THESE

pour l'obtention du Grade de

Docteur de l'Université de POITIERS

(E.N.S.M.A. et FACULTE DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES)

(Diplôme National - Arrêté du 25 Avril 2002)

Ecole Doctorale Sciences pour l'Ingénieur
Secteur de Recherche : Energie, Thermique, Combustion

Présentée par :

Mustafa ELAYEB

****

Modélisation à l'échelle microscopique de transports avec réaction en milieu poreux: Combustion en lit fixe

****

Directeurs de Thèse :

Valeri MOURZENKO et Jean-François THOVERT

****

Soutenue le 10 septembre 2008

devant la Commission d'Examen

****

– Jury –

Mr G. DEBENEST, Maître de Conférences, IMFT, Toutlouse	
Mr V. MOURZENKO, Chargé de Recherche CNRS, LCD, Poitiers	
Mr M. QUINTARD, Directeur de Recherche CNRS, IMFT, Toulouse	**Rapporteur, Président**
Mr. S. SALVADOR, Professeur, ENSTIMAC, Albi	**Rapporteur**
Mr J.-F. THOVERT, Directeur de Recherche CNRS, LCD, Poitiers	

Sommaire

Sommaire v

Remerciements ix

1 Introduction, Description générale du problème, Objectifs 1

1.1 Introduction 1

1.2 Le cadre de ce travail (ACI) 2

1.3 Description générale du problème 4

1.4 Objectifs 9

1.5 Plan du mémoire 10

2 Bibliographie, rappels, point de départ 13

2.1 Bibliographie : La modélisation du smoldering 13

2.2 Revue des mécanismes locaux et formulation microscopique 15

2.2.1 Revue des mécanismes 15

2.2.2 Ecoulement du gaz 15

2.2.3 Transport des espèces chimiques gazeuses 17

2.2.4 Transport de la chaleur 18

2.2.5 Simulation de la convection/diffusion dans le gaz par marche aléatoire 19

2.2.6 Conduction de la chaleur dans le solide 21

2.2.7 Modèles géométriques 22

2.3 Quelques éléments concernant le comportement global 24

2.3.1 Phénoménologie 24

2.3.2 Solution analytique dans un cas simple 25

3 Modélisation des processus chimiques 31

3.1 Pyrolyse. Cracking du kérogène 33

3.1.1 Les modèles de dévolatilisation 34

3.1.2 Revue bibliographique 35

3.1.3 Modèle retenu 38

3.2 Calcination des carbonates 39

3.2.1 Bibliographie 39

3.2.2 Modèle retenu 40

3.3 Réactions d'oxydo-réduction 41
3.3.1 Introduction 41
3.3.2 Revue bibliographique 42
3.4 Modèles retenus 53
3.4.1 Modèle simple : une réaction hétérogène 53
3.4.2 Modèles à deux, trois ou quatre réactions 55

4 Modèle numérique 57
4.1 Représentation des processus chimiques 58
4.1.1 Cracking du kérogène 58
4.1.2 Calcination des carbonates 59
4.1.3 Combustion 59
4.2 Gestion globale, conditions aux limites et paramètres des simulations 63
4.2.1 Conditions intiales et aux limites 63
4.2.2 Paramètres 65

5 Réactions pyrolytiques : cracking, calcination 69
5.1 Introduction 69
5.1.1 Cadre des simulations 69
5.1.2 Analyse préliminaire 70
5.2 Milieu stratifié 75
5.2.1 Influence du nombre de Péclet Pe_O 75
5.2.2 Influence de Δ 88
5.3 Réseau de cylindres 104
5.4 Discussion 107
5.4.1 Remarques générales 107
5.4.2 Généralisation de la prédiction du taux de calcination 109
5.4.3 Comparaison avec les données expérimentales 109

6 Milieu stratifié - Modèle à trois réactions d'oxydo-réduction 113
6.1 Introduction 113
6.1.1 Cadre de l'étude 113
6.1.2 Schéma réactionnel, taux de réactions globaux 114
6.2 Analyse préliminaire 117
6.2.1 Paramètres et comportements globaux 117
6.2.2 Flamme de diffusion près d'une paroi 118
6.2.3 Modèle unidimensionnel dans un canal plan 121
6.3 Simulations - Généralités 126
6.3.1 Plage des situations explorées 126
6.3.2 Conduite des simulations 128
6.4 Résultats dans le cas de référence : $\mathrm{Pe}_O = 10$, $\Delta_n = 0.38$ 131
6.5 Remarques générales pour l'ensemble des cas considérés 140

6.5.1 Présentation synthétique des résultats 140
6.5.2 Tendances générales 141
6.6 Mode A, et transitions entre modes A et B 147
6.6.1 Examen de quelques cas typiques 147
6.7 Mode B, influence des paramètres opératoires 156
6.7.1 Mode B - Influence du nombre de Péclet 156
6.7.2 Mode B - Influence de la teneur en carbone 159
6.7.3 Mode B - Influence de la teneur en oxygène 164
6.7.4 Mode B - Quelques cas extrêmes particuliers 168
6.8 Discussion et Conclusions 172
6.8.1 Résumé des situations rencontrées 172
6.8.2 Critères d'extinction - Transitions entre modes A/B 174
6.8.3 Pertinence du paramètre Δ 178
6.8.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux 180
6.8.5 Conséquences pour une description macroscopique 181
6.8.6 Conclusion 184

7 Réseau de cylindres - Modèle à deux ou trois réactions d'oxydo-réduction 187
7.1 Introduction 187
7.2 Situation de référence 188
7.3 Influence du nombre de Péclet 198
7.4 Influence de la teneur en oxygène 202
7.5 Schéma à trois réactions 207
7.6 Conclusion 209

8 Conclusion 211

A Appendice au Chapitre 4 213
A.1 Description générale du programme de simulation 213
A.2 Modifications et ajouts 216
A.2.1 L'injection d'oxygène 217
A.2.2 La correction de la réflexion spéculaire 220
A.2.3 Remarques sur le transfert de chaleur 220

B Appendice au Chapitre 6 225

Références 233

Remerciements

Je tiens, en tout premier lieu, à remercier Monsieur Jean-François Thovert qui a dirigé cette thèse pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche. Tout au long de ces années, il a su orienter mes travaux de recherches tout en me faisant découvrir la mécanique des milieux poreux. Il m'a également servi de guide dans ma découverte de la simulation numérique. Je n'oublie pas, non plus, son aide lors de la rédaction du rapport de thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur Valery Mourzenko, le co-directeur de thèse, pour l'aide précieuse, scientifique mais aussi technique, qu'il a pu m'apporter lors de ce travail et pendant toute la durée de la thèse.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse Monsieur Michel Quintard et Monsieur Sylvain Salvador pour avoir accepté de juger ce manuscrit, et ce, malgré leurs emplois du temps très chargés.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Gérald Debenest pour avoir accepté de faire partie du jury, mais aussi, pour m'avoir fait partager sa connaissance dans le domaine lors de multiples discussions.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude aux membres du Laboratoire de Combustion et de détonique. Un remerciement spécial aux directeurs successifs de ce laboratoire : Monsieur Michel Champion et Monsieur Henri-Noël Presles pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et pour leur aide tout au long de ma présence parmi eux.

Je remercie les membres des trois équipes intervenant dans le cadre d'une ACI pour les discussions approfondies durant les réunions de travail. Je cite surtout le nom de Monsieur Marcio Martins pour son soutien en me donnant les résultats de ses expériences et pour les discussions associées.

De même, je ne puis oublier mes compagnons de la salle de calcul : Igor, Iryna, Cherkaoui, XiangYu et Lukasz pour les discussions très enrichissantes dans la découverte des joies et de la "magie" de la programmation informatique.

J'y associe les secrétaires du laboratoire, Jocelyne, Françoise et Monique, pour leur aide et leur joie de vivre communicative.

Je tiens aussi à remercier le gouvernement libyen pour son soutien financier durant les années de thèse, les responsables de l'Université de 7^{th} *Octobre* à Misurata qui m'ont

offert l'opportunité de continuer mes études supérieures et les responsables et agents de l'ambassade de Libye à Paris, surtout ceux des affaires culturelles, consulaires et financières pour toute leur aide durant mon séjour en France. Je n'oublie pas de remercier les collègues de l'Union des Etudiants Libyens en France pour l'effort qu'ils font pour aider les étudiants à faire face aux problèmes rencontrés.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille pour la patience dont elle a fait preuve et pour m'avoir soutenu dans mes efforts tout au long de ces années de thèse. Une reconnaissance aux âmes de ma mère et ma soeur, Fatima, qui n'ont cessé de me supporter et de m'encourager dès ma découverte de l'école et jusqu'à la thèse de doctorat. Je dédie ce travail modeste à leurs âmes pures.

Chapitre 1

Introduction, Description générale du problème, Objectifs

1.1 Introduction

Le sujet principal de cette étude concerne la simulation numérique du smoldering, c'est à dire de la combustion sans flamme de combustible solide, et nous considérons ce phénomène quand il se déroule au sein d'un milieu poreux. Nos objectifs seront détaillés un peu plus tard (Section 1.4), mais nous pouvons déjà proposer les deux priorités suivantes :

- notre principal but est de poursuivre le développement d'un outil existant de simulation numérique, fonctionnant à la microéchelle et rendant compte, du mieux qu'il peut, des couplages entre les transports locaux et les mécanismes de réaction ;
- ensuite, cet outil sera utilisé pour étudier en détail diverses situations, et pour répondre à des questions pratiques ou conceptuelles, qui ne pourraient être abordées sans une parfaite connaissance du milieu local.

Le smoldering en milieu poreux peut se produire dans de nombreuses situations, comprenant par exemple l'incinération de déchets ménagers, les risques liés aux incendies, la consumation de cigarette, ou la combustion de combustibles solides de bonne qualité (charbon, bois), ou de mauvaise qualité (schiste bitumineux, tourbe ou lignite). Cependant, tous ces problèmes partagent des caractéristiques qui leur sont communes : les processus ont lieu dans un domaine à géométrie complexe, à l'échelle microscopique ; ils impliquent une multitude de processus de transport qui sont couplés avec les diverses réactions chimiques ; les équations régissant ces phénomènes sont généralement non linéaires. Tous ces éléments contribuent à rendre une description détaillée très difficile, et par conséquent, une approche "milieu homogène" est utilisée dans la plupart des études sur le sujet, dans lesquelles le milieu est considéré comme étant continu (voir par exemple, Moallemi *et al* , 1993). Les équations portent sur des quantités moyennes, et font intervenir divers paramètres effectifs. Il faut pour celà qu'on puisse définir un volume de prise de moyenne locale, beaucoup plus grand que les échelles de longueur typiques de la microstructure, comme la taille d'un grain de schiste. Cependant, la validité de cette description à la macroéchelle est une question ouverte dans de nombreux cas, et même en supposant que

celle-ci est applicable, la détermination des coefficients effectifs n'est pas un problème trivial. Ces deux points sont des exemples des questions qui seront examinées dans la deuxième partie de notre travail ; elles sont les premières raisons qui nous ont poussés à développer un modèle numérique microscopique. Une autre raison est l'intérêt d'un tel modèle pour l'étude de situations qui ne pourraient pas être correctement décrites par des modèles macroscopiques (comme les singularités dues aux parois et aux obstacles), ou pour faire des études paramétriques plus aisément réalisables numériquement qu'expérimentalement.

Debenest (2003) a donc entrepris le développement d'un outil de simulation numérique basé sur une description microscopique, où les équations locales sont résolues conformément au détail de la microstructure, et c'est dans le prolongement de ce travail que nous nous inscrivons.

Une revue complète et détaillée du problème est donnée dans l'article de Ohlemiller (1985). Etant donné la complexité géométrique de la microstructure, et le contraste entre la microéchelle et la taille minimale du domaine complet à considérer, de nombreuses simplifications doivent être faites ; celles-ci était soigneusement examinées et justifiées dans la thése de Debenest (2003). Cependant, on a pris le soin de préserver au maximum les principaux mécanismes que nous voulions étudier, c'est-à-dire les couplages à la microéchelle entre les processus de transport et de réaction, qui déterminent selon nous, le comportement général du système. Nous n'avons pas vu mention dans la littérature d'études antérieures reprenant tous les éléments de cette description. Par exemple, Lu & Yortsos (2000) représentent le milieu poreux par un réseau de capillaires, alors que Redl (2002) se place dans un milieu 3D mais utilise des simplifications qui ne prennent pas en compte les couplages locaux entre les processus de transports et de réactions.

