

EHL CATHOL

*Production de bio-carburants par solvolyse
catalytique de la lignine*

Etude expérimentale et
numérique des performances de
ces biocarburants en combustion

*Nicolas Delort, Ismahane Meziane, Roda Bounaceur, Olivier Herbinet,
Jérémy Bourgalais, Frédérique Battin-Leclerc*

SFGP 2022 – Mardi 8 Novembre 2022



- I. Le projet EHLCATHOL**
- II. Propriétés générales des biocarburants
- III. Etude en combustion
- IV. Conclusion et Perspectives

I. Le projet EHLCATHOL



Membres du projet

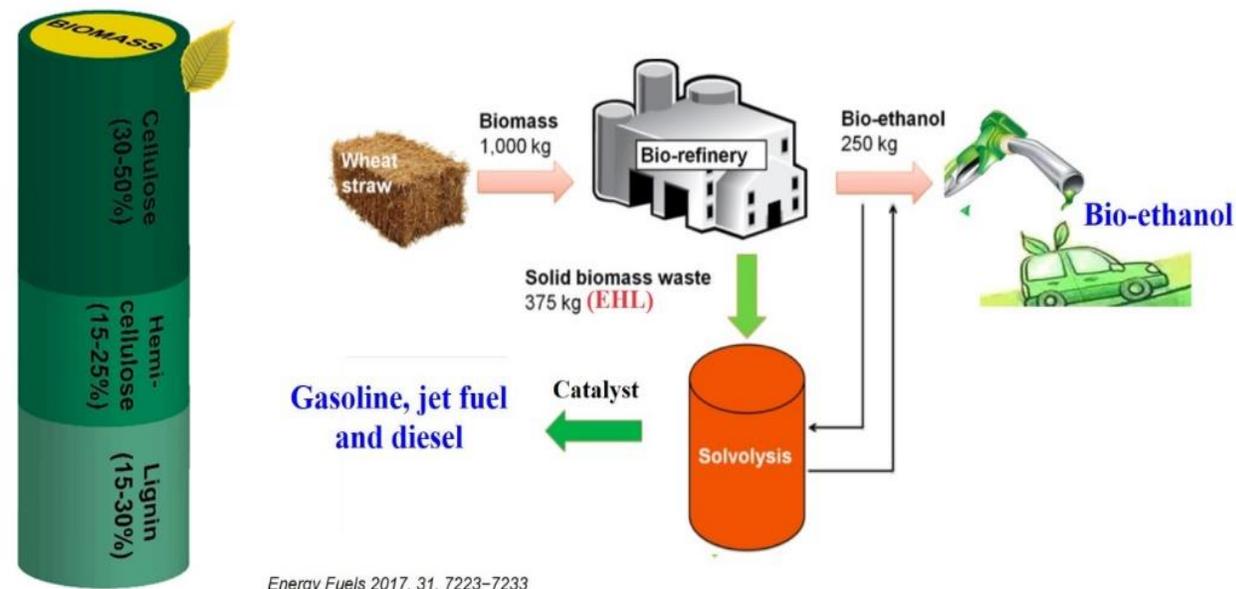


Equipe au LRG

Neutralité carbone en 2050

Biocarburant de Seconde Génération

Valorisation de l'EHL



Notre contribution

Caractérisation expérimentale et modélisation
de la combustion et des émissions

<http://ehlcathol.eu/>

I. Le projet EHL CATHOL

II. Propriétés générales des biocarburants

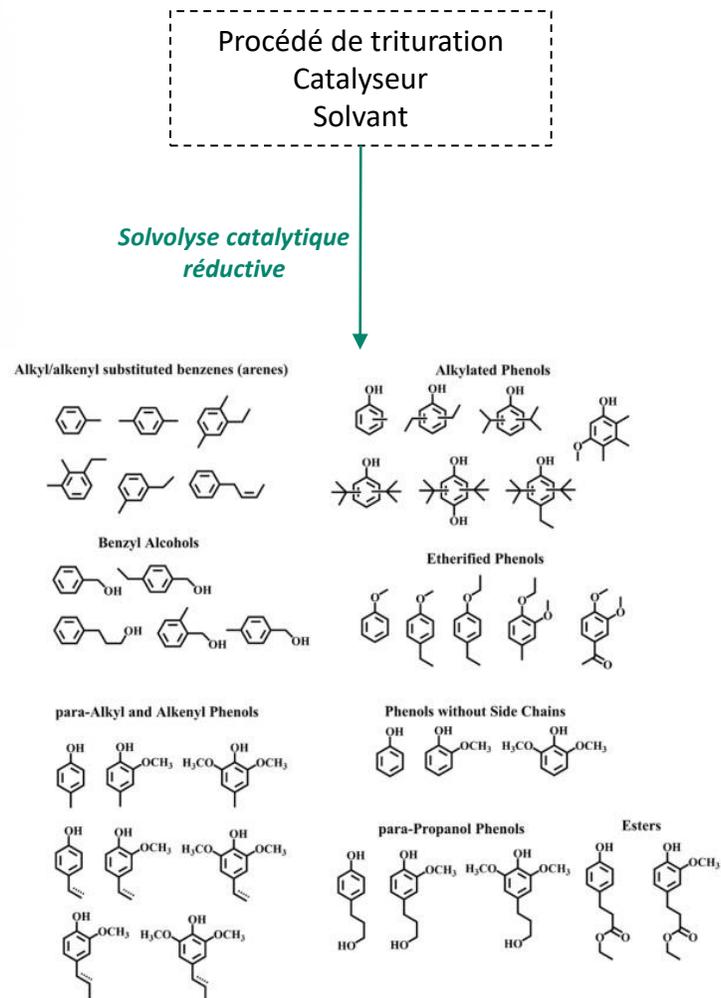
III. Etude en combustion

IV. Conclusion et Perspectives

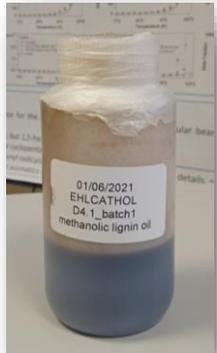
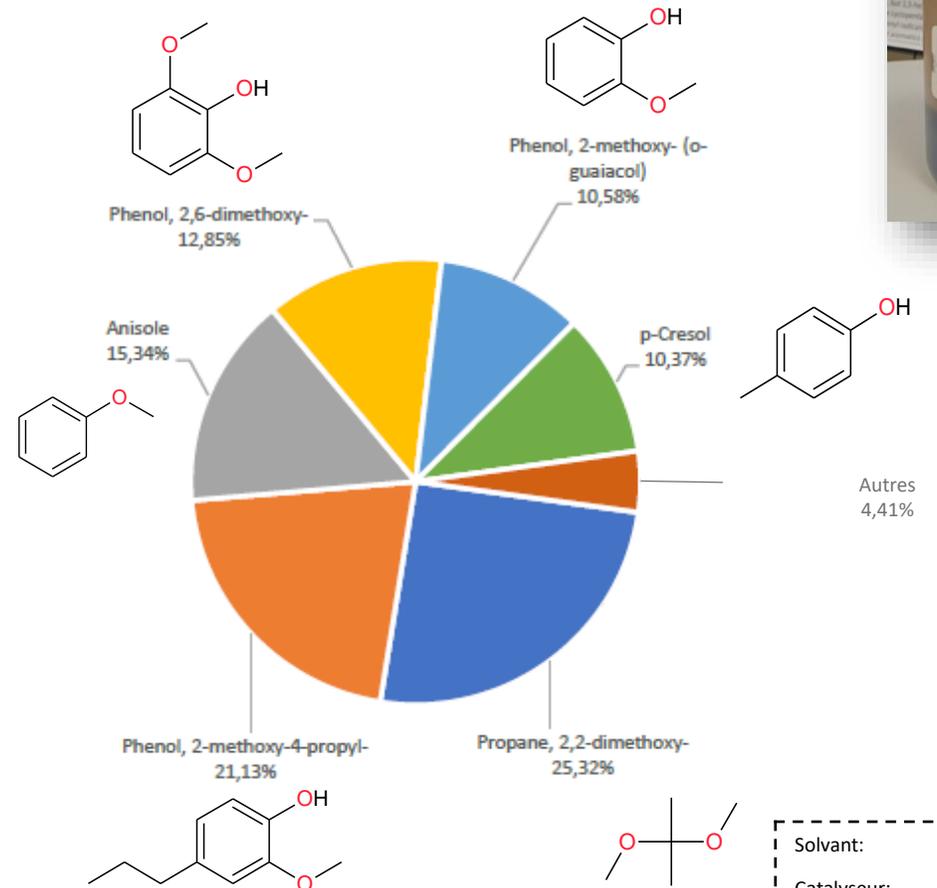
II. Propriétés générales des biocarburants

