

# Mécanismes cinétiques de combustion des gaz de pyrolyse des végétaux



**Valérie Leroy**  
**Paul Antoine Santoni**  
**Eric Leoni**



SPE UMR 6134

# Contexte

## Modélisation sommaire des codes actuels

$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$   
Grishin (1985) : Premier modèle physique  
puis Porterie et al. (2000) ; Sero-Guillaume et Margerit (2002)

## Mécanismes cinétiques inadaptés

Gri-Mech 3.0 (US Gas Research Institute)  $\text{CH}_4$   
Jallais  $\text{CH}_4$   
Ethanol,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ...

## Mélange gazeux complexe

$T > 500\text{K}$   
 $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  + autres hydrocarbures  
proportions variables selon le combustible

# Contexte

## Les combustibles étudiés

**Pin Maritime**

**Arbousier Commun**

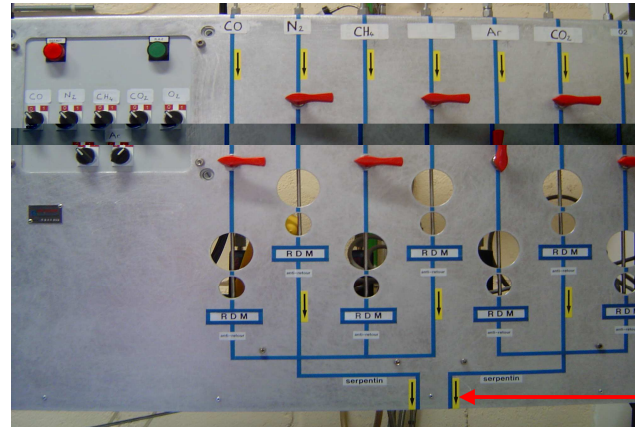
**Bruyère Arborescente**

**Ciste de Montpellier**



# Expériences

## PSR : LCD Poitiers



Introduction de l'oxydant

Canne capillaire d'introduction des gaz combustibles

	Détecteurs	Espèces
• GC 1	$773 < \text{Temp. four (K)} < 1273$ TCD	$\text{H}_2$
• GC 2	$\Delta T < 10 \text{ K}$	
• GC 3	$6 < \text{Richesse} < 1,4$ TCD	$\text{CO}, \text{N}_2, \text{O}_2$
• GC 4	FID	$\text{CO}_2$
• GC 5	Temps de séjour fixe $t = 1,3 \text{ s}$	$\text{C}_1\text{-C}_3$

Four électrique

Réacteur

Sonde de prélèvement sonique

Thermocouple

Évacuation des gaz



# Expériences

## Mélange gazeux complexe

Le mélange gazeux est majoritairement composé de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  quel que soit le végétal. (Expé. en Four Tubulaire au LCD)