Le modèle de Debenest (2003) est assez complet du point de vue thermomécanique, mais simplifié à l'extrême en ce qui concerne les processus chimiques. Notre contribution porte principalement sur un enrichissement du modèle chimique, avec un schéma plus détaillé pour les réactions d'oxydation, et une prise en compte de réactions pyrolytiques.

1.2 Le cadre de ce travail (ACI)

Ce travail a été conduit dans le cadre d'une ACI intitulée "Combustion en milieu poreux", qui fait intervenir trois laboratoires : le Laboratoire de Combustion et Détonique (LCD, UPR9028), l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT, UMR 5502), et RAPSODEE (ENSTIMAC, UMR 2392). La description des objectifs et du contexte figurant dans le dossier de l'ACI fournit un assez bon résumé du cadre général de notre travail.

> *Les situations faisant intervenir des processus de combustion en milieu poreux sont nombreuses et de diverses natures. On peut citer tout d'abord des procédés industriels visant à la production d'énergie à partir de combustibles solides ou à la*

destruction de déchets. Ces deux cas peuvent se recouvrir quand les déchets sont reconditionnés pour constituer un combustible de substitution. On peut également mentionner les feux couvants, en cas d'incendie, dans des matériaux de construction ou en milieu naturel, généralement souterrain. On trouve enfin les brûleurs poreux, où le matériau poreux ne constitue plus le combustible mais le siège de la réaction.

Suivant les circonstances, il est souhaitable d'optimiser le rendement de la combustion, sur le plan de la production d'énergie ou de la quantité de résidu solide, ou de limiter son développement, dans les situations accidentelles. Dans tous les cas, il est désirable de réduire l'émission d'espèces toxiques ou polluantes. Tous ces cas recouvrent le plus souvent des situations très complexes à l'échelle microscopique, du fait de plusieurs facteurs, incluant :

- *la complexité géométrique, et l'hétérogénéité structurelle ou compositionnelle ;*
- *la diversité des mécanismes de transport et de réactions (oxydantes et pyrolytiques) ;*
- *la multiplicité des échelles et des constantes de temps associés aux divers mécanismes.*

En outre, l'accès aux paramètres locaux est en général impossible expérimentalement. L'analyse détaillée du fonctionnement et l'identification des processus clés gouvernant les comportements globaux est donc extrêmement difficile. A ce jour, les modèles descriptifs à l'échelle macroscopique reposent généralement sur des hypothèses fortes dont la validité n'est pas toujours établie, notamment d'équilibre thermodynamique local (voir Debenest, 2003). Ils sont de ce fait mal adaptés à la prédiction des émissions de polluants, pour lesquelles les fluctuations locales des conditions thermochimiques jouent un rôle très important. En outre, les modèles macroscopiques font intervenir beaucoup de coefficients effectifs dont la détermination est problématique. Enfin, les situations faisant intervenir des milieux hétérogènes ont été particulièrement peu explorées (ainsi, les travaux expérimentaux réalisés par Salvador et al *(2004) sur des milieux poreux constitués de mélanges de deux solides différents ont mis en évidence le rôle de la structure du mélange sur l'émission de HAP). Il existe donc un besoin fort de recherche amont dans ce domaine, que ce projet se propose de conduire. Il regroupe trois équipes qui possèdent une certaine expérience dans ce domaine, basée sur des approches théoriques, expérimentales ou par simulations numériques. Les objectifs portent sur*

- *l'analyse des mécanismes locaux de transport et de réaction et de leurs interactions, l'identification des processus critiques et inversement, des approximations possibles ;*
- *la quantification expérimentale détaillée des principaux paramètres et des émissions lors de la combustion de combustibles solides, dans des configura-*

tions se prêtant à la modélisation ;
- *l'intégration dans une modélisation macroscopique, théoriquement fondée et étayée expérimentalement. Dans beaucoup de cas, notamment en présence d'hétérogénéités, celle-ci peut devoir revêtir une forme multiéchelle.*

Le projet se place délibérément sur un plan relativement fondamental, mais devrait aboutir à la formulation d'outils conceptuels directement applicables à des situations pratiques. Du reste, des matériaux réels (déchets et combustibles fossiles solides) serviront de support aux travaux expérimentaux et aux simulations numériques. En outre, les équipes engagées dans ce projet ont déjà une expérience de nombreuses applications (combustion de schistes bitumineux, combustion de briquettes constituées de déchets papier+plastique,...), et les questions posées lors de ces travaux sont une motivation essentielle pour le programme de recherche proposé.

1.3 Description générale du problème

Nous sommes restés quelque peu vague sur la définition de notre problème. Comme précédemment dit, le phénomène de smoldering peut être observé dans de nombreuses situations. Même si tous ces cas restent semblables, du moins en ce qui concerne leur description macroscopique, les détails des mécanismes varient énormément et nous devons être plus spécifiques afin de concevoir un outil de simulation numérique. Dans cette étude, nous considerons le smoldering en lit fixe de schistes bitumineux. Les paramètres et les matériaux correspondent aux conditions de l'expérience, conduite par d'autres équipes du laboratoire (Ahd *et al* , 2000), en collaboration avec deux équipes de Kenitra et Marrakech (Maroc), puis par l'équipe de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux dans le cadre d'ACI (Martins *et al* , 2007).

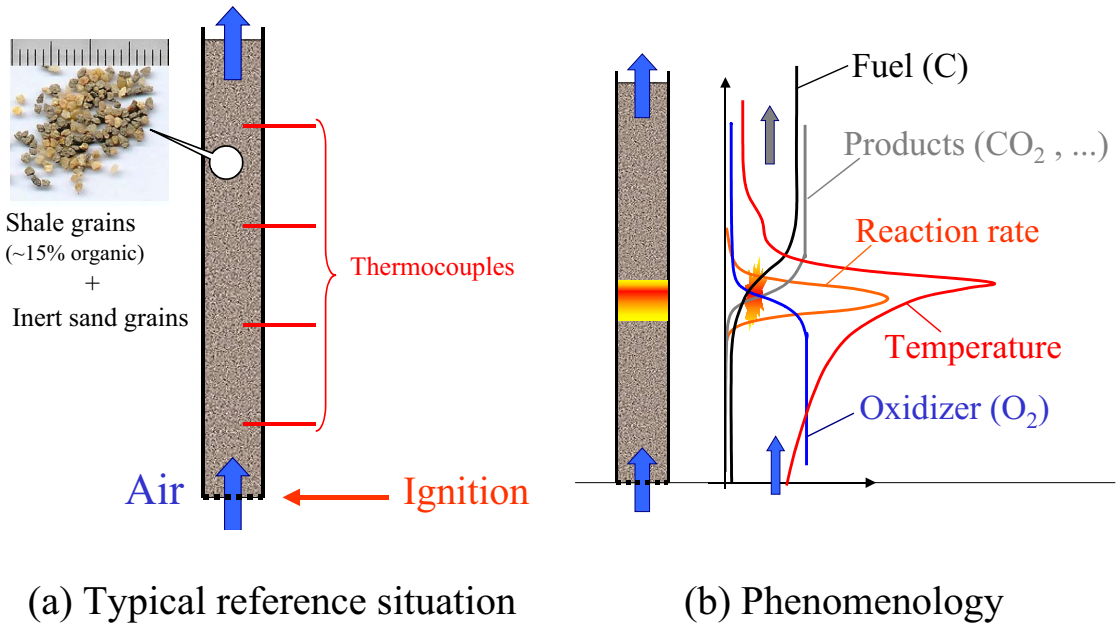
Parmi les divers combustibles solides énumérés dans le paragraphe précédent, les schistes bitumineux présentent un niveau de difficulté intermédiaire. Du point de vue chimique, les schistes bitumineux sont plus complexes que le charbon, par exemple. Ils contiennent une variété de composés organiques, qui n'est pas bien caractérisée, et les réactions pyrolytiques coexistent avec des réactions d'oxydation. Cependant, ils sont en un sens beaucoup plus simples que le bois ou les ordures ménagères, car la présence d'une fraction importante de matière inorganique inerte dans la roche induit une simplification majeure. La structure du lit n'est que peu affectée par le processus de smoldering, à l'inverse par exemple, du charbon, qui contient une faible part de matière non dégradable thermiquement.

Les schistes bitumineux constituent donc un matériau modèle intéressant. En outre, d'un point de vue pratique, il existe des intérêts tant industriels qu'économiques à exploiter cette roche. Cette exploitation, qui est restée marginale jusqu'à présent, pourrait devenir significative dans quelques années étant données les les importantes réserves connues et

le coût croissant des autres sources d'énergie fossile.

Présentons maintenant brièvement la manipulation expérimentale de Ahd *et al* (2000), qui constitue notre situation de référence. Une description plus détaillée et un jeu de résultats sont donnés en appendice B de Debenest (2003). Le schiste bitumieux marocain est déposé après broyage dans une colonne cylindrique disposée verticalement (figure 1.1a). Les grains ont des formes irrégulières, mais les variations de forme restent faibles ; ils sont de diamètre $\Phi \approx 600\ \mu$m ; Ils peuvent être mélangés avec des grains de sable de mêmes caractéristiques géométriques, dans diverses proportions (Figure 1.2). La colonne a un diamètre intérieur de $28.3mm$. Elle est équipée d'une série de thermocouples, pour que la température puisse être mesurée à divers endroits en fonction du temps. De l'air est injecté dans le lit depuis le bas de la colonne où l'allumage est effectué. Différentes valeurs du débit peuvent être imposées, mais le nombre de Reynolds Re ne dépasse pas quelques unités. La plupart des propriétés physiques est connue, au moins approximativement (voir Tableau 4.1).

Notons qu'il n'existe que deux paramètres opératoires dans l'expérience, le débit d'entrée et la fraction volumique de schiste et de sable dans le lit.



(a) Typical reference situation (b) Phenomenology

Figure 1.1. Situation de référence et phénoménologie des mécanismes dans le lit de grains de schiste (figure reprise de Debenest (2003)).

a b

Figure 1.2. Grains de schiste (a) et mélange de grains de schiste et de sable (b). Les repères sont gradués en millimètres. Notons que le caractère polyédrique des grains est éxagéré à cause de la tendance de ceux-ci à se mettre sur la plus grande de leurs faces.

Ajoutons quelques indications phénoménologiques globales. Pendant une expérience, un front de réaction se propage de bas en haut, qui peut être facilement suivi visuellement, avec une zone vive (de couleur rouge) d'environ 3Φ d'épaisseur. Il s'agit de la région où le combustible est oxydé, ce qui donne lieu à un important dégagement de chaleur. La température mesurée dans ce front approche les 1000∼1200 K, c'est-à-dire 700∼900°C . Puisque l'on observe assez rapidement après l'allumage l'établissement d'un régime quasi-stationnaire, les mesures de la température au cours du temps délivrées par les thermocouples peuvent être converties en profils spatiaux, connaissant la vitesse U_F de propagation du front de réaction. Ceci est illustré dans la figure 1.1b, qui présente également les profils typiques de concentration en combustible, oxydant et produits de réaction.

Du fait de l'élévation de température, des réactions de pyrolyse ont lieu à l'aval du front. Dans cette zone, le kérogène se décompose en de nombreuses espèces gazeuses qui sont emmenées par l'écoulement, et en un squelette carboné qui réagira plus tard avec l'oxygène. Il se produit également une décarbonation de la matrice inerte du schiste, dont le fort caractère endothermique a une influence sur le comportement du système. Ces deux aspects n'ont pas été considérés par Debenest (2003) et font partie des extensions au modèle chimique apportées par le présent travail.

La manipulation préliminaire de Ahd *et al* (2000) n'a pas permis de pousser très loin l'analyse quantitative. Le dispositif expérimental développé spécifiquement par l'équipe de l'Ecole des Mines d'Albi dans le cadre de l'ACI (Martins *et al* , 2007) est beaucoup plus finement instrumenté et permet d'opérer dans des conditions similaires mais mieux contrôlées.

Ce dispositif est un réacteur cylindrique en acier réfractaire de 91 mm de diamètre intérieur et 300 mm de hauteur (figure 1.3). Un ensemble de six thermocouples permet de mesurer l'évolution de la température en divers points le long de l'axe du réacteur.