Composition

Etude bibliographique¹



Analyse d'échantillon



Solvant:	Méthanol
Catalyseur:	Pd/C
Pression:	30 bar dans H ₂
Température:	250 °C

¹ Battin-Leclerc, **Delort** et al., *Catalysis Today* (2022)

II. Propriétés générales des biocarburants

Propriétés des composés

Espèces	PCI		RON	CN	ρ kg/m ³	T _{évap} K
	MJ/kg	MJ/L				
benzène	40.3	34.5	102 ± 5	14	855	353
toluène	40.9 ± 0.4	35.3	116 ± 10	6 ± 3	862	383
o-xylène	40.9 ± 0.1	35.6	113 ± 8	8	870	417
m-xylène	41.4 ± 0.6	35.4	122 ± 21	7	855	412
p-xylène	41.5 ± 0.5	35.2	121 ± 18	6	849	411
ethylbenzène	41.6 ± 0.4	35.6	108 ± 8	6	855	409
1,2,3-triméthylbenzène	41.2	36.7	110 ± 9	10	891	449
1,2,4-triméthylbenzène	41.2	35.1	148	9	857	442
1,3,5-triméthylbenzène	41.2	34.7	138 ± 45	8	842	438
phénol	31.3	33.3	--	--	1065	455
catéchol	27.7	37.2	--	--	1344	519
benzaldéhyde	32.1	32.5	--	--	1014	452
o-crésol	32.7	33.6	--	--	1028	464
m-crésol	32.8	33.8	--	--	1030	475
p-crésol	29.6	33.7	153	--	1140	475
anisole	33.7 ± 0.3	33.0	114 ± 10	6 ± 1	980	427
benzyl alcool	34.6	36.0	--	29	1041	478
o-guaiacol	27.5	31.0	--	19	1129	478
2-phényléthanol	35.0 ± 1.4	35.6	116 ± 11	8	1021	493
4-méthylanisole	34.4	33.3	104	7	969	448
Essence	≈ 43	30.1-33.3	>95	~23	720-775	< 483
Kérosène	> 42.8	32.3-36.1	--	≈ 30-50	750-840	< 573
Diésel	≈ 42	34.4-35.5	--	>51	820-845	< 653

Excellentes performances
en moteur à allumage
commandé

Limite ou au-delà
des standards



Utilisation en
mélange avec
d'autres composés

- I. Le projet EHL CATHOL
- II. Propriétés générales des biocarburants

III. Etude en combustion

- IV. Conclusion et Perspectives

III. Etude en combustion

Outils et grandeurs d'intérêt



*Machine à
compression rapide*



*Tube à onde
de choc*



Brûleurs



*Réacteur
parfaitement agité*



Réacteur tubulaire

Délais d'auto-inflammation

Vitesses de flamme

Profils d'espèces



- I. Le projet EHLCATHOL
- II. Propriétés générales des biocarburants
- III. Etude en combustion

1. Mesures de vitesses de flamme

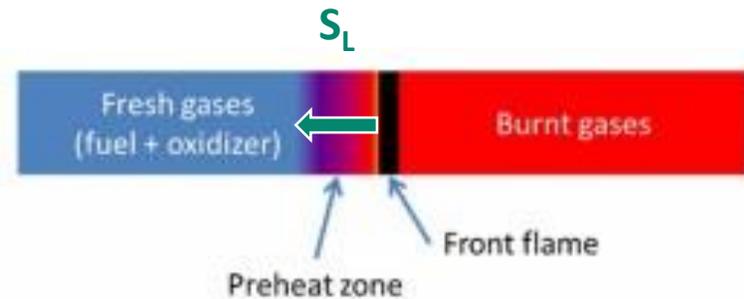
2. Modélisation en chimie détaillée

- IV. Conclusion et Perspectives

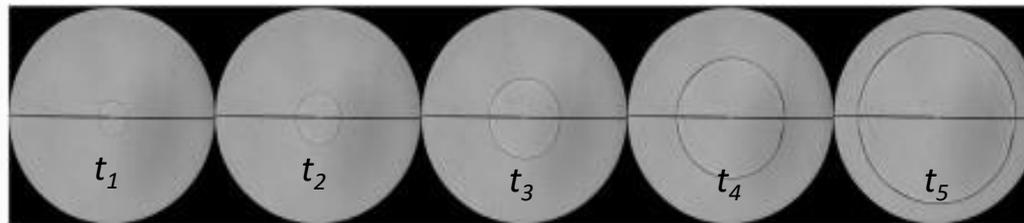
III. 1. Mesures de vitesses de flamme

Introduction

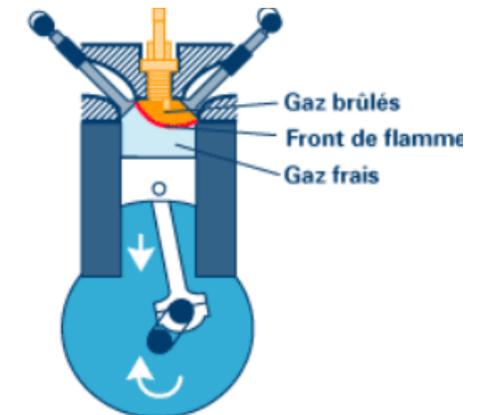
- Définition : vitesse de propagation du front de flamme relativement aux gaz frais



$$\text{Richesse } \Phi = \frac{\dot{m}_{fuel}}{\dot{m}_{O_2}} \left(\frac{\dot{m}_{fuel}}{\dot{m}_{O_2}} \right)_{\text{stoéchiométrie}}$$



Propagation de flamme dans une chambre sphérique¹



Phase de combustion en moteur à allumage commandé

- Intérêt : Grandeur fondamentale (laminaire et adiabatique)
Validation des modèles cinétiques chimiques