Pin Maritime

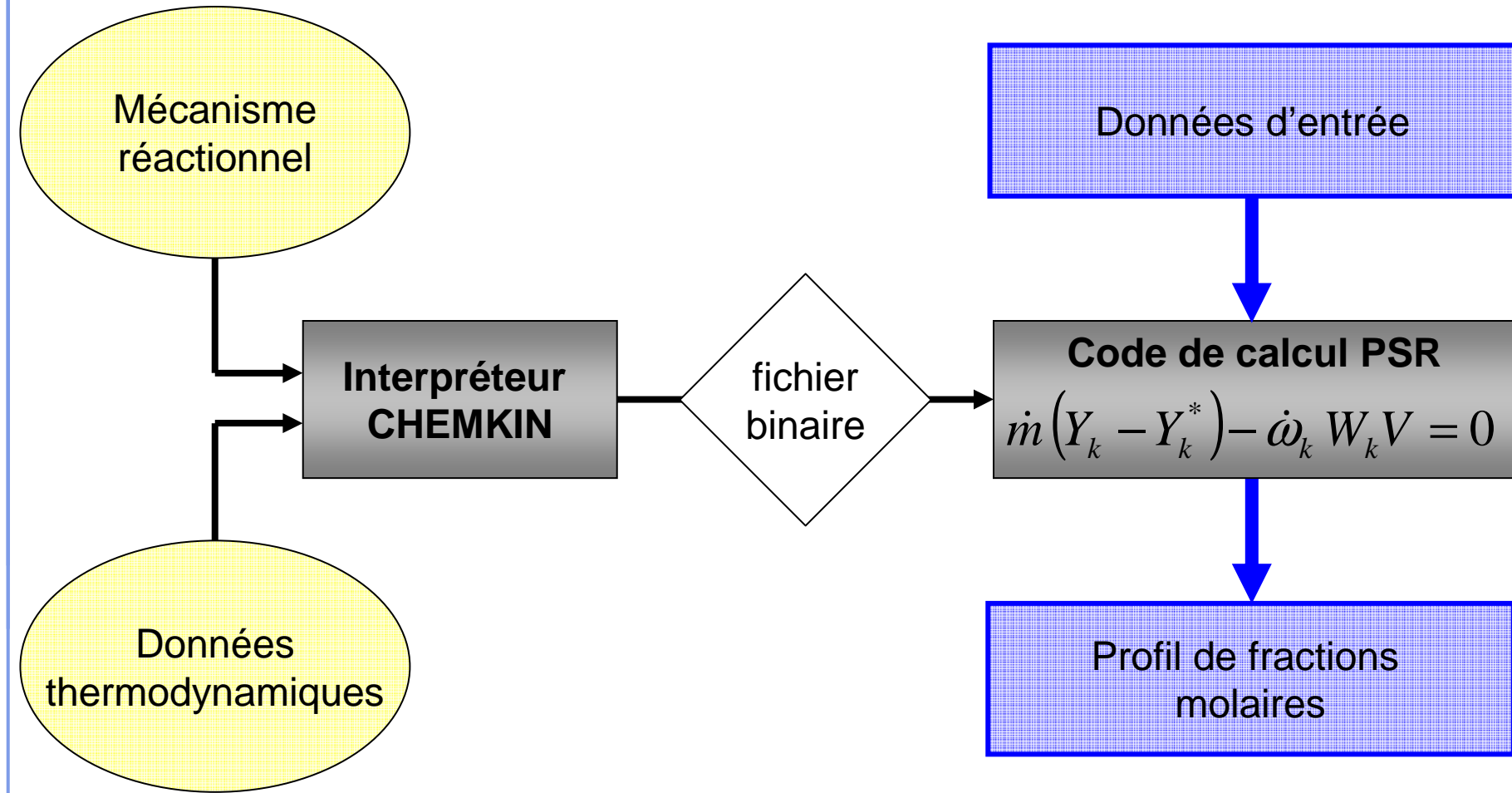
Facteur dilution : 9,2

Pourcentages volumiques en entrée du PSR

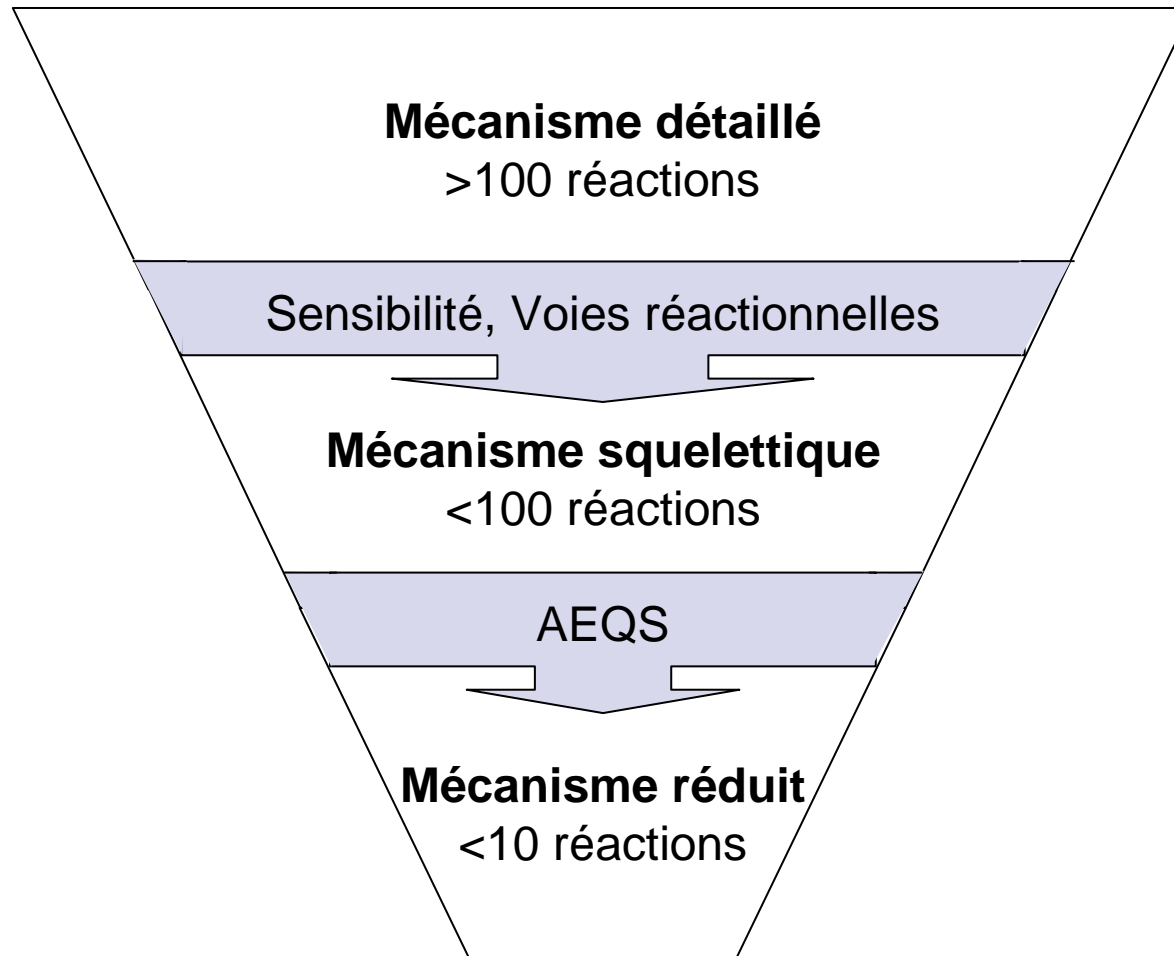
Richesse	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	Ar
0,6	2,00	3,33	5,57	9,44	37,76	41,90
1,0				5,66	22,66	60,78
1,4				4,05	16,18	68,87