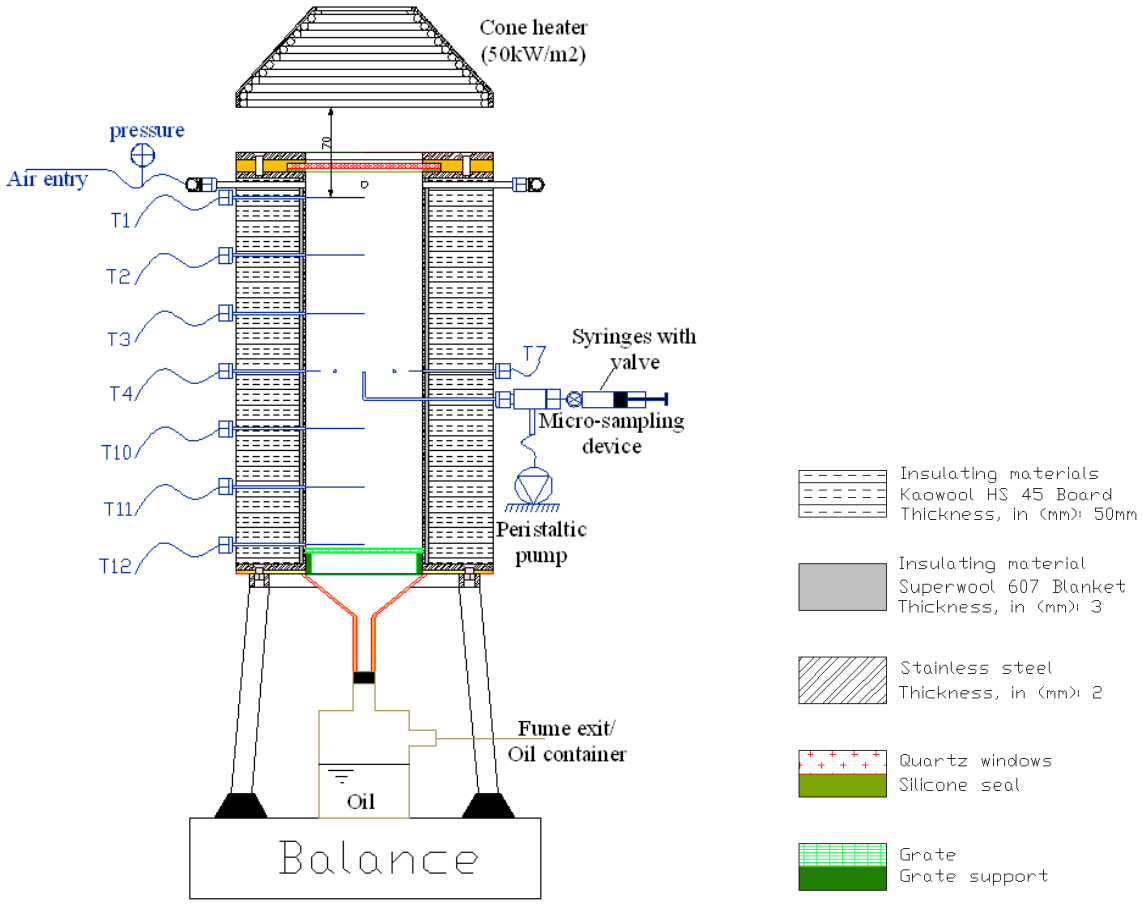


Figure 1.3. Cellule expérimentale de l'ENSTIMAC avec dispositif de micro-échantillonnage (Martins *et al* , 2007).

D'autre part, une couronne de 6 thermocouples placés à mi-hauteur du réacteur et à 11 mm de la paroi permet de caractériser la forme du front de réaction quand il passe par cette position. Le réacteur est posé sur une balance de précision qui permet de suivre la masse du combustible au cours de l'essai. Une analyse des gaz en sortie est également effectuée systématiquement, de même que, dans certains cas, une analyse des gaz prélevés en différents points à l'intérieur du lit de grains. Les expériences sont conduites avec un flux d'air forcé descendant en co-courant et avec un mélange de schiste bitumineux et de sable en proportions variables.

Le schiste de Timahdit (Maroc) utilisé à Albi est globalement constitué de carbonates, de quartz et d'argile associés au kérogène (matière organique) (Table 1.1). Le pourcentage de carbone fixe est de l'ordre de 5%. Ce schiste diffère un peu de celui de Tarfaya employé par Ahd *et al* (2000), qui avait un contenu en kérogène plus faible et dont la matrice était essentiellement carbonatée. Une caractérisation préliminaire du matériau a été

Composition	Weight (%)
Kérogèn	21.9
Carbonates	36.1
Inert mat.	42.0

Table 1.1. Composition globale du schiste de Timahdit

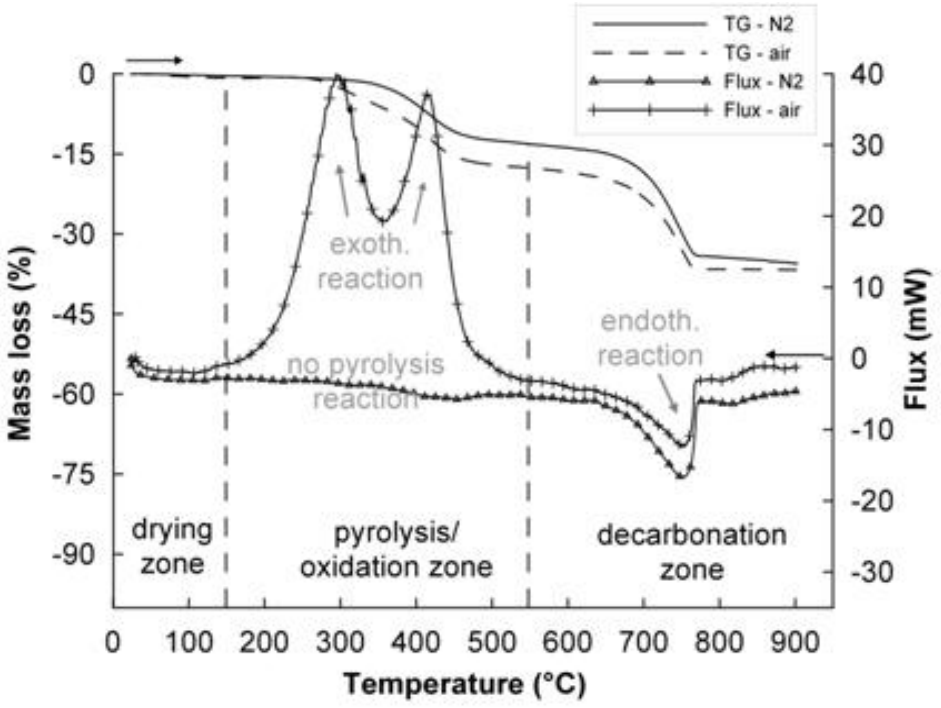


Figure 1.4. ATG/ACD sous air at azote à 3 $^{\circ}C/min$,lors de l'expérience sous air, deux réaction exothermique qui se produisent dans l'intervalle 150 $^{\circ}C$à 550 $^{\circ}C$. Vers 750 $^{\circ}C$ se produit la réaction endothermique de la décarbonation du $CaCO_3$ et du $MgCO_3$ (Martins, 2008).

conduite à Albi, par analyses thermogravimétrique, sous atmosphères inerte ou oxydante. La décomposition thermique d'un échantillon de schiste bitumineux est représentée sur la figure 1.4. Elle se déroule en plusieurs étapes :

- Evaporation de l'eau, à des températures avoisinant $100 - 150$ $^{\circ}C$.
- Décomposition du kérogène en huiles, gaz et carbone fixe. La réaction se produit entre 150 et 550 $^{\circ}C$.
- Décomposition du carbonate de magnésium et carbonate de Calcium entre 550 $^{\circ}C$ et 900 $^{\circ}C$.

Lors de l'expérience sous air, deux réactions exothermiques sont observées, qui se produisent dans l'intervalle 150 $^{\circ}C$ à 550 $^{\circ}C$ avec une chaleur de réaction globale de 37000 kJ/kg. La chaleur de la réaction endothermique est de $-1540kJ/kg$.

1.4 Objectifs

Comme exposé au début de ce chapitre, notre premier objectif est de poursuivre la développement d'un outil de simulation numérique existant, selon des critères assez exigeants. Rappelons-nous ce que nous attendons de celui-ci :

- La description est microscopique, à l'échelle des pores ;
- Il doit pouvoir opérer dans des milieux 3d de géométrie complexe et réaliste ;
- Les équations locales de transport doivent être prises en compte, en admettant certaines simplifications mais en évitant autant que possible d'utiliser dans la formulation des comportements et coefficients effectifs ;
- Les couplages entre les divers mécanismes à l'échelle microscopique (des transports et des réactions) doivent être préservés.

En pratique, le modèle doit incorporer une description détaillée des processus suivants :

- l'écoulement du gaz (transportant oxydant, gaz et produits de réaction) ;
- le transport convectif/diffusif des espèces chimiques vers les sites de réaction ;
- la production de la chaleur et son transport par conduction/convection ;[1]
- les réactions chimiques ;
- l'évolution du milieu et de ses propriétés.

Le simulateur mis en place par Debenest (2003) satisfait ces critères, et il a été utilisé pour cartographier une variété de comportements possibles, selon les constituents du système et les paramètres opératoires (Debenest *et al* , 2005a,b). Il a notamment été mis en évidence que des conditions d'équilibre thermique local peuvent ou non être considérées comme satisfaites, suivant les régimes, ce qui conduit à envisager des formulations différentes pour une description macroscopiques, basées sur l'utilisation d'un seul ou de deux champs de températures.

Toutefois, le modèle chimique de Debenest (2003) était réduit au strict minimum. Il ne prenait pas explicitement en compte les réactions pyrolytiques, et se résumait pour la partie combustion à la seule réaction $C + O_2 \longrightarrow CO_2$, supposée se produire à la surface des grains.

Notre principal objectif était donc d'enrichir le modèle du point de vue chimique, qui semble être l'aspect pour lequel les besoins étaient les plus évidents. Ceci a été fait en considérant deux réactions de type pyrolytique, la dégradation thermique du kérogène et la calcination des carbonates, et en incluant le monoxyde de carbone dans le schéma d'oxydation, qui fait maintenant intervenir potentiellement quatre réactions. Trois d'entre elles sont hétérogènes, prenant lieu à la surface du solide, et la quatrième se produit en

[1] Les transferts thermiques radiatifs ne sont pas un phénomène négligeable, et ils ont fait l'objet d'un autre travail de thèse (Roudani, 2008) qui a permis de montrer qu'ils ont deux effets significatifs : d'un point de vue mésoscopique, l'augmentation de la conductivité thermique effective du milieu poreux, et d'un point de vue microscopique, la régularisation du champ de température, qui adoucit les déséquilibres thermiques locaux. Toutefois, bien que ce soit un objectif à moyen terme, ce mode de transport de la chaleur n'est pas inclus actuellement dans le modèle.

phase gazeuse.

On verra que ceci complexifie notablement le problème en introduisant de nouvelles échelles de temps, dont la compétition (entre elles et avec celles liées aux transports par convection/diffusion des espèces gazeuses) peut donner lieu à une nouvelle variété de comportements. Il en résulte des possibilités de simplification, quand on met en évidence que le taux d'une des réactions est négligeable, mais aussi l'apparition de deux situations, dont les descriptions dans une formulation macroscopique devrait prendre des formes différentes.