¹ Wang et al., *Combustion and Flame* 184 (2017) 312–323

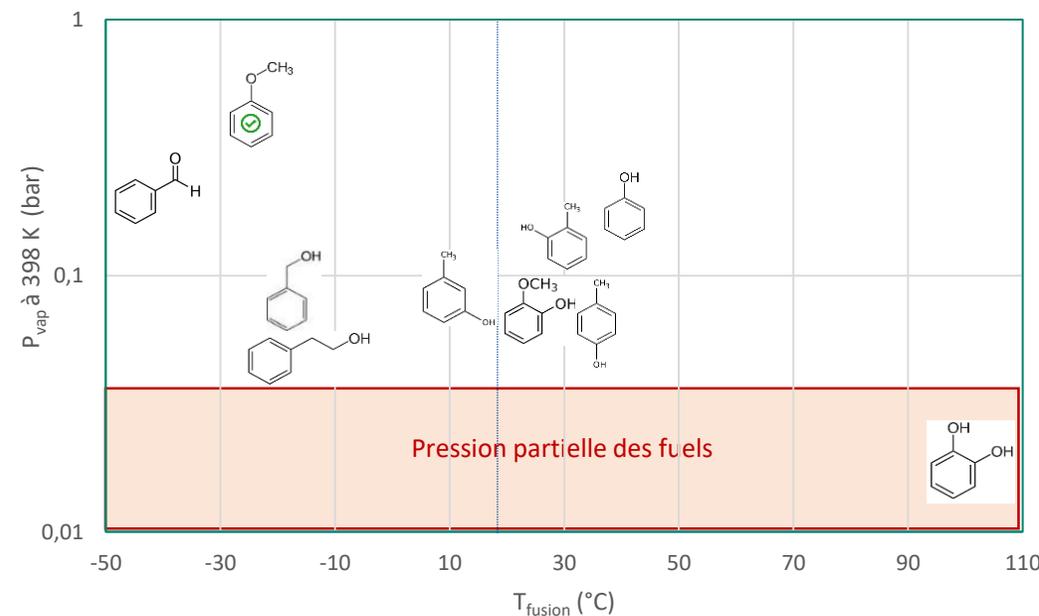
III. 1. Mesures de vitesses de flamme

Conditions d'étude

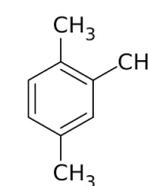
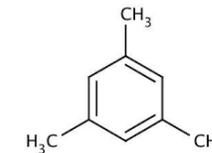
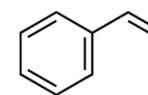
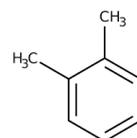
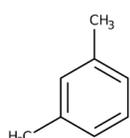
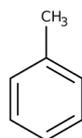
Pression atmosphérique

Espèces	T _{ambiante}	358 K	398 K
Toluène	✓	✓	✓
o-, m-, p- xylène	✗	✓	✓
Styrene	✗	✓	✓
1.2.4-, 1.3.5-triméthylbenzène	✗	✓	✓
Anisole	✗	✓	✓
Benzaldéhyde	✗	✗	✓
o-, m-, p- crésol	✗	✗	✓
Guaiacol	✗	✗	✓
Benzyl alcool	✗	✗	✓
2-phényl éthanol	✗	✗	✓
Phénol	✗	✗	✓

Température ambiante
≈ 20 °C

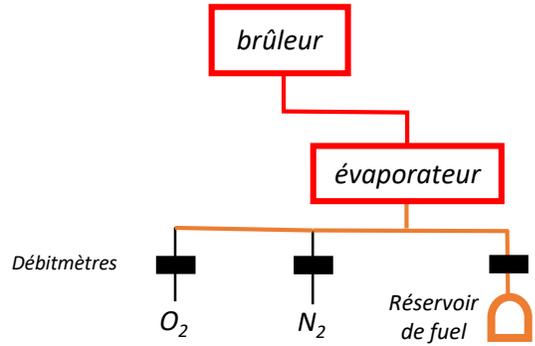


Aucune donnée
existante

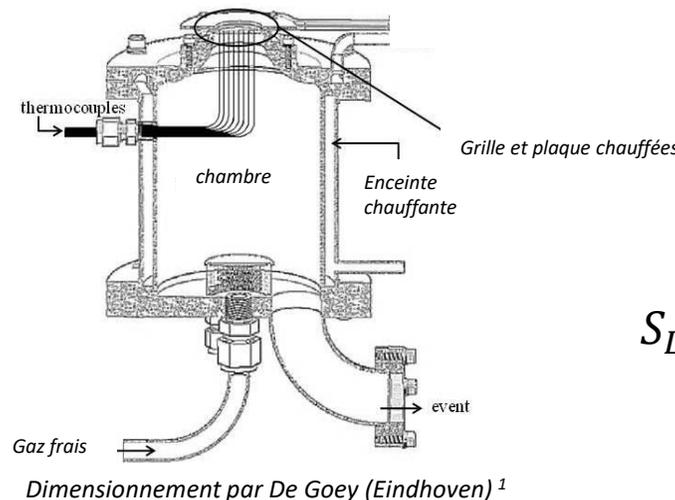
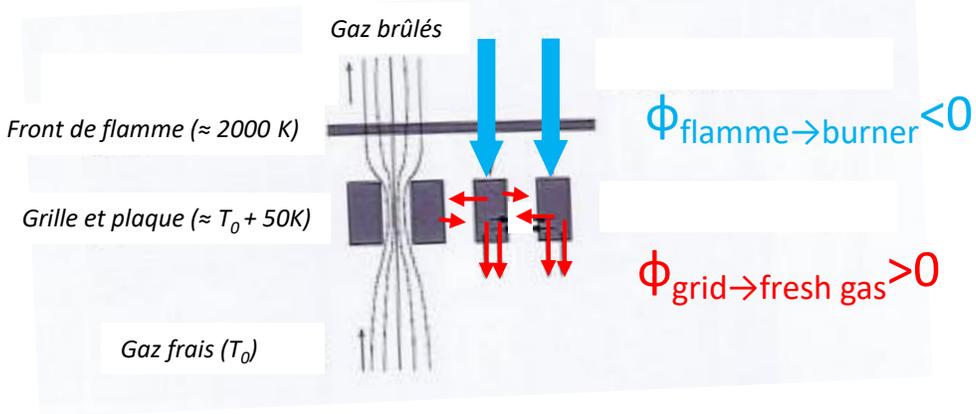


