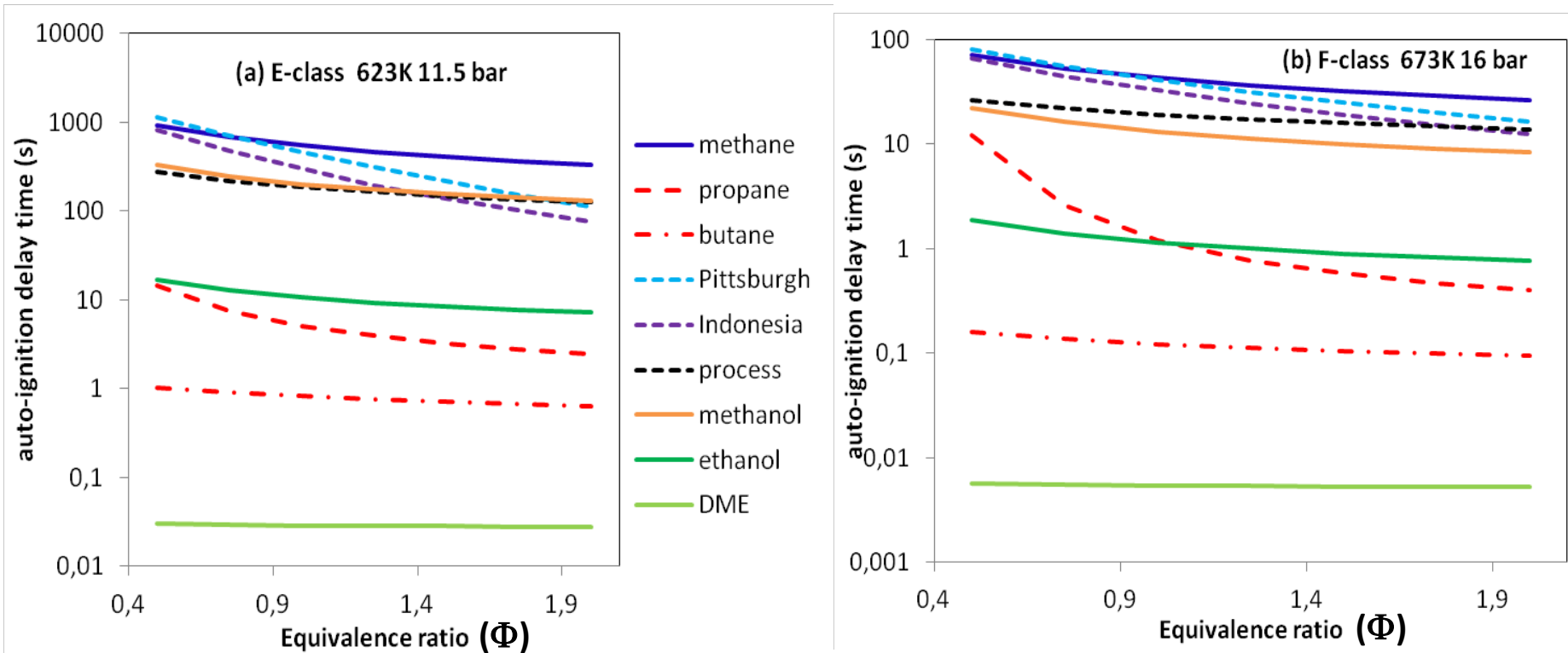
Une turbine de 40 MW brûle notamment un contenant jusqu'à 94% d'hydrogène.

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”)

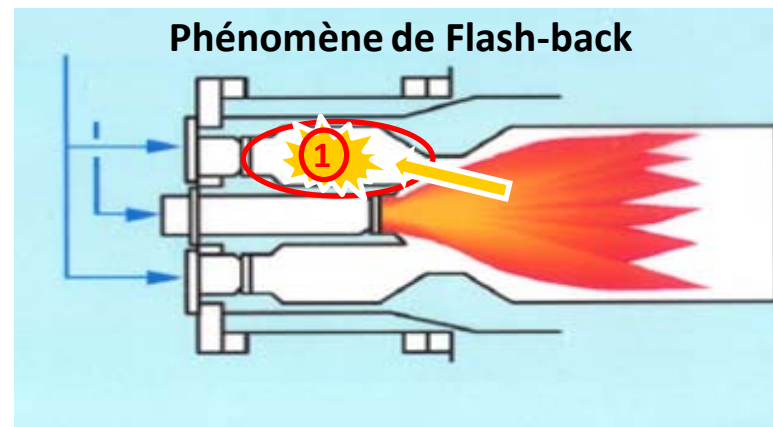
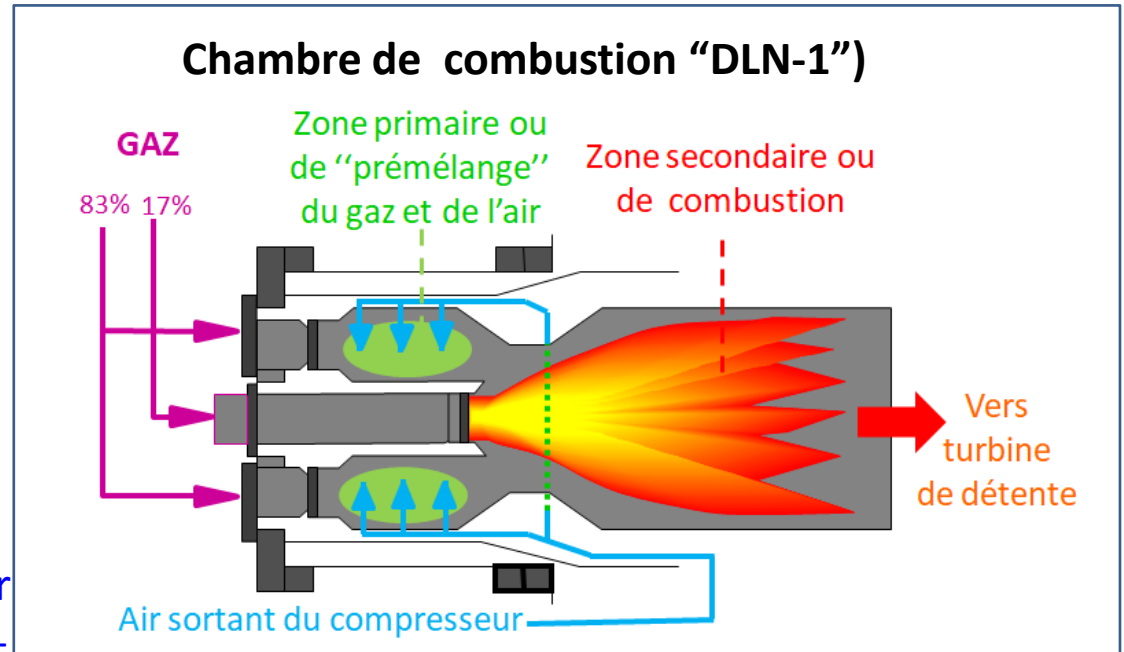
1) L'air et le gaz doivent séjourner un temps suffisant dans la “zone primaire” de la chambre pour y être mélangés de façon intime.