1.5 Plan du mémoire

Ce travail se situe donc dans le prolongement de celui de Debenest (2003), et utilise comme point de départ les outils numériques de simulation qu'il a mis en place, en y adjoignant les éléments mentionnés plus haut. Il est regrettable que des raisons de chronologie n'aient pas permis de conduire les campagnes de simulations de façon optimale. Par exemple, le travail expérimental de Martins (2008) a débuté en même temps que le nôtre, et les résultats en sont arrivés pour la plupart trop tardivement pour guider de façon interactive nos investigations. De même, en ne considérant que nos simulations, une vision globale et un peu organisée des comportements ne s'est dégagée qu'assez tardivement, après avoir exploré une grande plage de situations dans un milieu stratifié, c'est à dire de géométrie extrêmement simplifiée. Les calculs lancés parallèlement dans une configuration géométrique également 2d mais plus riche et intéressante (réseau de cylindres) n'étaient donc pas toujours dans les situations les plus intéressantes, et il n'a pas été possible de les compléter dans le délai qui nous restait. Enfin, et pour les mêmes raisons amplifiées par la durée encore plus importante des calculs, peu de simulations dans un milieu 3d ont été lancées, et celles-ci ne sont pas achevées au moment où sont écrites ces lignes. Il n'en sera donc pas fait mention dans ce mémoire. On peut donc schématiquement dire qu'une étude assez complète a été conduite pour les milieux stratifiés, qui a permis de dégager une vision globale et raisonnée des phénomènes, de la variété possible de leurs manifestations et des circonstances qui gouverne leur apparition. Puis qu'une investigation moins complète des réseaux de cylindres a permis d'en confirmer beaucoup d'aspects dans une géométrie un peu moins idéalisée, et d'en nuancer certains autres.

Le mémoire débute par un chapitre de rappel de la situation de départ, où l'on décrit le problème considéré, les bases de l'outil de simulation et les principaux algorithmes sur lesquels il repose, ainsi que quelques prédictions théoriques dans une vision simplifiée qui servent de cadre aux discussions dans tout le reste du mémoire.

Le Chapitre 3 est consacré aux aspects chimiques, sur lesquels portent l'essentiel des nouveaux éléments apportés au modèle et étudiés dans le cadre de ce travail. On distingue trois points principaux, la pyrolyse du kérogène, la calcination des carbonates,

et les réactions d'oxydo-réduction. Une revue bibliographique est présentée pour chacun de ces points, ainsi que la modélisation qui en est finalement retenue.

Le modèle numérique est décrit plus en détail dans le Chapitre 4. Plus précisément, quelques aspects du modèle numérique liés aux modifications qui lui ont été apportées sont décrites plus en détail. Une description très détaillée des aspects thermomécaniques en a été faite par Debenest (2003), qu'il n'a pas été jugé utile de reprendre, au delà des grandes lignes de principe rappelées dans le Chapitre 2. Ce chapitre regroupe donc des éléments parfois un peu disparates.

Le Chapitre 5 aborde les simulations numériques, consacrées à la quantification de la prise en compte des réactions pyrolytiques (du kérogène et des carbonates). Après une analyse théorique préliminaire, qui fournit un cadre à la discussion, l'essentiel des résultats présentés concernent le milieu stratifié, mais certains concernent le réseau de cylindre, et généralise donc un peu la portée des conclusions.

Les conséquences de l'enrichissement du modèle chimique du point de vue des réactions d'oxydoréduction fait l'objet des deux Chapitres 6 et 7. Le premier concerne le milieu stratifié, et c'est de loin le plus volumineux. On y introduit tout le formalisme de quantification et de présentation des résultats et on y présente l'analyse de situations de référence simples, au voisinage de parois planes. L'ensemble des résultats numériques est ensuite exposé, en commençant par une situation de référence décrite avec beaucoup de détails, puis en explorant l'incidence de la variation des paramètres par rapport à ce cas de référence. Une typologie des comportements est constituée. On identifie notamment l'existence de deux régimes, avec ou sans flamme dans l'espace des pores, entre lesquels le système bascule de façon abrupte (mais réversible), dans des circonstances qui sont partiellement rationalisées. Le Chapitre 7 concerne le réseau de cylindres. Il est plus bref parce que beaucoup d'éléments généraux du chapitre précédent ne sont pas repris, et parce que la plage de paramètres explorée est plus restreinte. On retrouve beaucoup des résultats observés dans le milieu stratifié, mais de façon générale la typologie des comportements est moins marquée, et les transitions sont plus graduelles.

Les principales conclusions sont regroupées dans le Chapitre 8. Le mémoire comporte également quelques annexes où sont fournis quelques résultats dans une forme plus détaillée et quelques éléments techniques qui ne sont pas indispensables en première lecture.

Chapitre 2

Bibliographie, rappels, point de départ

Il est indispensable, pour la présentation des développements que nous avons apportés, de fournir en premier lieu une description du modèle numérique qui nous a servi de point de départ. Nous tentons ici de rester assez concis, tout en donnant les éléments nécessaires à la compréhension. Debenest (2003) donne bien entendu une description très détaillée. On trouvera également chez Debenest *et al* (2005a) une présentation assez complète, quoique plus synthétique. On évoque principalement dans ce chapitre les aspects thermomécaniques, puisque les aspects chimiques seront repris dans la suite du mémoire. Nous commençons toutefois par une brève revue bibliographique des modélisations du smoldering en milieu poreux.

2.1 Bibliographie : La modélisation du smoldering

La revue qui suit est brève, et concerne essentiellement les approches par modélisation. Concernant les études experimentales, nous n'ajouterons rien aux revues de Debenest (2003), ou plus récemment de Rein (2005) et surtout de Martins (2008) et Martins *et al* (2008). Ces derniers travaux, issus d'une équipe partenaire dans l'ACI "Combustion en milieu poreux" constituent du reste notre référence sur le plan expérimental, puisqu'ils ont été conduits en concertation avec les nôtres, en utilisant le même matériau et dans la mesure du possible en se plaçant dans les mêmes conditions.

Nous ne pouvons que réitérer le constat de Debenest (2003), que les approches du smoldering par modélisation à l'échelle des pores sont extrêmement rares dans la littérature. Ohlemiller (1985) a dressé ce que devraient en être les grandes lignes. Oliveira & Kaviani (2001) font un inventaire des différents mécanismes qui pourraient mener aux déséquilibres locaux thermiques ou chimiques, de leurs impacts sur le processus de combustion et de leur modélisation dans des descriptions à la grande échelle. Ils examinent aussi sous quelles conditions une description homogénéisée est possible. Ohlemiller (1985) et Oliveira & Kaviani (2001) exposent clairement les problèmes liés à une description macroscopique, et insistent sur le besoin de mener des études à l'échelle locale. Pourtant, Ohlemiller (1985) estimait à l'époque que le problème complet n'était pas traitable. Ce

n'est en effet que bien plus tard que des travaux de cet ordre on commencé à apparaître.

Lu & Yortsos (2000) ont présenté des simulations numériques, où le milieu poreux est représenté par un réseau de capillaires. Le gaz s'écoule à travers l'espace des pores, la chaleur est conduite par la phase solide, la réaction a lieu dans des sites du milieu poreux où les concentrations et la température sont supposées uniformes. Tous les transferts et les couplages sont modéelisés en utilisant des coefficients effectifs. Par conséequent, ceci ne peut être considéré comme une véritable approche microscopique. Redl (2002) s'est approché de cet objectif. Ses simulations d'écoulement basées sur une approche du type lattice-Boltzmann, ont lieu dans un vrai espace 3d, et l'équation de transport de l'énergie est résolue dans les phases solide et fluide à l'échelle microscopique. Cependant, l'oxydation du solide est modélisée par une réaction homogène au coeur de la phase fluide, ce qui masque la plupart des couplages locaux entre transports et réactions. Nous devons aussi mentionner le travail de Hackert *et al* (1999), dans un contexte différent, qui traite de la combustion filtrée dans un brûleur poreux. Dans ce cas, le prémélange gazeux s'écoule à travers une matrice chimiquement inerte, dans le seul but de créer des conditions de superadiabaticité.

Les seules simulations qui traitent effectivement les aspects thermomécaniques et chimiques à l'échelle des pores dans une géométrie 3d explicitement représentée, en préservant leurs couplages bien qu'au prix de simplifications, semblent donc être encore à ce jour celles de Debenest (2003). C'est dans leur prolongement que nous nous plaçons, en tentant de lever certaines des simplifications, notamment du point de vue du modèle chimique.

Toutes les autres approches par modélisations numériques se situent à la grande échelle, traitant de variables moyennées, dans des descriptions où les couplages entre processus à la microéchelle sont incorporés dans des coefficients effectifs. La plupart se situe dans la lignée des travaux du groupe de Schult et Matkowsky (par exemple Schult *et al* , 1995), dont l'approche et les hypothèses simplificatrices ont été bien décrites par Debenest (2003). Nous ne reprendrons pas sa revue, mais nous pouvons la compléter un peu, en mentionnant quelques travaux parus depuis.

Lu et Yortsos ont poursuivi leurs travaux basés sur des modèles de réseaux de pores, en y incluant notamment des aspects de percolation (Lu & Yortsos, 2004, 2005). Plusieurs équipes ont développé des modèles de description continue, à la grande échelle, en vue de diverses applications. Akkutlu & Yortsos (2003) s'intéressent à la combustion in-situ, et inclut notamment les pertes thermiques transverses. De même, Gerritsen *et al* (2004) présentent un ambitieux projet de modèle 3d à la grande échelle, orienté vers la simulation de combustion in-situ, et les premiers éléments de son développement. Rostami *et al* (2003) et Rostami *et al* (2004) s'intéressent à la combustion de cigarette, ou plus généralement de biomasse. Dobrego *et al* (2003) étudie le fonctionnement de brûleurs poreux. Rein (2005) applique son modèle unidimensionnel à des mousses de polyurethane,

beaucoup plus poreuses, en soignant particulièrement les aspects liés à la chimie. Enfin, Heikkinen (2005) travaille dans un registre un peu différent puisqu'il s'agit de lit fluidisé, mais sa description des processus chimiques est d'un grand intérêt.

Mentionons pour finir le modèle (1d mais étendu depuis à 2d) de Lapène (2006), issu de la troisième équipe partenaire de l'ACI "Combustion en Milieu Poreux". Il reprend à l'échelle macroscopique les mêmes éléments que ceux incorporés dans notre modèle microscopique : modèle chimique (4 réactions d'oxydoréduction, décarbonatation, pyrolyse), équations de transport de masse et de chaleur basées sur deux champs de températures.

2.2 Revue des mécanismes locaux et formulation microscopique

2.2.1 Revue des mécanismes

L'ensemble des mécanismes pris en compte dans le modèle de Debenest (2003) est résumé dans l'illustration à l'échelle des pores de la figure 2.1. Ces mécanismes incluent

- L'écoulement du gaz.
- Le transport par l'écoulement d'espèces chimiques. En pratique, seul le transport par convection/diffusion de l'oxygène est explicitement décrit, puisque les produits de la réaction oxydante (CO_2) sont chimiquement passifs et que les volatils dégagés par la pyrolyse du kérogène sont considérés comme emportés par l'écoulement avant l'arrivée du front d'oxydation.
- La production et le transport par convection/diffusion et par conduction de la chaleur.
- Les réactions chimiques, qui se résument ici à l'oxydation totale (exothermique) du carbone en CO_2 supposée se produire à la surface des grains. La pyrolyse du kérogène en volatils et résidu charbonneux est mentionnée mais pas explicitement décrite, car elle est supposée achevée au moment où la réaction oxydante débute.

Les paragraphes suivants précisent la façon dont ces mécanismes sont simulés.

2.2.2 Ecoulement du gaz

La phase solide est considérée comme imperméable vis à vis de la phase fluide, puisque le contraste entre les pores intergranulaires et une éventuelle microporosité dans les grains est si grand que l'intensité de l'écoulement à travers les grains est négligeable. De ce fait, l'écoulement dans l'espace intergranulaire est considéré comme gouverné par les équations de Navier-Stokes avec une condition d'adhérence aux parois. Ceci se traduit par une condition de vitesse nulle, car la géométrie des grains n'évolue pas, du fait de la très importante part de matrice minérale inerte.[1]

[1] Si une récession des grains était à prendre en compte, elle se ferait avec une vitesse tellement plus lente que l'écoulement du gaz qu'on pourrait appliquer une approximation de quasi-staticité, et calculer l'écoulement à un instant donné en négligeant la vitesse de déformation de l'interface.