III. 1. Mesures de vitesses de flamme

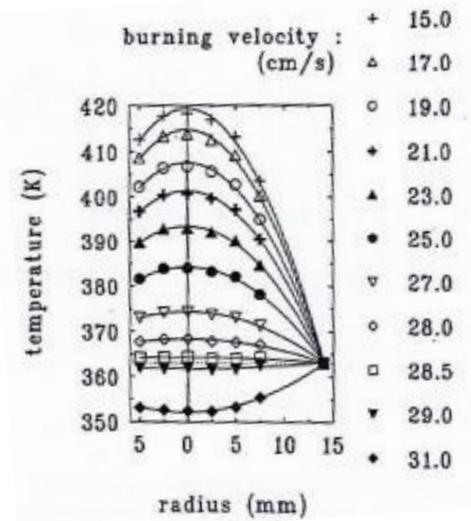
Le brûleur à flamme plate



Méthode du flux de chaleur ²



$$S_L = \frac{Q_V}{S}$$



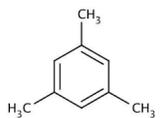
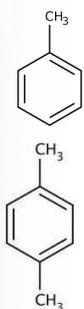
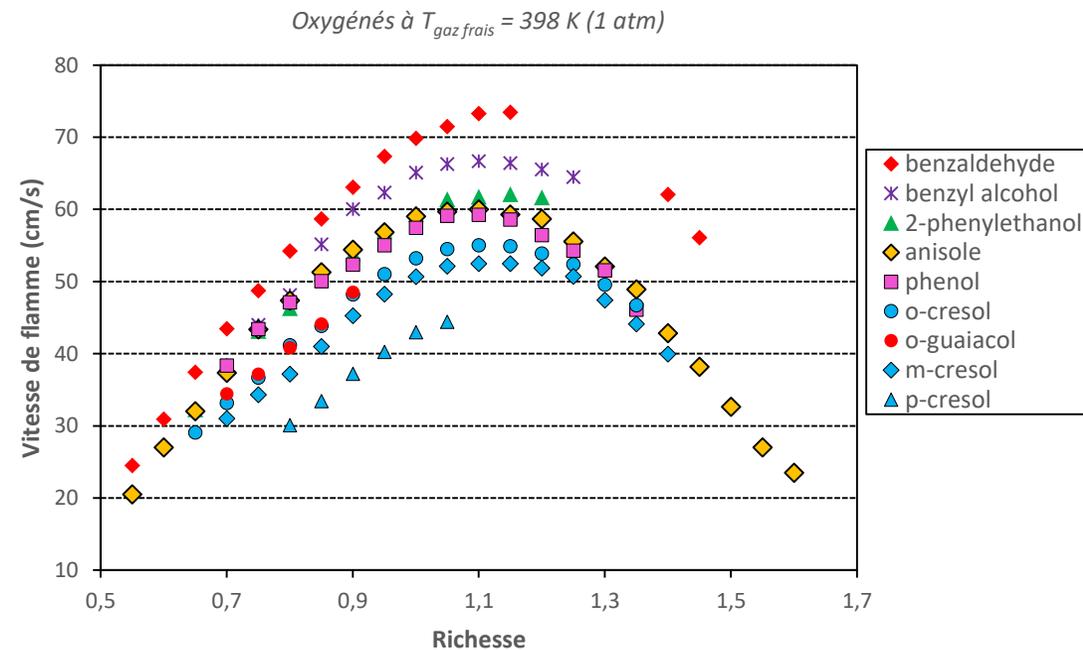
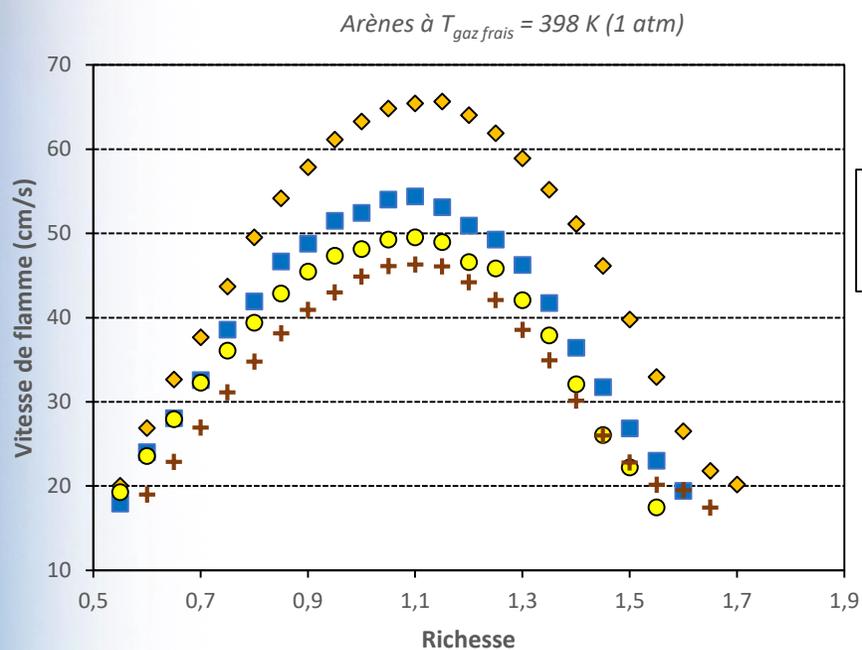
¹ Bosschaart and De Goeij, *Combustion and Flame* 136 (2004) 261–269

² Dirrenberger (thèse, 2014)

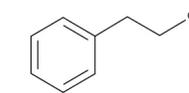
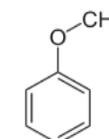
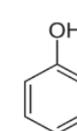
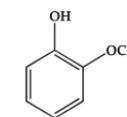
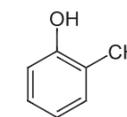
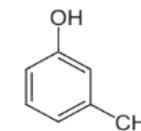
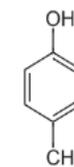


III. 1. Mesures de vitesses de flamme

Résultats



- Les xylènes (resp. triméthylbenzènes) ont la même vitesse de flamme
- Le nombre de groupes méthyl abaisse la vitesse de flamme
- Les crésols ont des vitesses de flamme différentes
- Les points du o-crésol et du o-guaiacol sont confondus
- Les valeurs pour le phénol, le 2-phényléthanol et l'anisole sont presque identiques
- Le groupe aldéhyde semble accélérer la flamme



- I. Le projet EHLCATHOL
- II. Propriétés générales des biocarburants
- III. Etude en combustion
 1. Mesures de vitesses de flamme
 - 2. Modélisation en chimie détaillée**
- IV. Conclusion et Perspectives

III. 2. Modélisation en chimie détaillée

Introduction

Mécanisme réactionnel

¹ !\REACTIONCLASS: \RH_R_ABSTRACTION	\A	\N	\EA
CH4+H<=>CH3+H2	6.140E+005	2.500	9587.0
CH4+O<=>CH3+OH	1.020E+009	1.500	8600.0
CH4+OH<=>CH3+H2O	5.830E+004	2.600	2190.0
CH4+HO2<=>CH3+H2O2	1.695E+001	3.740	21010.0
CH4+CH3O2<=>CH3+CH3O2H	9.600E-001	3.770	17810.0
CH3+HO2<=>CH4+O2	1.160E+005	2.230	-3022.0

Données thermodynamiques
et de transport

Enthalpie $\Delta_f H(T)$

Entropie $S(T)$

Capacité calorifique $C_p(T)$

Loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Vitesse de réaction [mol.s⁻¹]

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} \text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$$

Polarité
Diffusivité



¹ Burke et al., Combustion and Flame 165 (2016) 125–136

III. 2. Modélisation en chimie détaillée COLIBRI

COmbustion of **L**ignin derived **B**iofuel for **R**esearch and **I**nnovation

V3:

$C_0 - C_3$
Curran 2016¹

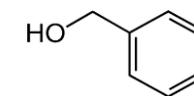
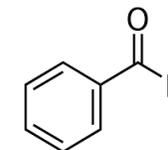
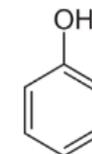
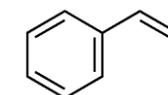
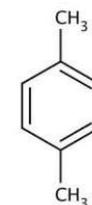
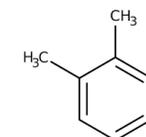
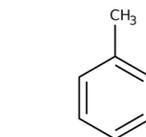
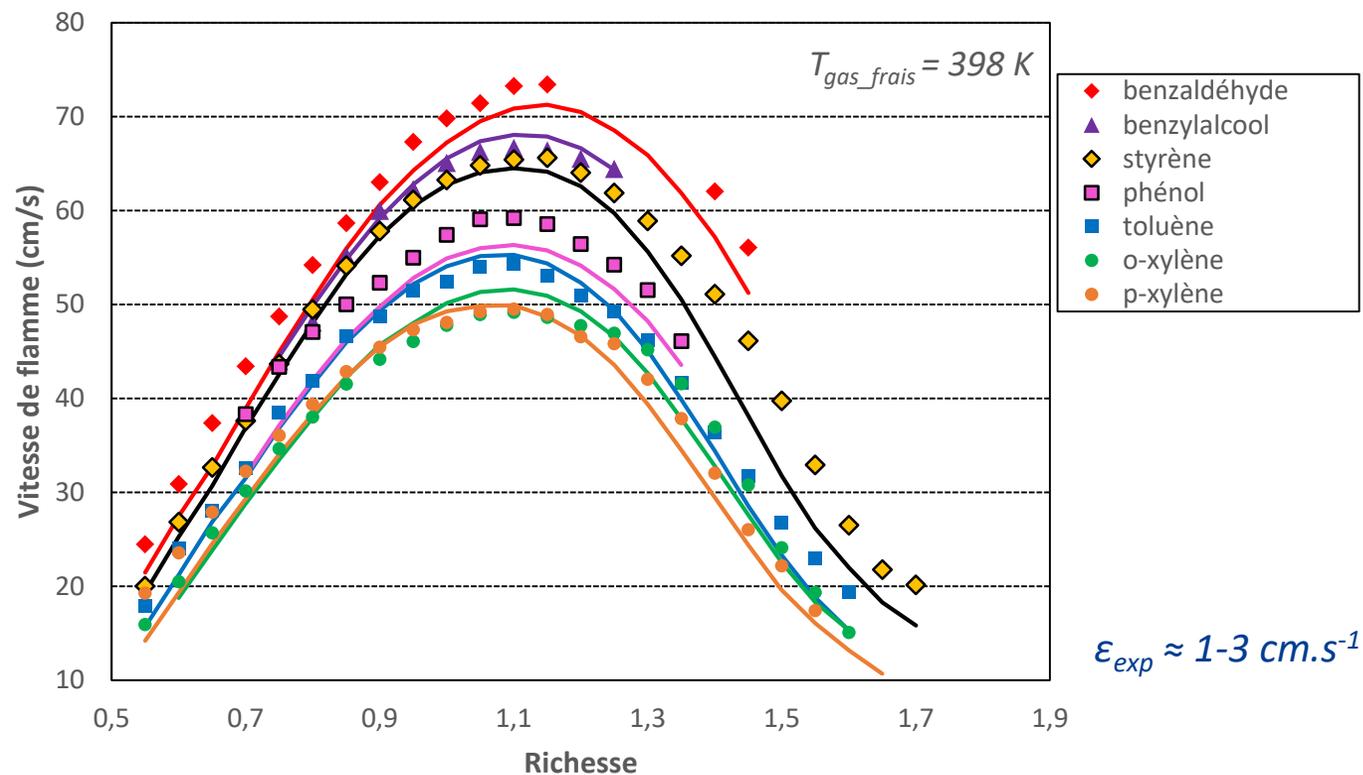
+