# Simulations

Chemkin®



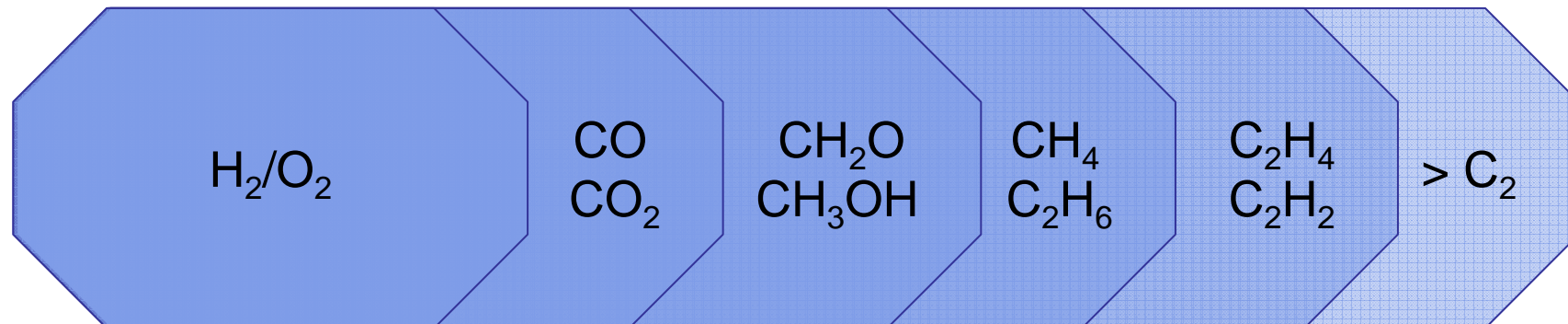
# Approche de modélisation



# Mécanismes détaillés

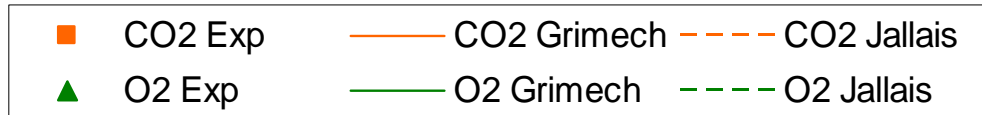
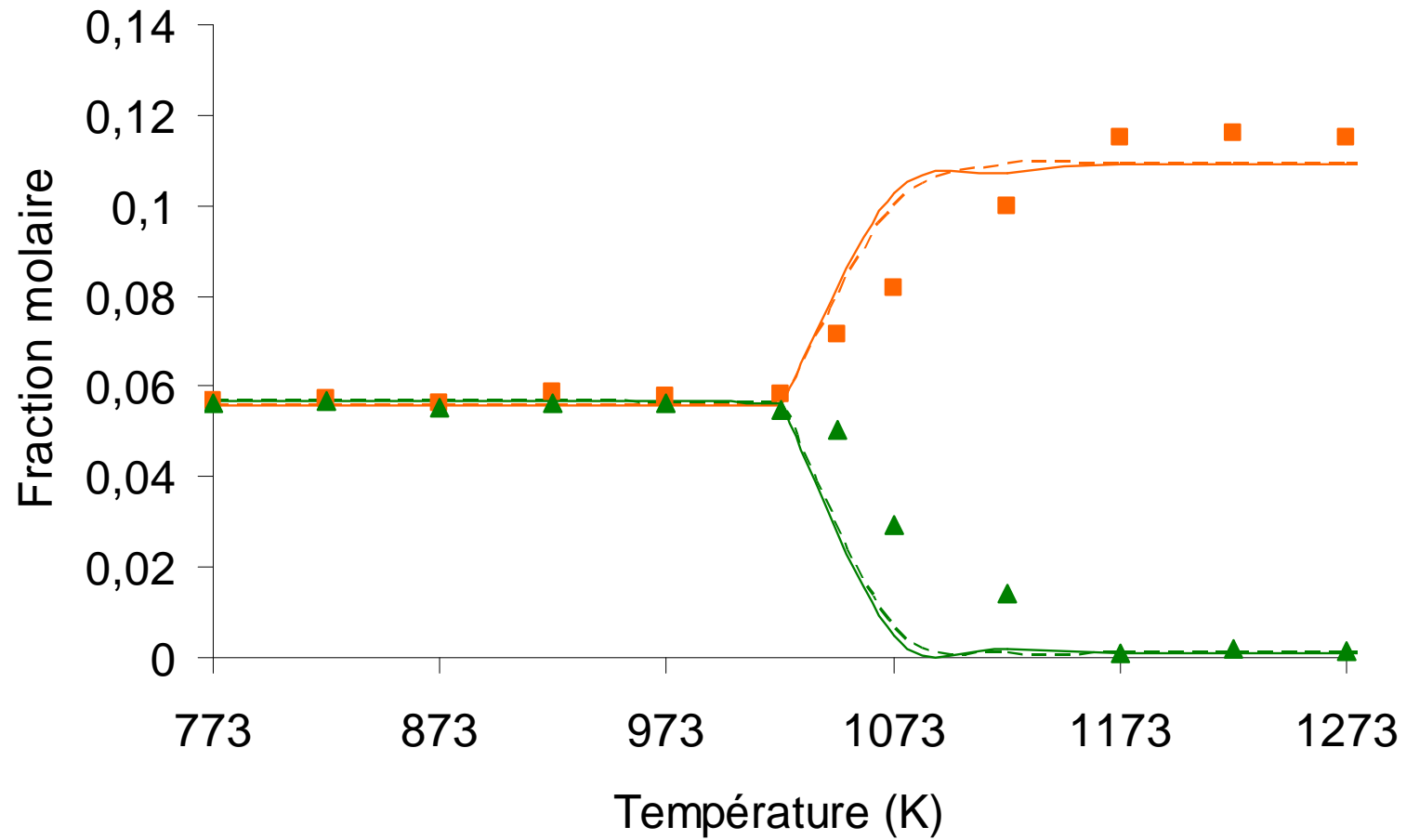
- Gri-Mech 3.0 ( 325 réactions et 53 espèces)
  - Description de l'oxydation du méthane et de la chimie de l'azote
- Jallais ( 322 réactions et 40 espèces)
  - Description de l'oxydation du méthane