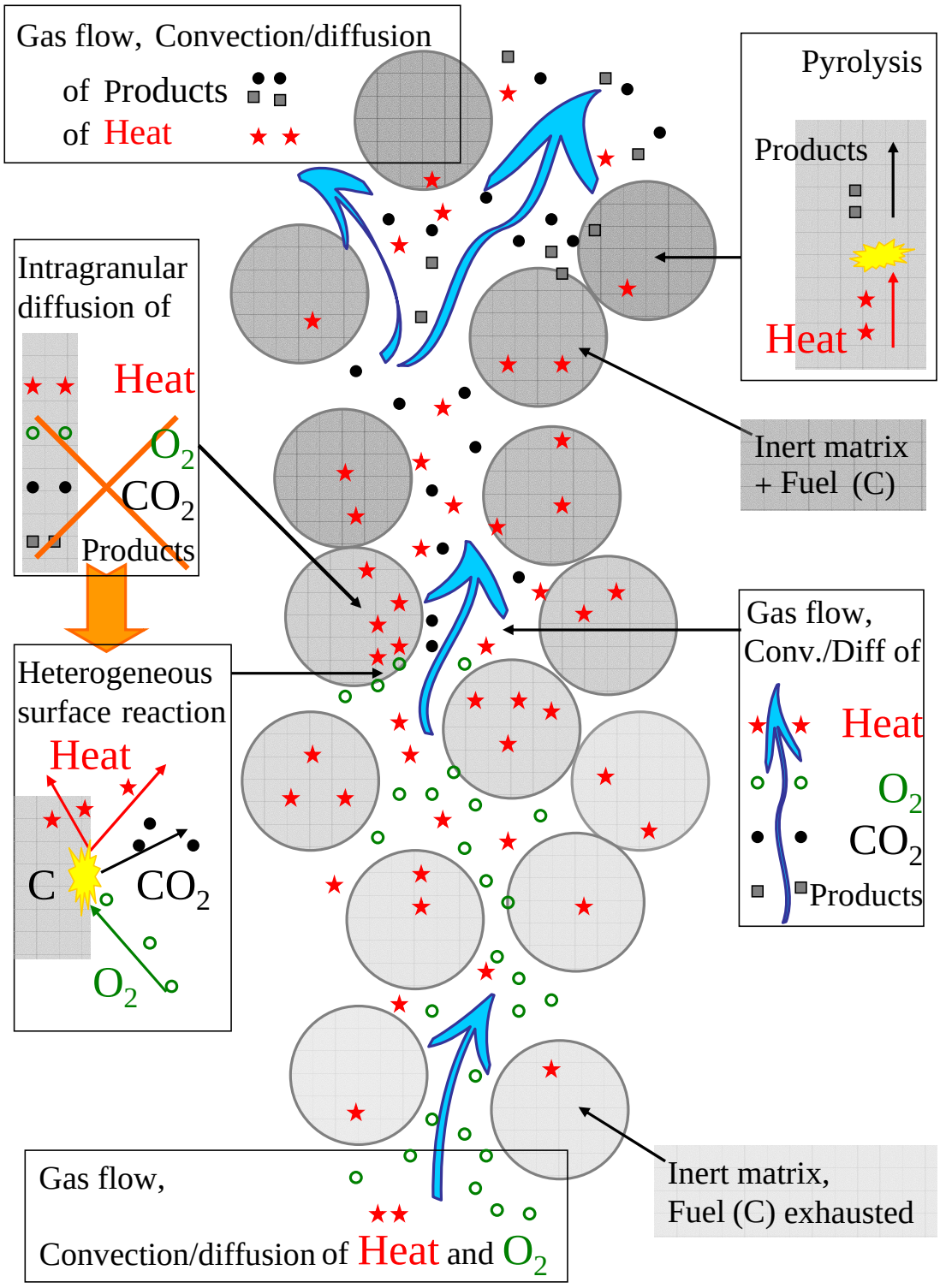


Figure 2.1. Illustration des mécanismes locaux pris en compte à l'échelle microscopique. Les symboles se réfèrent aux espèces transportées : chaleur ($\star$), oxygène($\circ$), dioxyde de carbone ($\bullet$) et produits de pyrolyse ($\blacksquare$).

Le nombre de Reynolds de l'écoulement n'excédant jamais quelques unités, on décrit en réalité l'écoulement par les équations de Stokes,

$$\nabla p = \mu \, \nabla^2 \boldsymbol{v} \qquad \text{dans } \mathcal{P} \tag{2.1a}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{v} = \quad 0 \qquad \text{dans } \mathcal{P} \tag{2.1b}$$

$$\boldsymbol{v} = \quad 0 \qquad \text{sur } \mathcal{I} \tag{2.1c}$$

où $\boldsymbol{v}$ est la vitesse locale, μ est la viscosité dynamique et p est la pression $\mathcal{P}$ désigne l'espace intergranulaire et $\mathcal{I}$ la surface des grains. On impose par ailleurs le débit global, ce qui se traduit par

$$\rho \, \overline{\boldsymbol{v}} = \frac{\rho}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{P}} \boldsymbol{v} \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \; = \rho_0 \, \overline{\boldsymbol{v}}_0 \tag{2.2}$$

où ρ est la densité du gaz et $\overline{\boldsymbol{v}}$ est la vitesse de filtration. Les indices "0" font référence aux conditions d'entrée, c'est à dire généralement à température ambiante. Notons ici l'approximation probablement la plus importante du modèle de Debenest (2003), qui est de ne pas prendre en compte les variations des propriétés (densité, viscosité, ...) du fluide avec la température. Toutefois, les calculs sont conduits en affectant à ces propriétés des valeurs pour une température représentative des conditions qui règnent dans la zone du front de réaction, qui est la région qui nous intéresse tout particulièrement.

La constance des propriétés du fluide permet de ne calculer l'écoulement qu'une fois et d'utiliser le champ de vitesse obtenu pour toute la durée de la simulation. Le gain ainsi réalisé sur cette étape très coûteuse autorise de résoudre les équations (2.1, 2.2) avec une excellente précision, et avec la discrétisation spatiale au quatrième ordre qui est nécessaire à l'application de l'algorithme de marche aléatoire décrit un peu plus loin. Cette résolution repose sur une méthode de compressibilité artificielle, selon un schéma aux volumes finis sur un maillage décalé pour les vitesses et les pressions, et fait appel à des algorithmes de gradient conjugué pour résoudre les systèmes d'équations linéaires (Coelho, 1996).

2.2.3 Transport des espèces chimiques gazeuses

Ces transports sont décrits par des équations de convection-diffusion similaires mais indépendantes. Pour l'oxygène, (et par analogie, pour toutes les espèces transportées dans le gaz), ceci implique :

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_O = \qquad S_{O,\mathcal{P}} \qquad \text{dans } \mathcal{P} \tag{2.3a}$$

$$\boldsymbol{J}_O = \boldsymbol{v} \; c_0 - D_O \; \nabla c_O \qquad \text{dans } \mathcal{P} \tag{2.3b}$$

$$\boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \boldsymbol{J}_O = \qquad S_{O,\mathcal{I}} \qquad \text{sur } \mathcal{I} \tag{2.3c}$$

où c_O est la concentration, D_O est le coefficient de diffusion moléculaire, et $S_{O,\mathcal{P}}$ et $S_{O,\mathcal{I}}$ sont les termes sources volumique et surfacique. Ces derniers sont en fait des puits (de

signe négatif) pour l'oxygène, qui est apporté dans le système via l'air injecté et consommé par la réaction chimique sur la surface solide $\mathcal{I}_s$ (partie de $\mathcal{I}$ correspondant à la surface des grains de schiste ; il n'y a pas de réaction à la surface $\mathcal{I}$ - $\mathcal{I}_s$ des grains inertes). Les conditions aux limites amont sont simplement les concentrations des espèces dans le gaz à l'entrée (concentration en air standard pour l'oxygène, et zéro pour les produits de réaction). A l'aval, une condition de puits peut être imposée pour toutes les espèces si elle est située loin de la zone de réaction. D_O est pris constant dans les simulations, comme les autres paramètres physiques. On l'utilise pour bâtir le nombre de Péclet, qui compare les temps caractéristiques pour la diffusion (Φ^2/D_O) et la convection ($\Phi/v^\star$)

$$Pe_O = \frac{v^\star \ \Phi}{D_O} \tag{2.4}$$

où $v^\star$ est la vitesse interstitielle moyenne et Φ le diamètre des grains,

$$\boldsymbol{v}^\star = \frac{1}{\mathcal{P}} \int_{\mathcal{P}} \boldsymbol{v} \ \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \ = \frac{1}{\epsilon} \ \overline{\boldsymbol{v}} \tag{2.5}$$

Il joue un rôle très important dans la caractérisation du régime de l'écoulement, et on l'utilise comme mesure adimensionnelle du débit.

On verra un peu plus loin comment sont simulés en pratique les transports d'espèces chimiques, mais on présente d'abord les équations qui régissent le transport de la chaleur, puisque la même approche numérique est appliquée dans les deux cas.

2.2.4 Transport de la chaleur

A l'inverse du gaz et des espèces qu'il transporte, la chaleur peut également pénétrer dans la phase solide. Deux équations doivent donc être écrites, relatives au transport convectif-diffusif en phase fluide et à la conduction en phase solide, qui seront couplées par les conditions de raccord et de continuité de flux à l'interface $\mathcal{I}$.

$$C_g \ \frac{\partial T_g}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_{T,g} = S_{T,\mathcal{P}} \quad , \quad \boldsymbol{J}_{T,g} = C_g \boldsymbol{v} \ T_g - \lambda_g \ \nabla T_g \qquad \text{dans } \mathcal{P} \tag{2.6a}$$

$$C_s \ \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_{T,s} = S_{T,\mathcal{S}} \quad , \qquad \boldsymbol{J}_{T,s} = -\lambda_s \ \nabla T_s \qquad \text{dans } \mathcal{S} \tag{2.6b}$$

$$T_g = T_s \quad , \qquad \text{sur } \mathcal{I} \tag{2.6c}$$

$$\boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \left(\boldsymbol{J}_{T_g} - \boldsymbol{J}_{T_s} \right) = S_{T,\mathcal{I}} \quad , \qquad \text{sur } \mathcal{I} \tag{2.6d}$$

où $S_{T,\mathcal{P}}$, $S_{T,\mathcal{S}}$ et $S_{T,\mathcal{I}}$ sont les termes sources dans l'espace des pores, dans le solide et à l'interface. C_i est la capacité thermique volumique (ρc_p) de la phase i et λ_i sa conductivité thermique. Introduisons aussi, pour leurs utilisations plus tard, les coefficients de diffusion thermiques

$$D_{T,s} = \frac{\lambda_s}{C_s} \quad , \qquad D_{T,g} = \frac{\lambda_g}{C_g} \tag{2.7}$$

Par analogie avec (2.4), on peut définir des nombres de Péclet thermiques, basés sur ces deux diffusivités

$$Pe_{T,g} = \frac{v^\star\ \Phi}{D_{T,g}} \quad , \qquad Pe_{T,s} = \frac{v^\star\ \Phi}{D_{T,s}} \tag{2.8}$$

Toutefois, pour un milieu poreux et des constituents donnés, ces nombres sont directement liés à Pe_O et apportent peu d'information supplémentaire. On verra plus loin (Section 5.2.1) qu'un autre nombre de Péclet thermique, $\mathrm{Pe}_{F,S}$ joue un rôle beaucoup plus important, déjà mis en évidence par Debenest *et al* (2005b).

2.2.5 Simulation de la convection/diffusion dans le gaz par marche aléatoire

Nous regroupons ici des éléments qui sont communs à la simulation des transports de la chaleur et des espèces gazeuses, puisqu'ils sont décrits dans le gaz par des équations de convection/diffusion identiques (2.3a,2.3b) et (2.6a).

On applique ici un algorithme de marche aléatoire. Dans cette approche, la quantité transportée est représentée par des particules Browniennes. Les trajectoires de ces particules sont explicitement suivies par pas de temps élémentaires, au cours desquels elles subissent un déplacement déterministe dû au champ de vitesse local du fluide convecteur et un déplacement aléatoire qui correspond à la diffusion. Le principal inconvénient de cette méthode est son coût en temps de calcul comparé à celui utilisé dans le cas d'une approche différences finies. Cependant, il est compensé par de nombreux avantages. D'un point de vue théorique, le principal avantage de la simulation par marche aléatoire lagrangienne est qu'elle est conservative par construction. Elle est également exempte de diffusion numérique. D'autre part, la méthode présente une grande souplesse ; on peut lui adjoindre d'autres modules traitant soit d'une espèce ajoutée soit d'un mécanisme réactionnel supplémentaire, sans restructurer profondément le code. Mentionnons finalement que cette technique est très pratique dans le cas d'un système ouvert comme celui que nous avons à traiter.