Toluène + PAH
Yuan 2015²

+

Xylènes
Kukkadapu 2018³

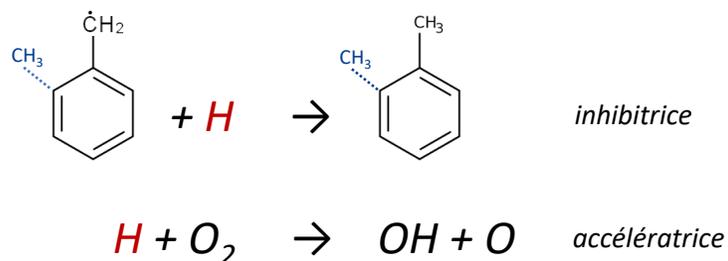
2400 réactions / 400 espèces



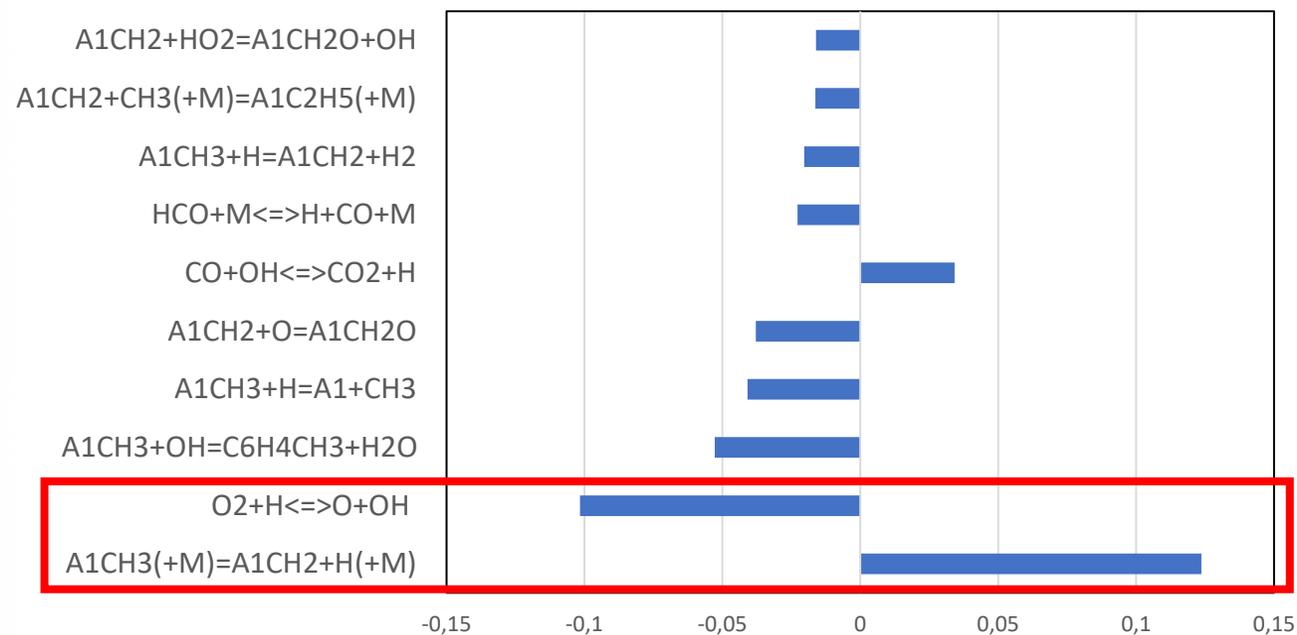
III. 2. Modélisation en chimie détaillée

Analyses

Toluène et Xylènes



Analyse de sensibilité du toluène (A1CH3)