Rarement utilisés pour des mélanges





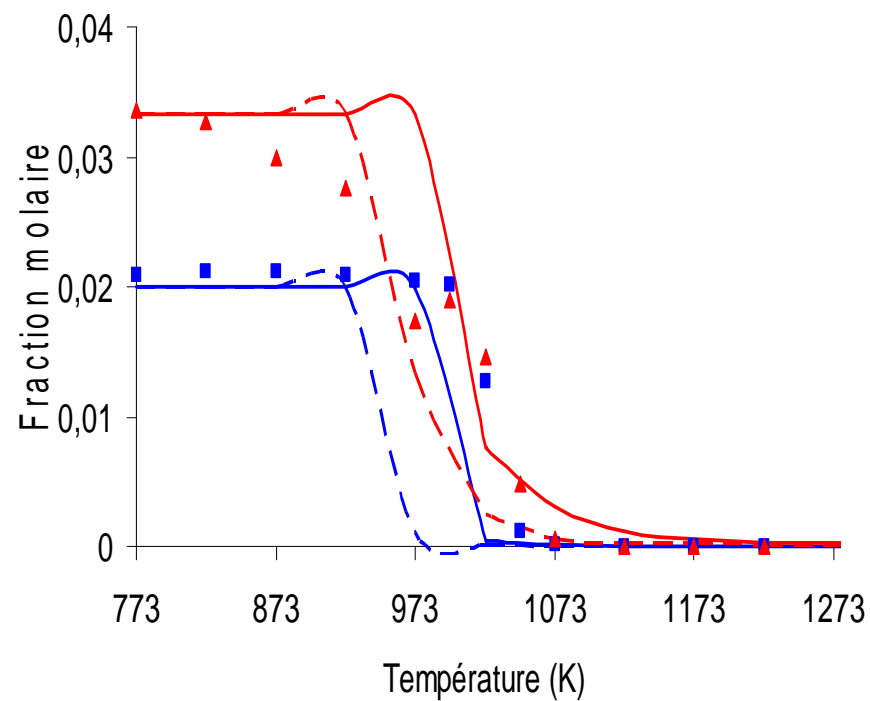
$\Phi = 1$  CH<sub>4</sub> - CO



# Mécanismes détaillés

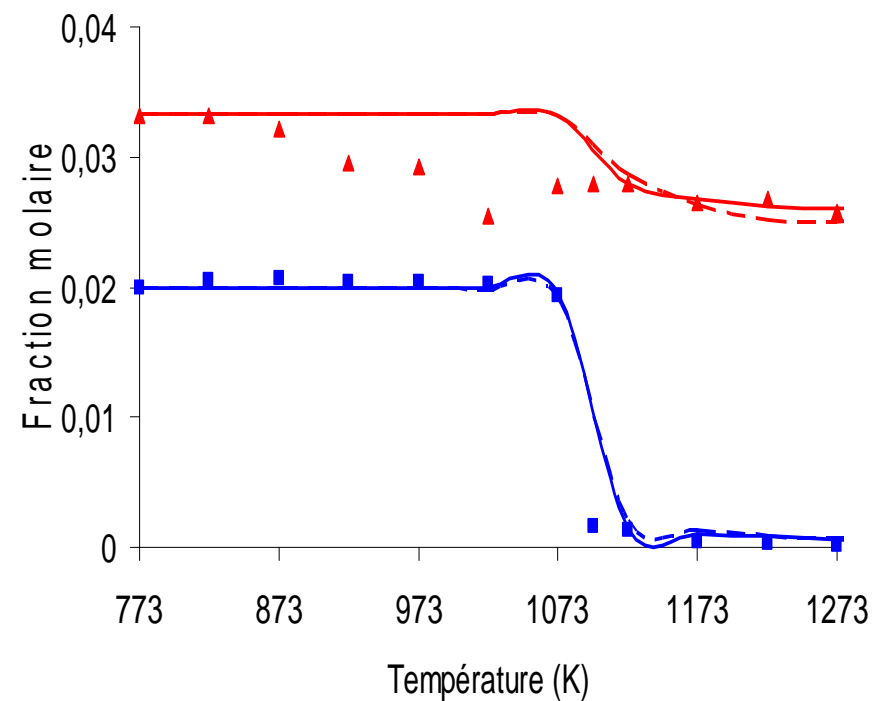
CH<sub>4</sub> - CO

$\Phi = 0,6$



■ CH<sub>4</sub> Exp    — CH<sub>4</sub> Grimech    - - CH<sub>4</sub> Jallais  
▲ CO Exp    — CO Grimech    - - CO Jallais

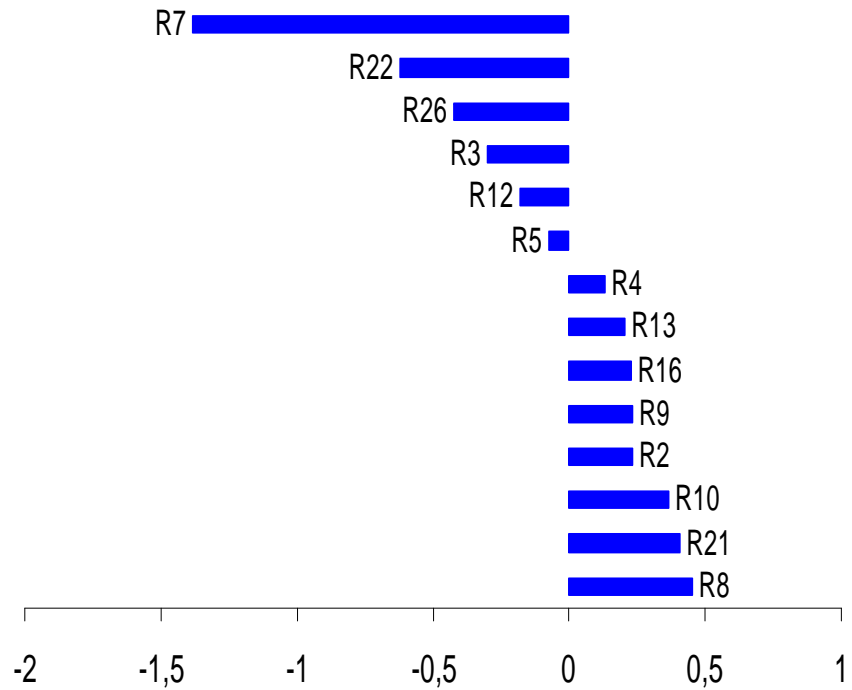
$\Phi = 1,4$



■ CH<sub>4</sub> Exp    — CH<sub>4</sub> Grimech    - - CH<sub>4</sub> Jallais  
▲ CO Exp    — CO Grimech    - - CO Jallais