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

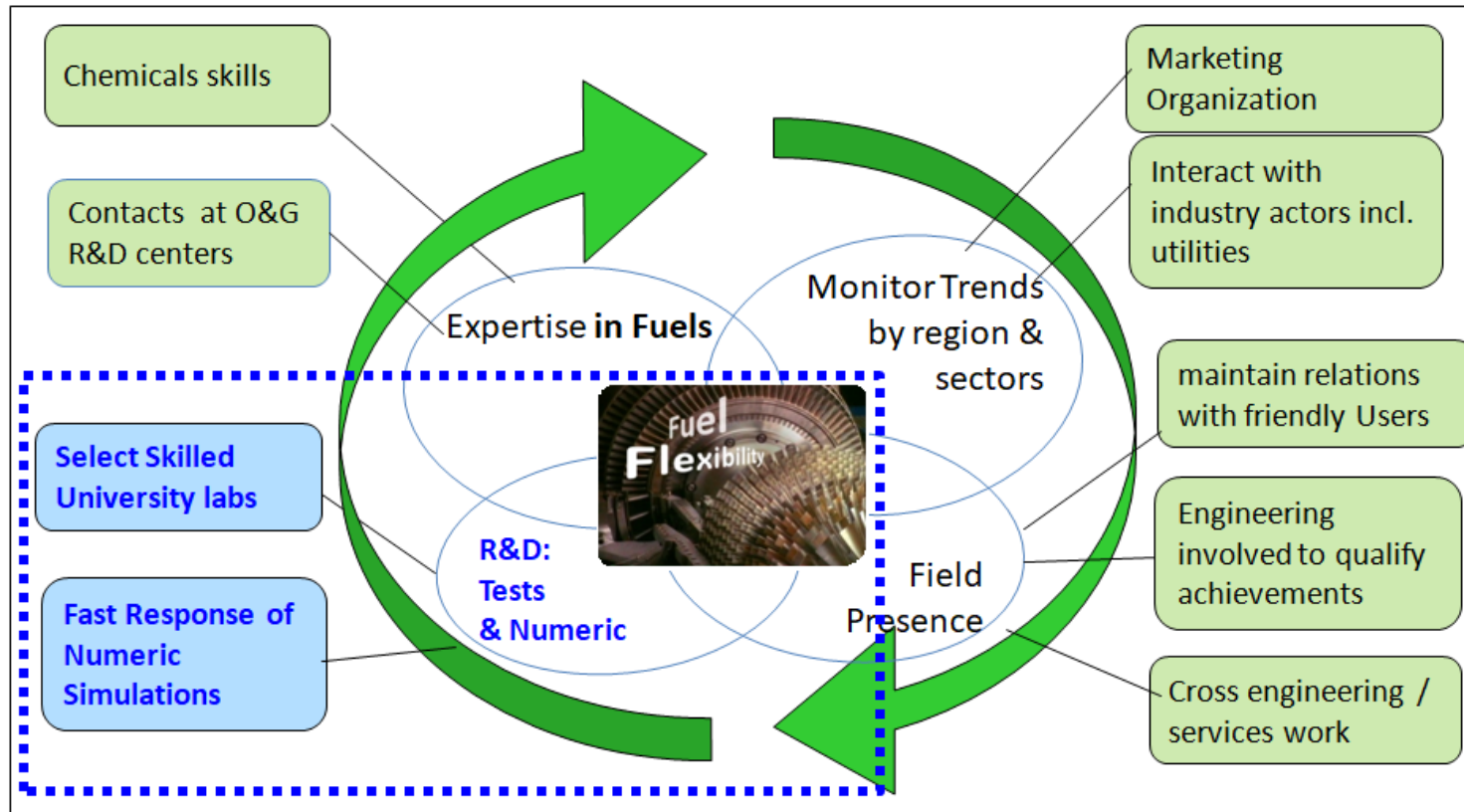
En cas de trop forte teneur en C3 ou C4, une auto inflammation risque de survenir dans la zone primaire: on parle de “flash-back” ①

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