Les quantités extensives (chaleur ou espèces chimiques) qui sont convectées par l'écoulement sont représentées par des particules browniennes, porteuses d'une certaine quantité q_O (en moles, par exemple pour l'oxygène), ou q_T (en Joules, pour la chaleur). Le choix de la valeur de ces quanta résulte d'un compromis entre le coût en terme de temps de calcul et la stabilité statistique, qui augmentent tous les deux lorsque le nombre de particules augment. Chacune des nombreuses particules est caractérisée par ces trois coordonnées dans l'espace. Leurs trajectoires sont explicitement construites par pas de temps élémentaire δt, au cours duquel elles subissent un déplacement $\delta \boldsymbol{r}$ qui est la superposition d'une composante convective déterministe et d'un déplacement aléatoire diffusif.

$$\boldsymbol{r}\,(t+\delta t) = \boldsymbol{r}\,(t)\ +\ \delta \boldsymbol{r} = \boldsymbol{v}\,(\boldsymbol{r})\,\delta t\ +\ \boldsymbol{\delta}_d \tag{2.9}$$

où $\boldsymbol{v}$ est la vitesse du fluide convecteur et $\boldsymbol{\delta}_d$ est un vecteur d'orientation aléatoire et d'amplitude liée au coefficient de diffusion D des particules transportées (D_O pour l'oxygène, D_{Tg} pour la chaleur) par

$$\delta_d = \sqrt{6D\delta t} \tag{2.10}$$

La vitesse $\boldsymbol{v}$ est évaluée à la position $\boldsymbol{r}(t)$ des particules au début du pas de temps, en utilisant un développement au deuxième ordre de Taylor du tableau du champ de vitesse.

Le pas de temps δt dans (2.9) doit être court pour obtenir de bons résultats. Les déplacements, à la fois convectifs et diffusifs ne doivent pas dépasser la résolution spatiale a du maillage qui décrit la géométrie et qui sert également de support à la description du champ de vitesse. Le pas de temps δt a toujours été pris de telle manière que le saut maximal δ_M représentant les déplacements élémentaires *des particules d'oxygène* ne dépasse jamais une valeur seuil, prise plus petite que la moitié de la taille du cube élémentaire a.

$$\delta_M = \delta_{M,c} + \delta_d = \max\left(\| \boldsymbol{v} \|\right)\ \delta t + \sqrt{6D_O\delta t} = \frac{2a}{5} \tag{2.11}$$

Quand une particule matérielle est déplacée, nous vérifions si elle frappe une surface solide pendant son vol. Dans ce cas, nous testons si elle réagit sur cette paroi, en fonction des conditions locales et des lois cinétiques du modèle chimiques, et si c'est le cas, elle disparaît. Si la particule survit, elle poursuit son déplacement. On complète notamment le saut en cours par une réflexion spéculaire.

Dans le cas d'une réaction chimique, on peut avoir émission de nouvelles particules, qui représentent les produits de la réaction (CO, CO_2, chaleur). Celles-ci sont traitées à partir de cet instant de la même façon que celles qui existaient déjà dans le système.

Le cas d'une particule thermique est un peu différent parce qu'elle peut entrer dans le solide. Cependant, une partie de ce qui a été décrit précédemment pour l'oxygène est aussi utilisée pour les particules de chaleur. Pour les raisons qui seront décrites dans la prochaine section 2.2.6, chaque particule qui frappe une paroi solide a une chance soit de rester dans le gaz, soit d'entrer dans le solide. Dans le dernier cas, la particule disparaît. Dans le cas où elle reste dans le gaz, on complète son pas de temps en lui faisant subir un déplacement additionnel.

A tout instant, on peut déterminer la concentration ou la température dans un élément de volume par simple comptage des particules présentes. Par exemple, dans un élément cubique de volume a^3 qui contient n_O particules d'oxygène et n_T particules thermiques,

$$c_O = \frac{n_O\ q_O}{a^3}\,, \qquad\qquad T = \frac{n_T\ q_T}{C_g a^3} \tag{2.12}$$

Toutefois, les champs de concentration instantanés obtenus de cette façon sont très bruités, du fait du caractère stochastique de la méthode, et du faible nombre de particules qui est présent en pratique dans chaque cube à un instant donné. Puisque le pas de temps δt est

petit (de l'ordre de la microseconde), on peut facilement remédier à ceci en opérant un lissage temporel, sur une période de temps grande devant le pas de temps de la marche aléatoire mais petite devant les temps physiques du système. Pour ce faire, on convolue le champ de concentration avec une fonction exponentielle du temps. On définit donc les quantités lissées $\widehat{X}$ comme

$$\widehat{X}(t) = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{t} X(s)\ \mathrm{e}^{(s-t)/\tau}\ \mathrm{d}s \tag{2.13}$$

où X peut quantifier n_O, n_T, c_O, T ou la concentration de toutes autres espèces transportées et τ est une constante de temps. $\widehat{X}$ est une moyenne temporelle flottante, biaisée vers la valeur actuelle, avec une mémoire qui s'annule après quelques périodes τ. Le principal avantage de cette définition est technique. On a seulement besoin de la dernière valeur instantanée et des valeurs du lissage $X(t-\delta t)$ et $\widehat{X}(t-\delta t)$ pour mettre à jour $\widehat{X}$, puisque

$$\widehat{X}(t) = \mathrm{e}^{-\delta t/\tau}\widehat{X}(t-\delta t) + \frac{1}{\tau} \int_{t-\delta t}^{t} X(s)\ \mathrm{e}^{(s-t)/\tau}\ \mathrm{d}s \tag{2.14}$$

2.2.6 Conduction de la chaleur dans le solide

Bien que la technique utilisée dans le gaz soit également théoriquement applicable dans le solide, le contraste de capacité calorifique obligerait à manipuler un nombre excessif de particules. En outre, l'inertie thermique du solide permet de simuler l'évolution de sa température avec un pas de temps bien plus important. Le transport conductif de la chaleur dans le solide est donc modélisé selon une méthode de volume fini, dans une formulation très simple, au deuxième ordre en discrétisation spatiale et au premier ordre explicite en temps. Les équations sont résolues pour la température aux centres des cubes solides, qui constituent les volumes de contrôle sur lesquels l'équation de conservation de la chaleur est intégrée. Le pas de temps Δt est toujours beaucoup plus grand que celui δt de la marche aléatoire dans le gaz.

On tient compte dans le bilan d'un volume de controle dans le solide des flux conductifs, ainsi que des apports entrant éventuellement depuis le gaz. Ceux-ci résultent du transfert des particules thermiques incidentes à la paroi, qui sont réfléchies vers le gaz ou absorbées par le solide avec des probabilités respectives proportionnelles à l'effisivité des constituents,

$$\text{vers le solide :} \qquad \mathcal{P}_s = \frac{C_s\sqrt{D_{T,s}}}{C_s\sqrt{D_{T,s}} + C_g\sqrt{D_{T,g}}} \tag{2.15a}$$

$$\text{vers le gaz :} \qquad \mathcal{P}_g = \frac{C_g\sqrt{D_{T,g}}}{C_s\sqrt{D_{T,s}} + C_g\sqrt{D_{T,g}}} \tag{2.15b}$$

Notons qu'en pratique $\mathcal{P}_g$ est de l'ordre de 1000 fois plus faible que $\mathcal{P}_S$.

On tient compte également en fin de pas de temps Δt des transferts du solide vers le gaz, qui viennent en déduction du bilan pour l'élément de volume. Ceux-ci prennent la forme de l'émission vers le gaz de particules thermiques, dont le nombre est évalué d'après ce qu'on attendrait si la méthode de marche aléatoire était appliquée dans le solide. A partir de la température, nous obtenons le nombre de particules dans le cube et par de simples arguments géométriques, nous pouvons estimer combien d'entre eux frapperaient l'interface solide/gaz. Finalement, le nombre de particules transférées vers le gaz est obtenu en employant (2.15b).

2.2.7 Modèles géométriques

Les simulations de Debenest (2003) ont été conduites dans un certains nombres de configuration bi- et tridimensionnelles. Les secondes étaient un empilement aléatoire de grains cherchant à représenter la microstructure des lits de schistes étudiés expérimentalement. Les premiers avaient pour but de permettre une exploration à moindre coût de plages étendues de paramètres, et de faciliter une visualisation des résultats.

Nous reprenons dans le présent travail les mêmes configurations géométriques. Toutefois, l'enrichissement du modèle chimique entraîne des calculs plus longs et une certaine difficulté pour le calâge des paramètres numériques du fait de la grande sensibilité à la température. L'essentiel des calculs a donc été effectué dans des situations 2d (bien que le moteur du simulateur reste 3d, même dans ces situations).

La géométrie du milieu poreux est décrite par un tableau 3D de cubes élémentaires, dont la taille est a^3, et qui sont entièrement emplis d'une des deux phases, solide ou fluide. On considère que le domaine d'étude se situe en coeur de réacteur, où l'influence des parois transversales ne se fait pas trop sentir. On applique donc dans les directions transversales des conditions de périodicité. On suppose également que la géométrie (mais pas les champs de variables) est périodique dans la direction axiale, ce qui permet de n'imposer aucune limite *a priori* à l'étendue du domaine de simulation, et donc aucune limite à la progression du front.

Dans le cas 3d, le lit est représenté par un empilement de sphères de diamètre $\Phi = 400\mu$m. La taille du cube élémentaire $a = \Phi/8 = 50\mu$m a été choisie pour donner une représentation relativement détaillée de l'espace des pores, et la taille de l'échantillon est de $(8\Phi)^3 = (64a)^3 = (3.2\text{ mm})^3$ ce qui permet de compter 649 grains solides dans l'empilement 3D. La porosité du lit est environ $\epsilon \approx 0.40$. Dans les cas où les grains de schiste sont mélangés avec du sable, la nature des grains est fixée de façon aléatoire (voir Figure 2.2). Notons que même si l'espace solide contenu dans la cellule unité est répété périodiquement, la distribution schiste/sable n'est pas supposée être périodique. Les simulations dans ce cadre réellement 3d ne sont pas achevées à l'heure actuelle, et elles ne sont pas décrites dans ce mémoire.

Les deux modèles plus simples utilisés pour les simulations bidimensionnelles sont

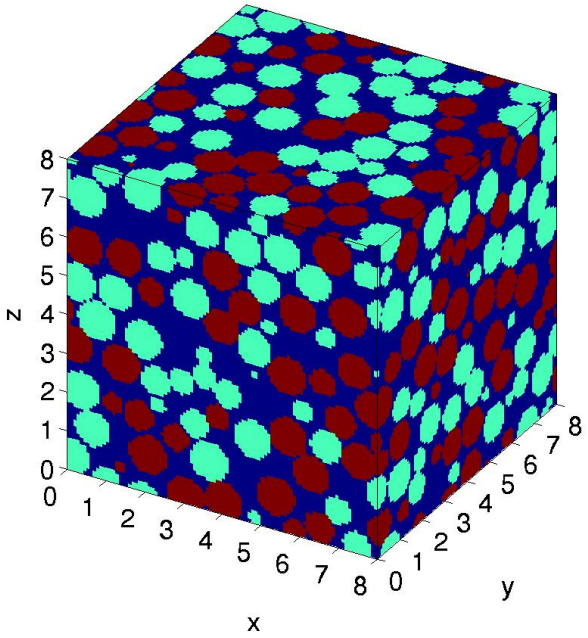


Figure 2.2. Empilement tridimensionnel de sphère déposées aléatoirement. Les couleurs correspondent à des matériaux solides de différentes natures(schiste ou sable) et l'espace des pores est en bleu.