# Mécanisme squelettique

## Exemple de ROP

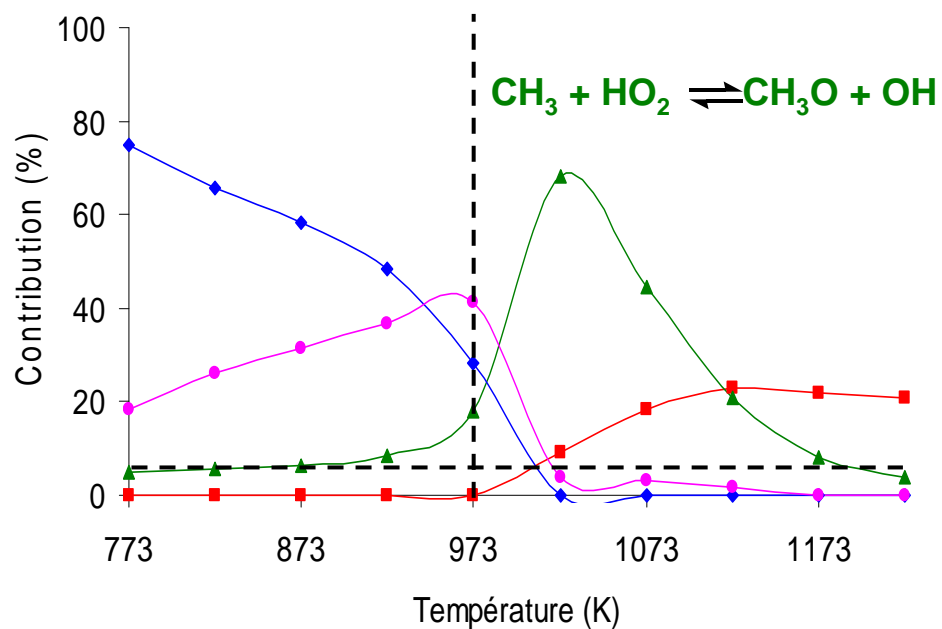


# Mécanisme squelettique

## Exemple d'analyse des voies réactionnelles

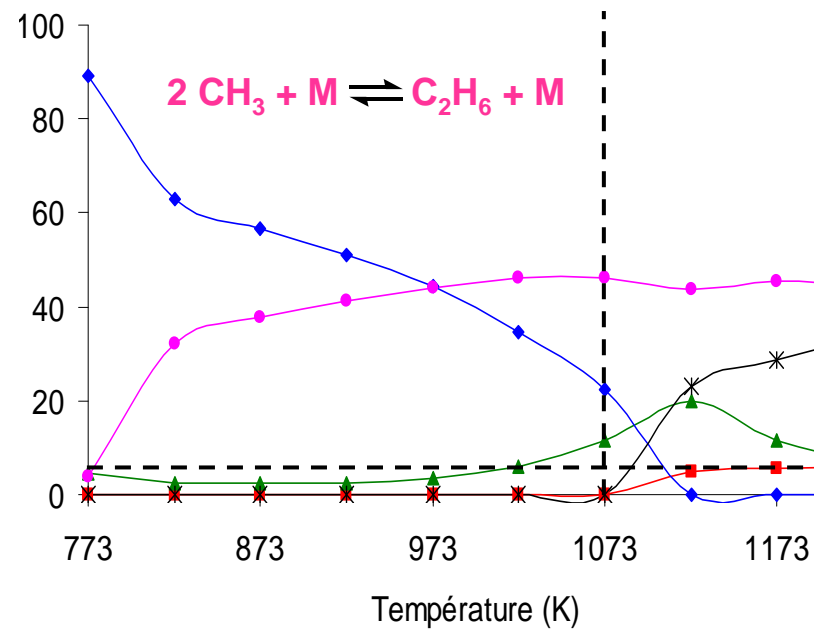
### Contribution à la consommation du radical $\text{CH}_3$