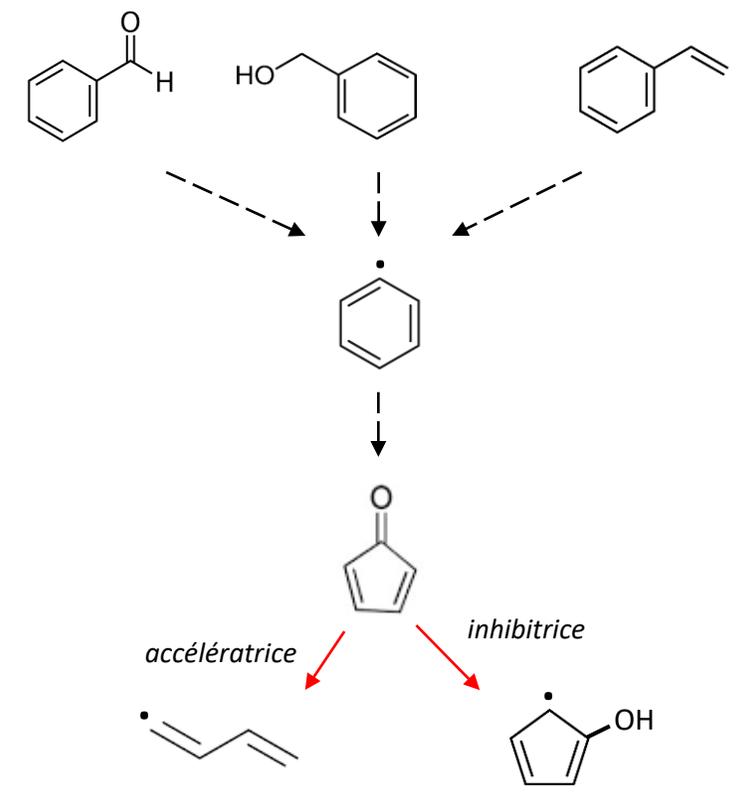


Richesse	1
Conversion du fuel	50%

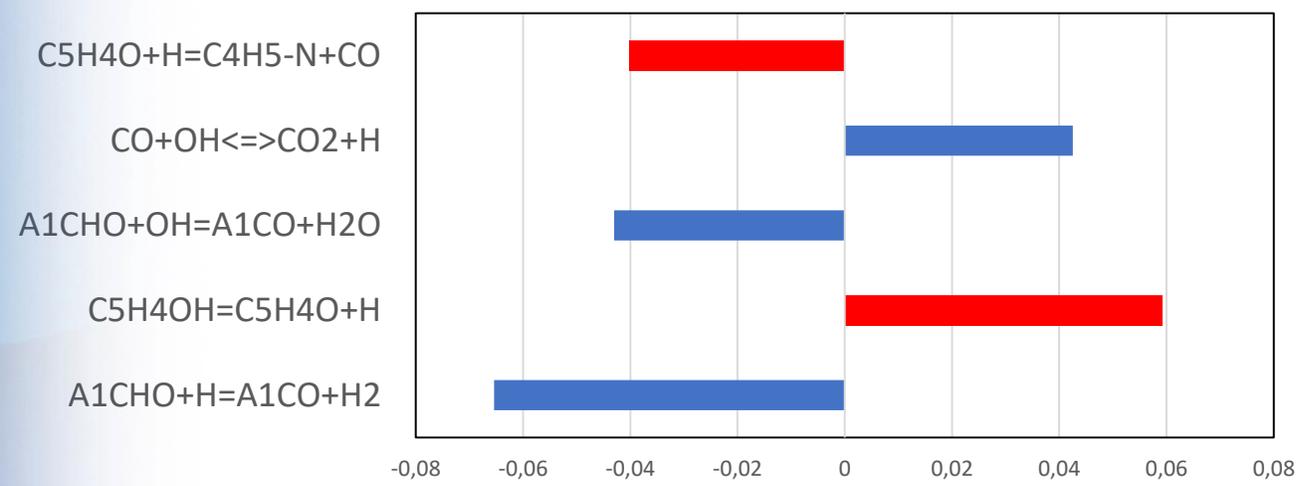
III. 2. Modélisation en chimie détaillée

Analyses

Benzaldéhyde, Benzylalcool et styrène



Analyse de sensibilité du benzaldéhyde (A1CHO)

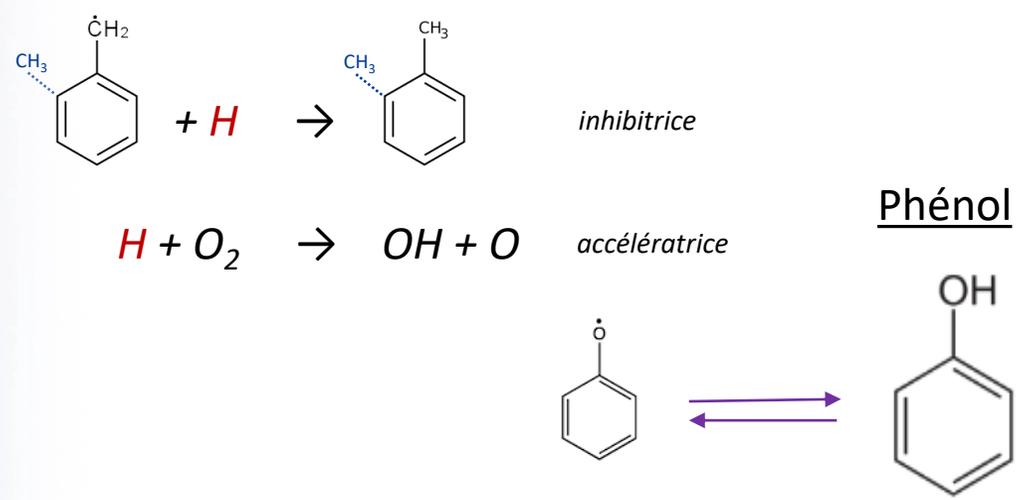


Richesse	1
Conversion du fuel	50%

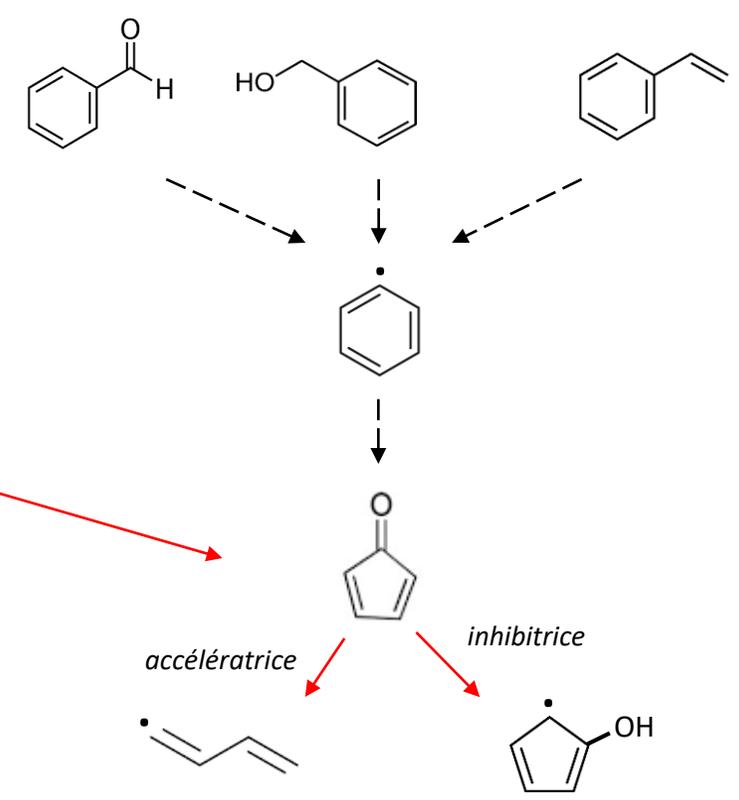
III. 2. Modélisation en chimie détaillée

Analyses

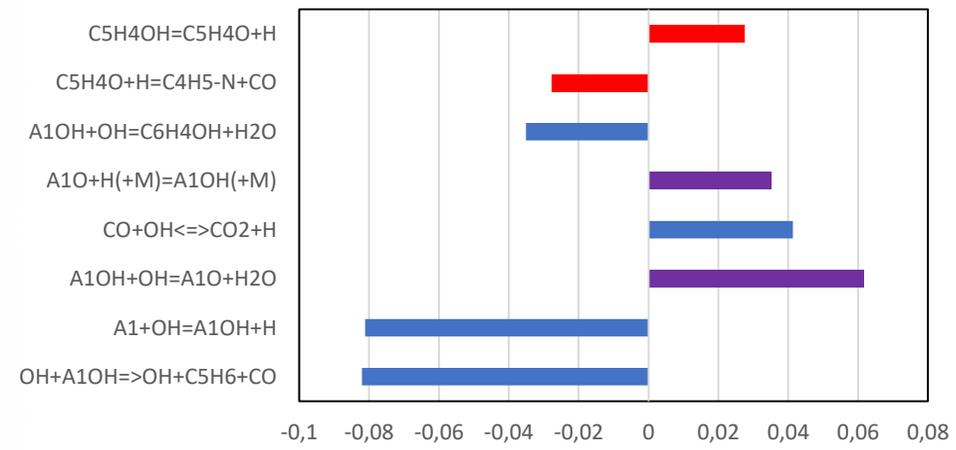
Toluène et Xylènes



Benzaldéhyde, Benzylalcool et styrène



Analyse de sensibilité du phénol (A1OH)



Richesse	1
Conversion du fuel	50%

- I. Le projet EHL CATHOL
- II. Propriétés générales des biocarburants
- III. Etude en combustion

IV. Conclusion et Perspectives

IV. Conclusion et Perspectives

Propriétés du biocarburant

- Cas d'utilisation
- Manque de données sur les propriétés d'auto-inflammation → IA

Modélisation

- Développement et validation du modèle COLIBRI
- Analyse des mécanismes réactionnels



Possible use as biofuels of monoaromatic oxygenates produced by lignin catalytic conversion: A review

F. Battin-Leclerc^{a,*}, N. Delort^a, I. Meziane^a, O. Herbinet^a, Y. Sang^b, Y. Li^b

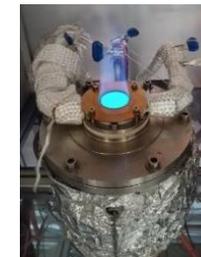
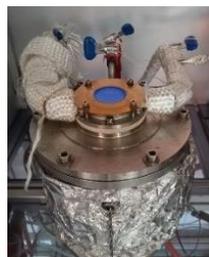
Expériences

- Développement d'une base de données sur la combustion des aromatiques
 - profils d'espèces en RPA
 - vitesses de flamme
- Amélioration des dispositifs expérimentaux
- Etude, en flamme, de mélanges représentatifs du biocarburant final



Merci de votre attention !!!