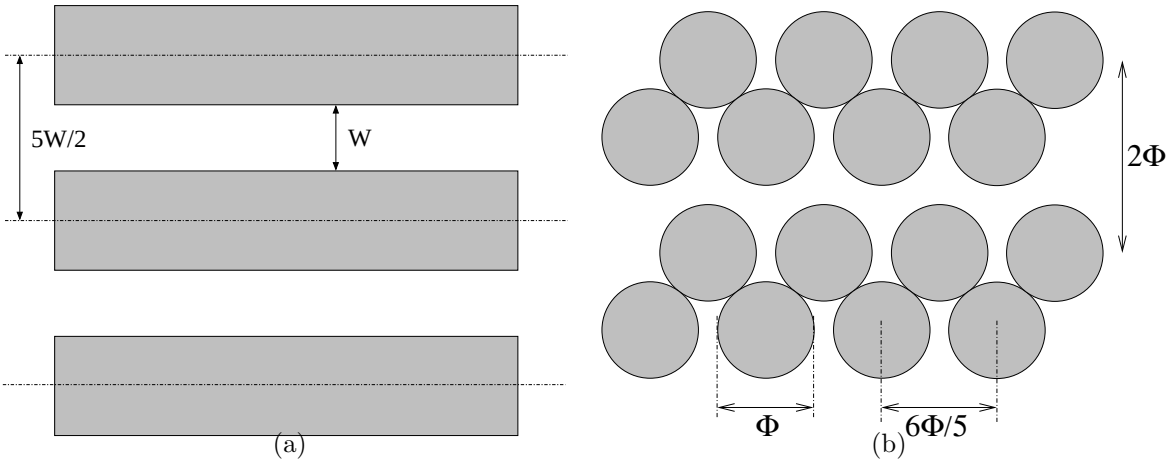


Figure 2.3. Modèles géométriques bidimensionels. Milieu stratifié, composé de couches solides parallèles separées par des canaux plans ouverts (a) et arrangement de cylindres en contact disposés en quinconce (b). Dans toutes les simulations, l'écoulement sera orienté de la gauche vers la droite.

illustrés dans la figure 2.3. Le premier est un milieu stratifié, constitué de couches de solide séparées par des canaux de fluide. L'ouverture $W = 160\mu$m des canaux est discritésée en éléments de volume cubiques de taille $a = W/8 = 20\mu$m. Notons que dans ce cas le champ de vitesse dans le gaz est déduit directement du profil parabolique de Poiseuille. La porosité du milieu vaut $\epsilon = 0.40$.

Le second est d'une géométrie plus complexe. L'espace des pores est toujours composé de canaux globalement parallèles non connectés, mais la phase solide est constituée de cylindres disposés en quinconce et en contact les uns avec les autres. Les grains ont un diamètre $\Phi = 600\mu$m. La maille du motif périodique mesure $6\Phi/5 \times 2\Phi$. La porosité du milieu vaut $\epsilon = 0.355$. Les éléments de volume cubiques de la discrétisation ont une taille $a = \Phi/30 = 20\mu$m.

2.3 Quelques éléments concernant le comportement global

2.3.1 Phénoménologie

On peut distinguer durant le processus de smoldering quatre zones principales dans le lit, de l'amont vers l'aval.

- Une zone d'entrée où le combustible est quasiment épuisé. L'air qui traverse cette région est préchauffé par le solide et transporte la chaleur vers la zone de réaction.
- Une zone de réaction où la température est élevée et où l'oxygène convecté par le fluide rencontre le squelette carboné laissé par la pyrolyse. La réaction d'oxydation est exothermique, consomme l'oxygène et produit des espèces gazeuses (essentiellement des oxydes de carbone).
- Une zone de pyrolyse, à l'aval du front de réaction d'oxydation, où la température atteint une valeur suffisante pour "cracker" la matière organique dans les grains. Ce cracking produit des élèments volatils (hydrocarbures légers) qui sont chassés par l'écoulement et un squelette carboné qui reste dans les grains. On s'attend à ce que le processus de pyrolyse soit endothermique, mais les expériences de Martins *et al* (2007) n'ont pas pu mettre en évidence une chaleur de réaction très significative. Dans cette région s'opère également la calcination des carbonates, qui est très endothermique.
- Une zone avale, où la température est réputée être encore insuffisante pour entretenir toute réaction chimique. L'écoulement la traverse, entrainant les espèces qu'il transporte, sans interagir avec la matrice solide.

Debenest (2003) n'a accordé que peu d'attention aux régions 1, 2 et 4, sur la base de plusieurs arguments.

- 'Les produits de pyrolyse (volatiles combustibles) sont évacués par l'écoulement sans opportunité de rencontrer l'oxydant." Ceci est sujet à vérification, et sera

efectivement considéré dans la suite.
- "Les produits des réactions d'oxydation sont inertes." Ceci est vrai dans le cadre de son modèle chimique, qui ne fait intervenir qu'une réaction, mais est a reconsidérer dans le cadre d'un modèle plus riche.
- "Le caractère endothermique de la pyrolyse pèse peu dans le bilan thermique du processus." Ceci est supporté par les mesures de Martins *et al* (2007) en ce qui concerne la pyrolyse du kérogène. En revanche, la décarbonatation peut avoir une influence considérable.

On voit ici quelques uns des points que l'enrichissement du modèle chimique permettra d'étudier de plus près, au delà des effets complexes qui sont à attendre de la prise en compte de plusieurs réactions d'oxydo-réduction dans la zone 3.

.

2.3.2 Solution analytique dans un cas simple

Le propos de cette section est d'introduire une solution dans un cas extrèmement simple, que l'on utilisera comme référence dans les discussions. On introduit également le paramètres Δ, qui avec Pe_O caractérise le le régime de fonctionnement du système.

On se place ici dans une vision macroscopique, calquée par exemple sur celle de Schult *et al* (1995). Nous considérons que le problème est monodimensionnel, et que la zone de réaction est mince, et repérée par son abscisse X_F. De plus, nous supposons que le processus de smoldering se prolonge depuis un certain temps, et qu'un régime quasi-stationnaire a été atteint. Le front se déplace alors à la vitesse U_F. Le modèle chimique, du type de celui de Debenest (2003), se restreint à la seule réaction générique

$$C \ + \ O \ \rightarrow \ \text{produits} \tag{2.16}$$

Pour finir, nous considérons qu'une fraction constante de l'oxydant injecté est consommée lorsque le gaz s'écoule à travers la zone de réaction, et qu'une fraction constante du combustioble initial est consommée de la même façon.

Une description macroscopique de cette situation fait intervenir une équation de transport de la chaleur, avec un terme source mobile et ponctuel situé en X_F, et une équation de transport de l'oxygène, avec un terme puits à la même position. Cependant, on n'a pas besoin de résoudre cette équation de transport de l'oxygène, excepté dans le cas où l'on souhaite obtenir la forme exacte du profil dans la zone de réaction, ce dont nous pouvons nous passer dans le cas présent.

Le profil de concentration en oxygène est caractérisé par les valeurs des plateaux amont et aval c_O^{in} et c_O^{out}. La fraction d'oxygène qui s'échappe du front vers l'aval ne peut être déterminée depuis cette description continue macroscopique. Elle doit être donnée comme un paramètre effectif, mais dans la pratique (numériquement et expérimentalement)

on a toujours $c_O^{out} \ll c_O^{in}$. De la même façon, une fraction c_C^{out} de la quantité initiale c_C^{in} de combustible est imbrûlée, qu'on ne peut déterminer sans un examen détaillé du processus à l'échelle locale, mais qui est également très faible dans la pratique. Etant donné ceci, la vitesse de propagation du front peut être obtenue à l'aide de considérations volumiques et stoechiométriques simples.

$$\epsilon\ v^\star \left(c_O^{in} - c_O^{out}\right) = (1-\epsilon)\ U_F\ \left(c_C^{in} - c_C^{out}\right) \tag{2.17}$$

où ϵ est la porosité (fraction volumique de gaz), $v^\star$ la vitesse interstitielle du gaz, et les concentrations des espèces sont en moles par unité de volume. De ce fait,

$$U_F = \frac{\epsilon}{1-\epsilon}\ \frac{c_O^{in} - c_O^{out}}{c_C^{in} - c_C^{out}}\ v^\star \tag{2.18}$$

Dans un référentiel attaché au front, l'équation de transport de la chaleur s'écrit

$$\widehat{C}\ \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\epsilon\ C_g\ v^\star - \widehat{C}\ U_F\right) \frac{\partial T}{\partial x} - \widehat{\lambda}\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \delta_{X_F} S_H \tag{2.19}$$

où C_g, C_s et $\widehat{C} = \epsilon C_g + (1-\epsilon)\, C_s$ sont les capacités thermiques du gaz, du solide et du milieu global, $\widehat{\lambda}$ est un coefficient effectif de conduction, et le terme source S_H est localisé à l'origine (c'est-à-dire à la position du front) par une fonction de Dirac δ_{X_F}. Ce terme source est proportionnel au taux de réaction et peut donc être relié à la vitesse du front,

$$S_H = (1-\epsilon)\ \left(c_C^{in} - c_C^{out}\right)\ U_F \Delta h_C = \epsilon\ \left(c_O^{in} - c_O^{out}\right)\ v^\star \Delta h_C \tag{2.20}$$

où Δh_C est l'enthalpie de la réaction (2.16). On peut remarquer que la température adiabatique T_{ad} peut être obtenue directement par le rapport entre le quantité de chaleur produite et la capacité thermique volumique globale,[2]

$$T_{ad} = \frac{(1-\epsilon)\ \left(c_C^{in} - c_C^{out}\right) \Delta h_C}{\widehat{C}} \tag{2.21}$$

Finalement, en notant $\widehat{D} = \widehat{\lambda}/\widehat{C}$, l'équation de transport de la chaleur (2.19) peut être réécrite

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\epsilon\ C_g}{\widehat{C}}\ v^\star - U_F\right) \frac{\partial T}{\partial x} - \widehat{D}\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \delta_{X_F} U_F\ T_{ad} \tag{2.22}$$

[2] L'appellation "adiabatique" est un abus de langage, puisque 2.21 ne prend pas en compte tout le gaz nécessaire à la combustion mais seulement le contenu à un instant de l'espace interstitiel. T_{ad} n'est donc qu'une température de référence, qui apparaît naturellement dans l'analyse. On verra plus loin avec 2.25 que c'est la température qui s'établit quand on est loin des conditions d'apparition des effets de suradiabaticité.

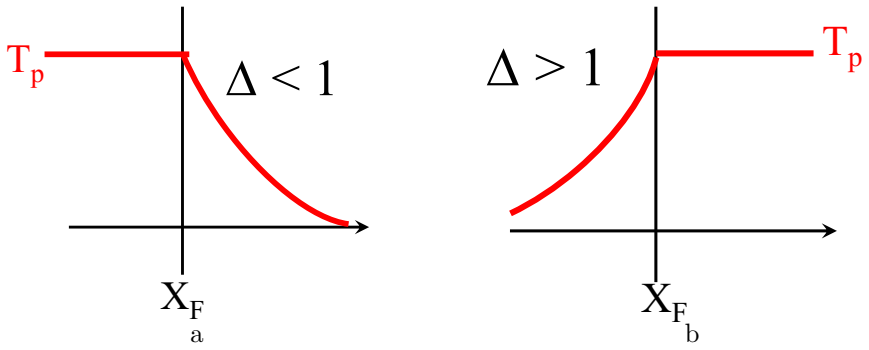


Figure 2.4. Illustration des solutions analytiques (2.24).

Il est alors évident qu'une solution stationnaire de l'équation différentielle (2.22) ne peut être que constante par morceaux ou fonction exponentielle du rapport $-|x/\Lambda|$, avec

$$\Lambda = \frac{\widehat{D}}{U_F\,|1-\Delta|}\ , \qquad \Delta = \frac{\epsilon\ C_g\ v^\star}{\widehat{C}\ U_F} = \frac{(1-\epsilon)\ C_g}{\widehat{C}}\ \frac{c_C^{in}-c_C^{out}}{c_O^{in}-c_O^{out}} \approx \frac{C_g}{C_s}\ \frac{c_C^{in}-c_C^{out}}{c_O^{in}-c_O^{out}} \tag{2.23}$$

La dernière approximation dans (2.23) résulte de la propriété $\epsilon\ C_g \ll (1-\epsilon)\,C_s$. La valeur de Δ dépend des rapports des capacités thermiques entre le solide et le gaz et des concentrations molaires, mais pas du débit ni du dégagement de chaleur. Ceci s'applique *à fortiori* pour le signe de $1-\Delta$, qui détermine de quel côté du front la solution constante et l'exponentielle s'appliquent. Il est alors aisé de montrer (en utilisant la continuité de la température et le bilan de quantité de chaleur) que

	$(x \le 0)$	$(x \ge 0)$	
si $\Delta > 1$:	$T(x) = T_p\ \mathrm{e}^{x/\Lambda}$,	$T(x) = T_p$	(2.24a)
si $\Delta < 1$:	$T(x) = T_p$,	$T(x) = T_p\ \mathrm{e}^{-x/\Lambda}$	(2.24b)

où il est supposé que la direction x croissante est définie conformément à la vitesse du front U_F (c'est-à-dire $U_F > 0$), et la température de plateau est donnée par

$$T_p = \frac{T_{ad}}{|\Delta - 1|} \tag{2.25}$$

Par conséquent, dans un régime quasi-stationnaire, la température est constante et égale à T_p à l'amont du front (pour $\Delta < 1$, cas pratique pour les lits de schistes bitumineux) ou à l'aval du le front (pour $\Delta > 1$), et décroît exponentiellement du côté opposé. Ceci est illustré dans la figure 2.4.