$\Phi = 0,6$



■ R4 ▲ R26 ◆ R34 ● R37

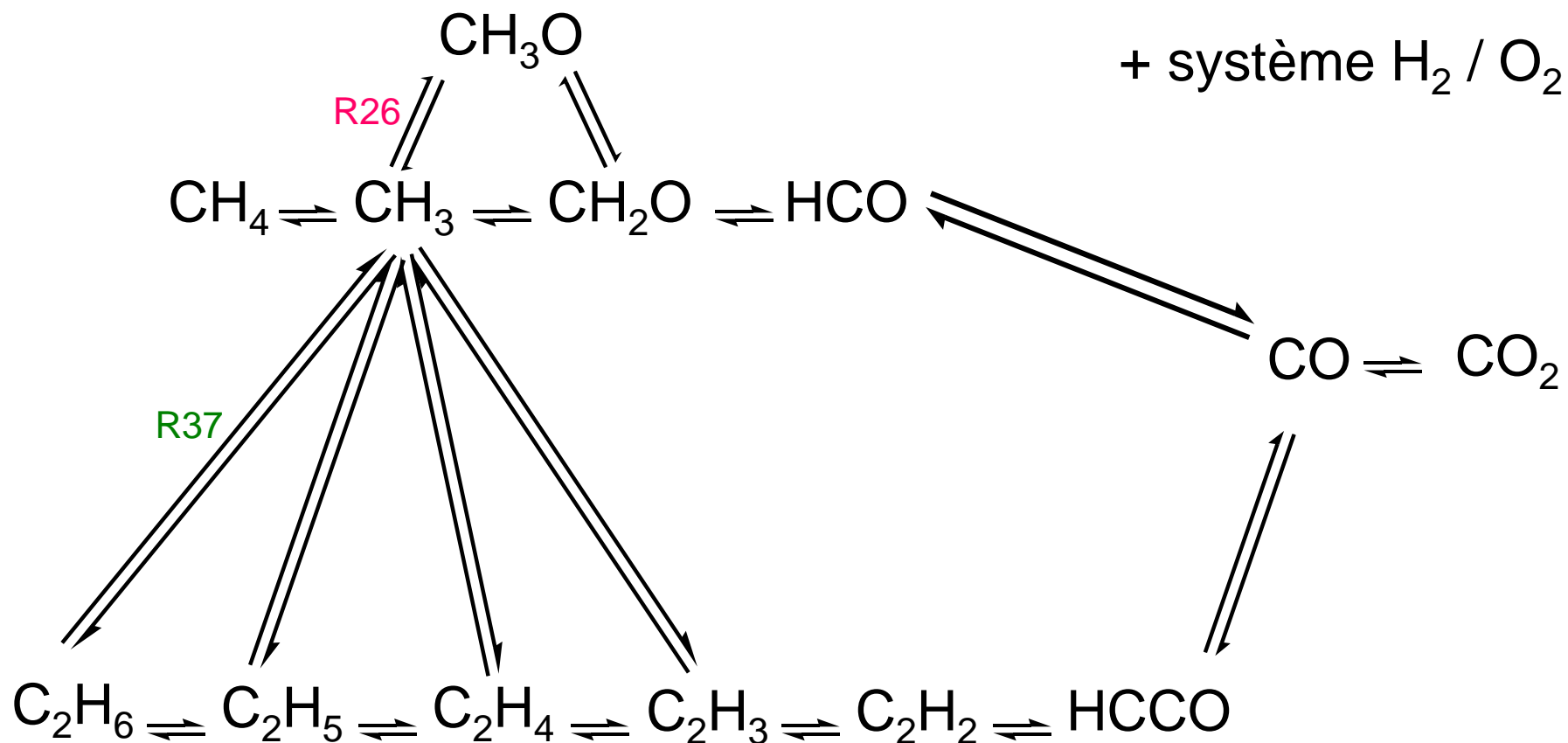
$\Phi = 1,4$



■ R4 ▲ R26 ◆ R34 ● R37 \* R18

# Mécanisme squelettique

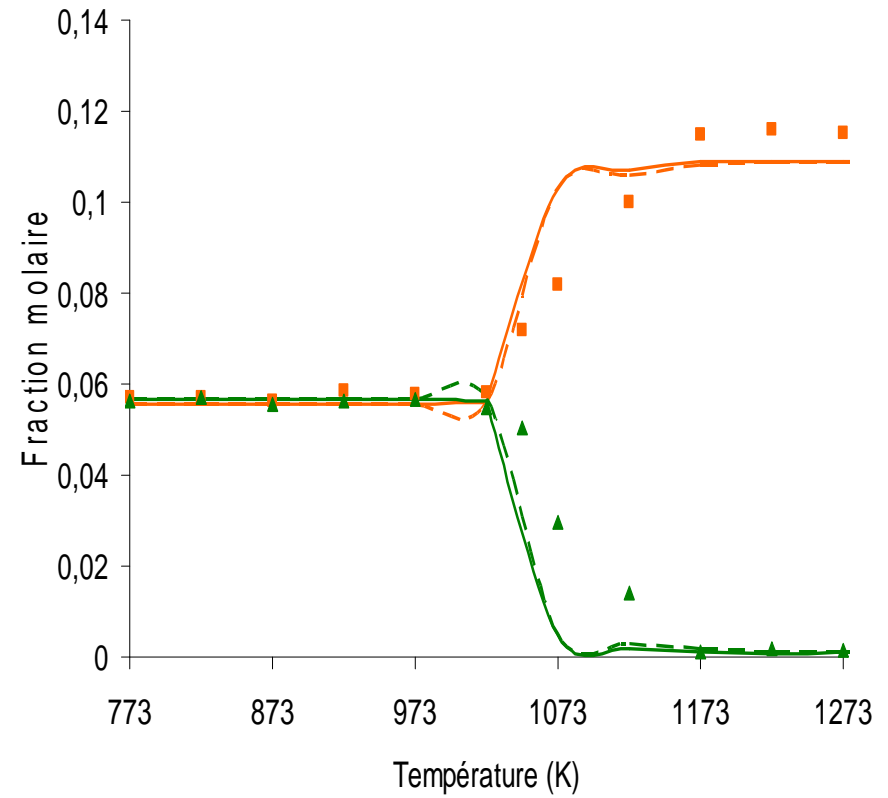
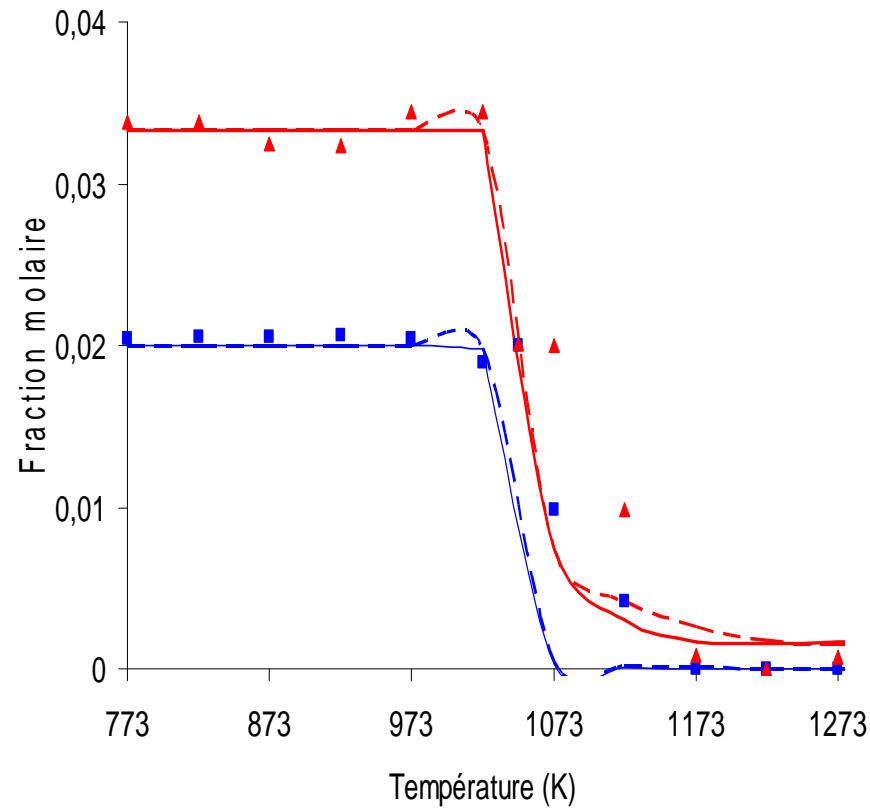
## Schéma réactionnel