Pour suivre l'avancée du projet  <http://ehlcathol.eu/>

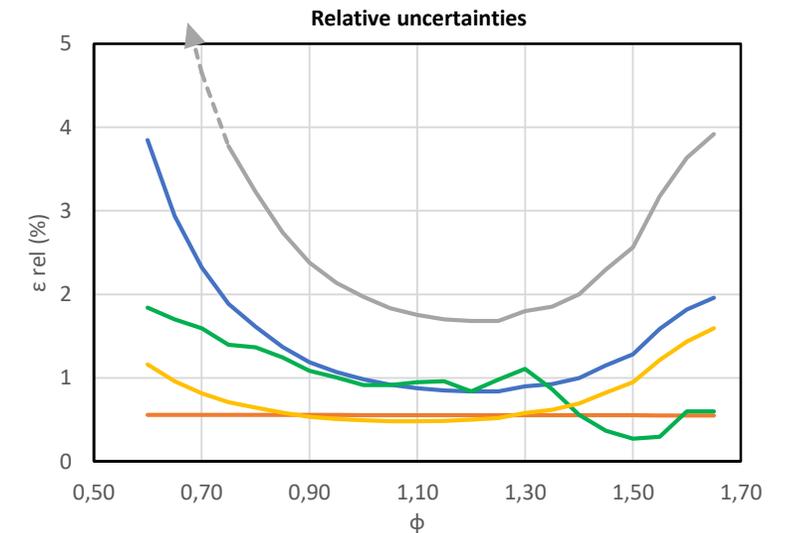
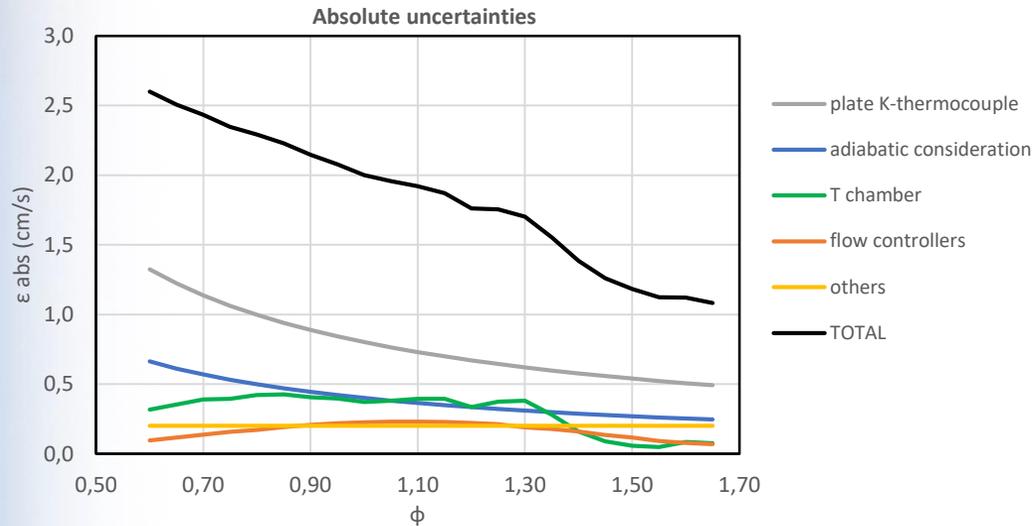


This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program, (BUILDING A LOW-CARBON, CLIMATE RESILIENT FUTURE: SECURE, CLEAN AND EFFICIENT ENERGY) under Grant Agreement No 101006744.

Annexes

Incertitudes expérimentales

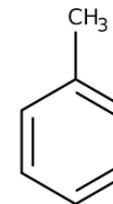
Typical case : p-xylene at $T_{\text{fresh gas}} = 358 \text{ K} / 85^\circ\text{C}$



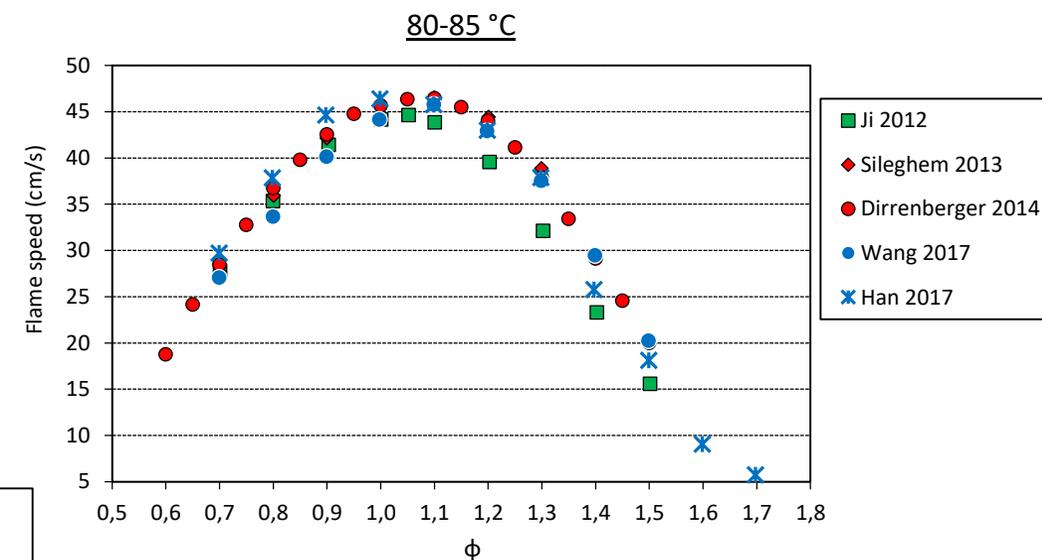
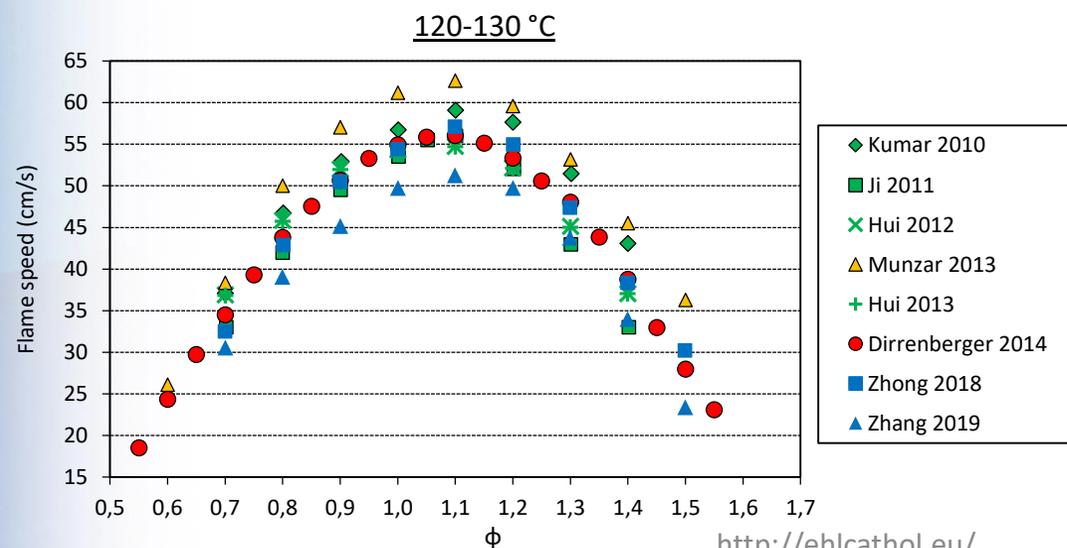
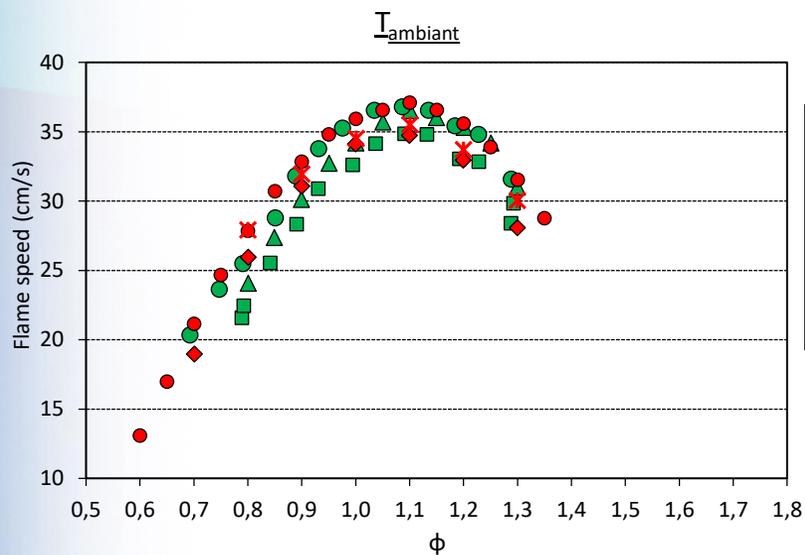
- Plate K-thermocouples \approx **35-50 %** of ϵ_{total}
- $\epsilon_{\text{relative}}$ - \approx **5%** in the middle of ϕ range
- **rockets** in very lean mixtures (\approx 15%)