49 réactions élémentaires et 20 espèces

# Mécanisme squelettique

$\Phi = 1$



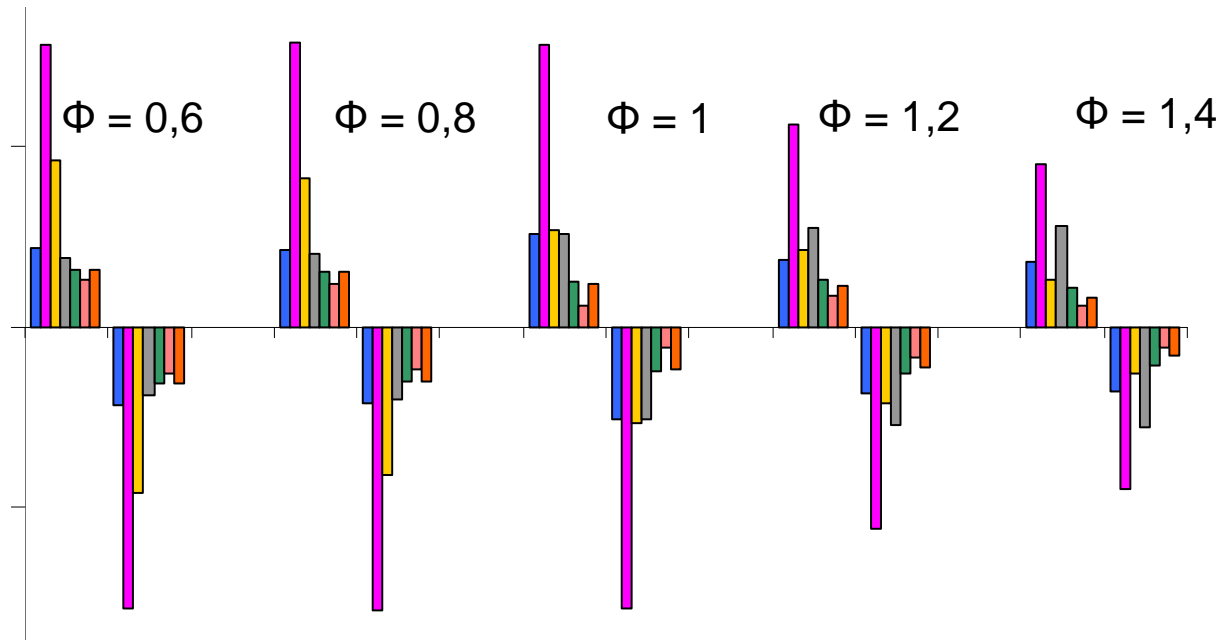
■ CH<sub>4</sub> Exp      — CH<sub>4</sub> Grimech      - - CH<sub>4</sub> MS  
▲ CO Exp      — CO Grimech      - - CO MS

■ CO<sub>2</sub> Exp      — CO<sub>2</sub> Grimech      - - CO<sub>2</sub> MS  
▲ O<sub>2</sub> Exp      — O<sub>2</sub> Grimech      - - O<sub>2</sub> MS

# Mécanisme réduit

## Espèces en AEQS

Taux de production/consommation (mol L<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)



AEQS

O  
OH  
HO<sub>2</sub>  
CH<sub>3</sub>  
CH<sub>3</sub>O  
CH<sub>2</sub>O  
HCO  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
HCCO

13 équations algébriques

$$\begin{aligned} L(Y_{\text{HCO}}) = & \omega_5 + \omega_7 + \omega_{18} + \omega_{29} \\ & + \omega_{36} + \omega_{40} - \omega_{45} - \omega_{46} = 0 \end{aligned}$$

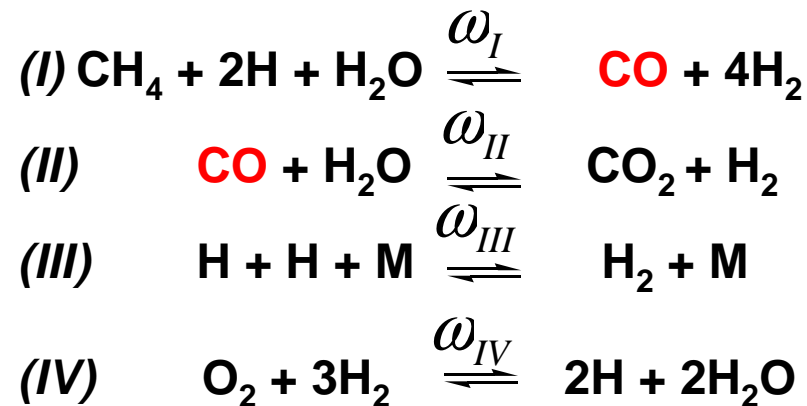
# Mécanisme réduit

Combinaisons linéaires des  $L(Y_{AEQS})$  :

$$L(Y_{CO}) = \underbrace{(\omega_3 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{33} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42})}_{\omega_I} - \underbrace{(\omega_{30} + \omega_{35} + \omega_{37})}_{\omega_{II}}$$

20 – 13 = 7 espèces instationnaires

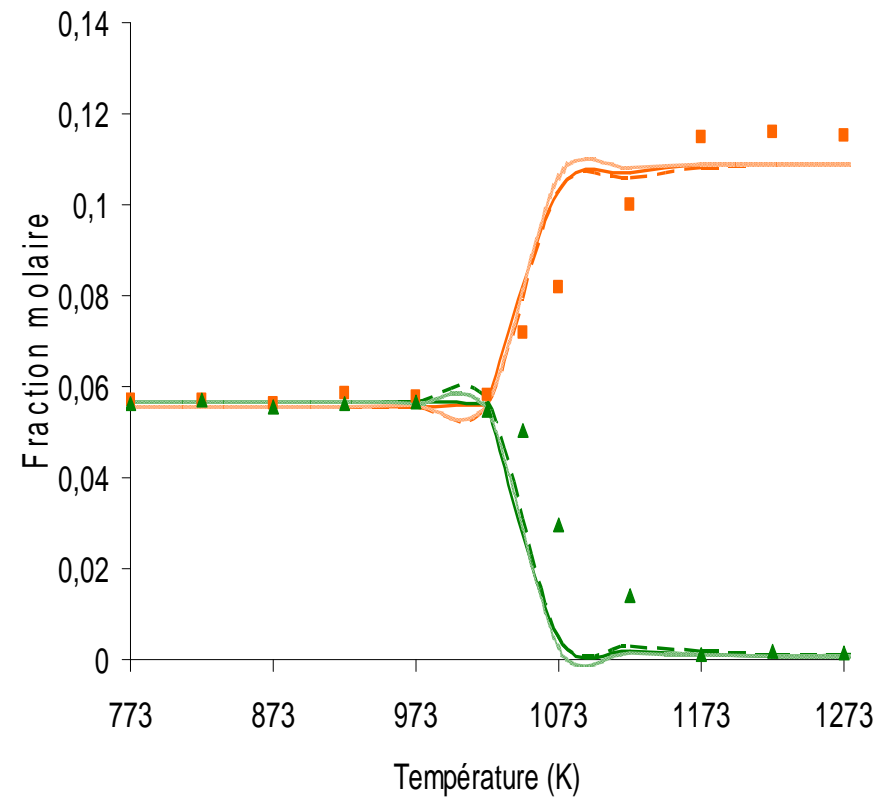
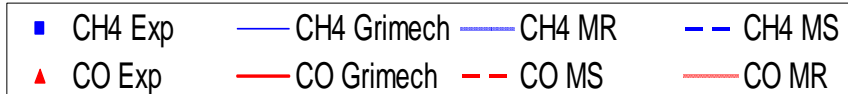
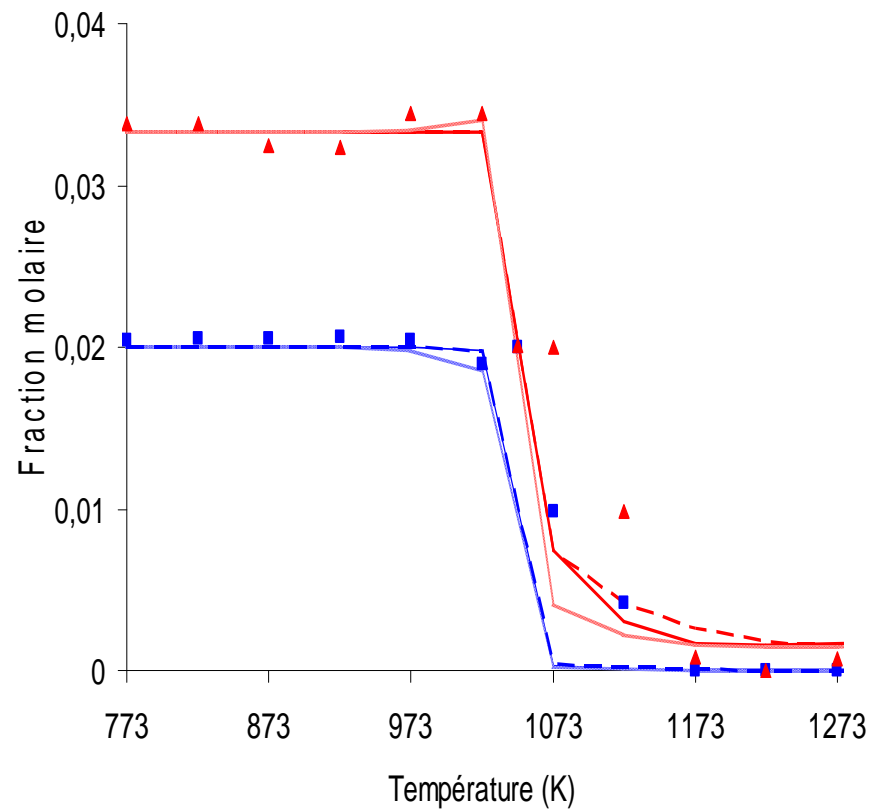
7 équations différentielles



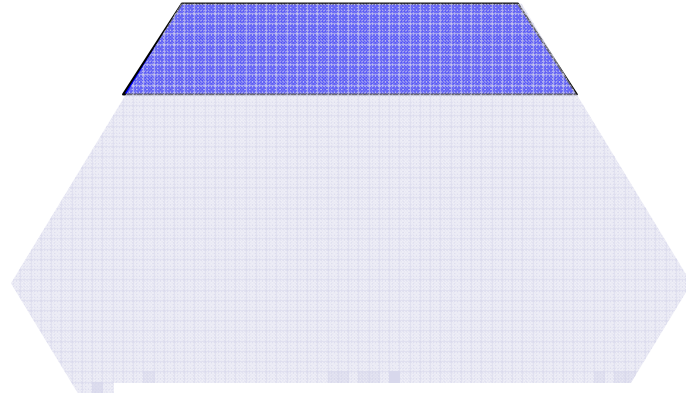


# Mécanisme réduit

$\Phi = 1$



# Conclusion



## Perspectives

- ❑ Etudier d'autres compositions et des mélanges plus complexes
- ❑ Utiliser le MS et le MR dans un code d'écoulement réactif
- ❑ Analyser la formation des suies et des NOx

# 6th Mediterranean Combustion Symposium

- Porticcio - Ajaccio (Corse)
- 7 – 11 juin 2009
- 1<sup>er</sup> mars : soumission full papers
- 15 avril : résumés « work in progress »
- Soumission et enregistrement sur le site de l'ICHMT : <http://www.ichmt.org/mcs-6>
- Contacts : [MCS6@univ-corse.fr](mailto:MCS6@univ-corse.fr)