Annexes

Toluene



Bunsen
Counter flow
Bomb
Flat flame burner



- Large amount of data
- Frequent deviations of 5 cm/s
- Deviations up to 11 cm/s !

Annexes

Données thermodynamiques

```

O2          RUS 890  2  0  0  0G  200.000  6000.00  1000.00  1
3.66096065E+00 6.56365811E-04 -1.41149627E-07 2.05797935E-11 -1.29913436E-15 2
-1.21597718E+03 3.41536279E+00 3.78245636E+00 -2.99673416E-03 9.84730201E-06 3
-9.68129509E-09 3.24372837E-12 -1.06394356E+03 3.65767573E+00 0.00000000E+00 4
  
```

Thermodynamics Data

O2	Phase : Gas	Composition : 2 of O					
1000.0K to 6000.0K	3.660961	0.000656	-1.411496E-7	2.057979E-11	-1.299134E-15	-1215.97718	3.415363
200.0K to 1000.0K	3.782456	-0.002997	9.847302E-6	-9.681295E-9	3.243728E-12	-1063.94356	3.657676

H(298K) = -0.001 [kcal/mole] S(298K) = 49.028 [cal/mole-K] Cp(200K)/R = 3.505 Cp(6000K)/R = 5.279

Heat Capacity (C_p^0): $c_p^0 = R(a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4)$

Enthalpy (H_T^0): $H_T^0 = RT \left(a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \right)$

Entropy (S_T^0): $S_T^0 = R \left(a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3T^2}{2} + \frac{a_4T^3}{3} + \frac{a_5T^4}{4} + a_7 \right)$

Annexes

Modèles existants pour les oxygénés

Kinetic model	Reactions/ species	Phenol	Catechol	Benzaldehyde	Anisole	Cresol	Benzylalcohol	Guaiacol	Phenylethanol
Shankar 2017	2911/548	+		+		+	+		V
Nowakowska 2018	1601/233	+	+	+	V	+	+	V	
Yuan 2019	2563/432	+	+	+	V	+	+	+	
Buttgen 2020	2757/484	+		+	V	+	+		
Pratali Meffeï 2020	14332/368	V	V	V	V	+	+	V	
Mergulhão 2021	9998/2368	+	+	+	V	+	+	+	
Chen 2021	2171/376	+		V		+	V		

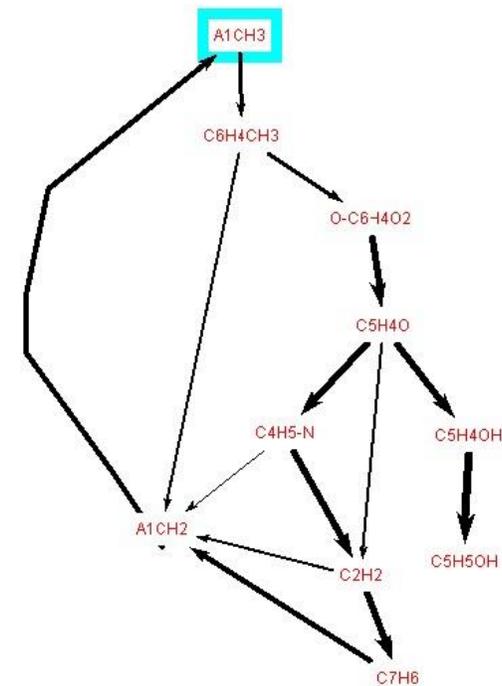
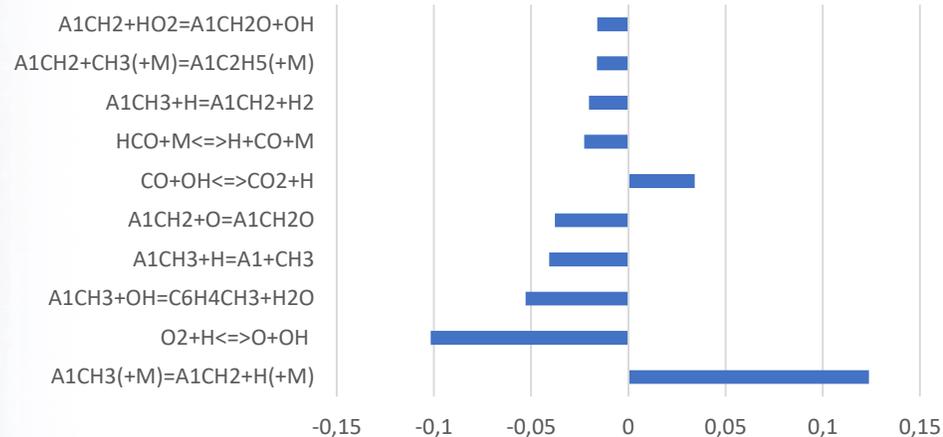
V: species, for which the model, or a previous version was validated

+: species only present in the mechanism.

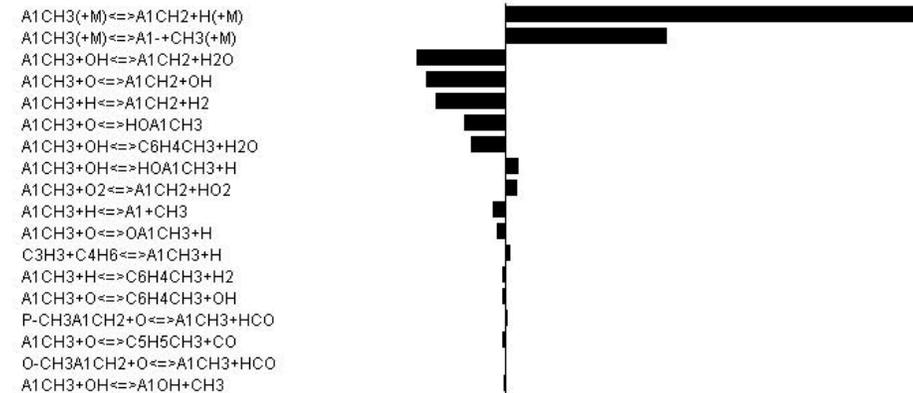
Annexes

Analyse toluène

Analyse de sensibilité du toluène



Absolute Rate of Production A1CH3



Annexes

Analyse benzaldéhyde

Analyse de sensibilité du benzaldéhyde