Il est à noter que T_p, comme T_{ad} et Δ, est indépendante du débit. En outre, comme on l'a déjà signalé, le paramètre Δ qui détermine la forme du profil axial de température ne dépend pas non plus directement de l'intensité de la source de chaleur, *i.e.*, de Δh_C. Ce point a son importance si l'on souhaite représenter l'ensemble oxydation+pyrolyse par une réaction globale dotée d'une chaleur de réaction apparente. Il faut toutefois se souvenir que

Δ peut tout de même en dépendre indirectement. En effet, T_p est proportionnelle à Δh_C, et les fractions d'oxydant et de combustible effectivement consommées, qui interviennent dans (2.23), peuvent dépendre de la température au front.

Si $0 < \Delta < 2$, la température de plateau (qui est aussi la température dans la zone de réaction) est plus grande que T_{ad}. Ceci est appelé l'effet superadiabatique. A l'inverse, il est plus petit que T_{ad} si Δ est grand, ou si $\Delta < 0$ (qui correspond à la combustion en contre courant). Le cas $\Delta = 1$ est une situation spéciale, qui correspond aux conditions superadiabatiques ultimes. Le front progresse à la même vitesse que la chaleur, ce qui signifie que toute la chaleur s'accumule dans une région proche de X_F. Il n'y a pas de solution stationnaire à l'équation (2.22), qui dégénère en une simple équation de diffusion, avec un point source fixe. Sa solution complète est classique, et elle correspond à une courbe en forme de cloche autour de X_F. La hauteur du pic augmente indéfiniment comme une fonction racine du temps.

On a fait abstraction dans ce qui précède des pertes thermiques transversales. Elles peuvent être aisément prises en compte dans un modèle unidimensionnel du type de ce qui précède, et se traduisent par une décroissance exponentielle de la température de chaque côté du front. Elles suppriment également la dégénérescence de l'équation dans le cas $\Delta = 1$ et assurent que la température au front reste finie. Ce point est traité par Debenest (2003) (Section 8.1.2).

Nous avons rapidement mentionné plus haut qu'une réaction de pyrolyse pouvait être prise en compte dans ce modèle, en la considérant conjointement avec l'oxydation, sous la forme d'une réaction globale avec une enthalpie de réaction Δh_c corrigée, dont Δ ne dépend pas explicitement. Dans la mesure où les fractions consommées de combustible et d'oxydant restent de toutes façons proches de 100%, on peut donc s'attendre au vu de (2.23) et de (2.18) à ce que ni Δ ni U_F n'en soient affectés.

Ceci s'applique effectivement dans le cadre du modèle chimique à une seule réaction, pour lequel la stoechiométrie de (2.17) est bien déterminée. En revanche, dans un modèle où l'oxydation totale en CO_2 n'est pas imposée, la proportion de CO et de CO_2 produits n'est pas connue *a prioiri*. Même si la totalité du carbone et de l'oxygène sont consommés dans la réaction, la stoechiométrie dépend de cette proportion, et en conséquence U_F en dépend également (voir éq. 2.18), de même que Δ qui dépend du rapport $v^\star/U_F$ (voir éq. 2.23), et que T_{ad} et T_p, puisqu'elles dépendent de l'enthalpie de réaction, elle même fonction de la proportion de mono- et de dioxide produits.

De la même façon que c_O^{out} et c_C^{out}, cette proportion ne peut être évaluée qu'en examinant le détail des processus dans la zone de réaction. Les considérations qui précèdent illustrent bien qu'il s'agit d'un paramètre important, qui a potentiellement une influence importante sur les comportements globaux.

Au vu de toutes les remarques précédentes, le nombre adimensionnel Δ, qui dépend seulement des propriétés du milieu si l'on suppose une oxydation totale en CO_2, sera souvent utilisé pour caractériser nos systèmes, en l'associant à un nombre de Péclet, qui est une mesure du débit de gaz et donc un paramètre opératoire. La température adiabatique T_{ad}, évaluée comme dans (2.21), sera utilisée comme échelle naturelle pour la température. Pour finir, la position de Δ par rapport à un, la forme associée du profil de température avec un plateau amont ou aval et la valeur de T_p dans (2.25) de la température de plateau seront utilisées comme références pour la discussion de nos résultats de simulations. Toutefois, en verra qu'une réévaluation *a posteriori* des valeurs réelles de Δ, T_{ad} et T_p s'avérera généralement nécessaire. On reviendra plus en détail sur ce point dans les Sections 5.1.2 (pour le cas où pyrolyse et calcination sont prises en compte) et 6.2.1 (pour le cas où le schéma oxydant plus riche est appliqué).

Enfin, il est sans doute nécessaire de corriger un léger abus de langage dans ce qui précède. Ce qui a été présenté comme des températures, T_{ad} et T_p, doit en réalité être interprété comme un accroissement de température, par rapport à la température initiale du milieu, et devrait être noté ΔT_{ad} et ΔT_p. Il en va de même pour tous les résultats des simulations qui sont présentés dans ce mémoire. Nous utilisons ce raccourci pour alléger un peu l'écriture. La température ambiante, référence pour ces accroissements, n'intervient que quand il est nécessaire d'évaluer la température absolue, qui apparaît dans les lois cinétiques. On considère alors toujours qu'elle vaut 27°C (température initale du réacteur et de l'air injecté).

Chapitre 3

Modélisation des processus chimiques

Les schistes bitumineux contiennent généralement de l'eau, un squelette minéral inerte (carbonaté et éventuellement siliceux), et de la matière organique, le kérogène, qui pourra être décomposé en produits volatils (éventuellement recondensables) et carbone fixe. Le matériau est préchauffé dans le réacteur, en aval du front d'oxydation, par la chaleur conduite, convectée et rayonnée depuis la zone de réaction. L'humidité résiduelle s'évapore d'abord, entre 100 $^{\circ}C$ et 200 $^{\circ}C$.[1]

Ensuite, à des températures plus élevees, le solide est pyrolysé. Cette pyrolyse est nécessaire à l'oxydation car elle permet l'activation du carbone fixe. A ce stade, la matrice solide subit aussi éventuellement des modifications. Enfin, dans le front de combustion, les réactions d'oxydo-réduction se produisent.

Ce chapitre est consacré à la description du modèle chimique qui a été employé dans cette thèse pour le simulation numérique de ces processus. Dans chaque cas, on commence par une revue bibliographique, avant de présenter le modèle retenu. Il est à noter qu'on pourra utilement consulter la revue bibliographique de Heikkinen (2005). Bien que travaillant dans un contexte un peu différent, de la combustion de charbon, biomasse ou déchets en lit fluidisés, il doit prendre en compte les mêmes types de processus chimiques, et en donne une revue très documentée et raisonnée.

Etant donné l'échelle où nous nous plaçons, nous cherchons à trouver dans la littérature des résultats intrinsèques, du type *"taux de telle réaction, en mol $m^{-2}s^{-1}$, en fonction de la température et des concentrations locales"*, directement implémentables dans le modèle, et non du type *"taux apparent, déduit d'observables globaux, en fonction de paramètres globaux, ou éventuellement de paramètres locaux supposés déduits à l'aide d'un modèle interprétatif (souvent mal caractérisé)"*, dont la transposition à d'autres situations ou d'autres conditions de fonctionement est dangereuse.

Dans beaucoup de cas, nous avons des exigences irréalistes, poussés par les besoins de la simulation. Nous demandons une réponse précise à une question vague, comme dans le

[1] Ceci se produit à une assez grande distance en aval du front de réaction. On suppose donc que toute l'eau est évacuée quand la température s'élève fortement, et la réaction $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ n'est pas prise en compte dans les simulations.

cas de la pyrolyse, que nous représentons par la réaction unique (3.3), où la composition du kérogène K n'est pas connue. On peut donc au plus espérer obtenir des informations pour un type donné de schiste. Parfois, la question ne peut pas avoir de bonne réponse, parce que nous ramenons un processus chimique complexe à un schéma trop simpliste, comme dans le cas de l'oxydation du carbone solide par l'oxygène. Nous ne considérons que deux étapes, produisant directement CO ou CO_2, alors que la réalité est bien plus complexe, faisant par exemple intervenir des radicaux libres. Néanmoins, même dans ce cas, les produits finaux sont bien CO et CO_2, et il est légitime en première approximation de chercher à représenter le processus comme deux réactions d'oxydation concurrentes, dotées de leurs lois cinétiques intrinsèques, ou comme une seule réaction effective, produisant CO et CO_2 dans des proportions et à un taux qui devraient également pouvoir s'exprimer en fonction des conditions locales. Il en va de même pour l'oxydation du CO en phase gazeuse, ou de la réaction de Boudouard.

Malheureusement, les difficultés métrologiques ne permettent généralement pas d'accéder aux valeurs locales. Typiquement, on pourra donc trouver des données concernant la production globale de CO et CO_2, par exemple, dans une configuration donnée bien (plaque plane, grain sphérique) ou beaucoup moins bien (lit fluidisé) définie, dans des conditions thermiques et d'écoulement plus ou moins bien connues à l'échelle locale. On aura donc du mal à savoir si la réaction de Boudourd a joué un rôle, par exemple. Quand les auteurs cherchent à extraire de leurs données des lois cinétiques intrinsèques (ce qui ne leur est pas toujours nécessaire, pour les applications qu'ils ont en vue), on aboutit à des ensembles de résultats souvent contradictoires, ce qui démontre que les modèles interprétatifs utilisés sont défectueux, incomplets, ou de plage d'applicabilité limitée.

Il est très loin de nos intentions ici de critiquer le travail des expérimentateurs. Après tout, notre travail consiste à l'aide de simulations directes, partant de lois intrinsèques, à prédire les taux globaux de production de CO et CO_2. Même en disposant d'une connaissance totale de la géométrie et des divers modes de transferts, c'est déjà une tâche d'une grande difficulté. Nous mesurons donc pleinement la difficulté d'opérer l'opération *inverse*, de déduire les lois locales à partir des résultats globaux. Il en ressort simplement qu'un certain flou existe quant au lois qui doivent être implémentées. Ainsi, Heikkinen (2005) a dû effectuer des choix et finalement caler son modèle en fonction d'observations expérimentales dans les conditions de ses simulations. Nous avons également procédé à des ajustements. Malheureusement, les travaux expérimentaux de Martins (2008), portant sur le même système que celui que nous considérons, ont débuté en même temps que les nôtres et ses conclusions sont arrivées un peu tardivement pour être toutes prises en compte dans les simulations.

3.1 Pyrolyse. Cracking du kérogène

Le terme pyrolyse désigne la dévolatilisation (la décomposition thermique) du kérogène en des composés gazeux et un résidu charbonneux solide (char), dans une atmosphère inerte. La pyrolyse est toujours la première étape dans une gazéification ou un processus de combustion et elle résulte uniquement de l'élévation de température sous l'effet des apports de chaleur. La pyrolyse a lieu habituellement à des températures relativement basses par rapport aux températures caractéristiques des réaction d'oxydation. Il en résulte un dégagement de gaz à l'intérieur des grains solides, qui diffusent ensuite vers la surface des particule, et parviennent ainsi dans l'espace intergranulaire, siège de l'écoulement.

Les volatiles contiennent des composés de poids moléculaires très divers, allant de produits légers comme CO, H_2, CH_4, C_2H_6, NH_3, HCN et SO_2, jusqu'à des chaînes beaucoup plus lourdes qui à température ambiente sont des huiles ou des goudrons. Le rendement de la pyrolyse et la composition de ses produits dépendent de nombreux facteurs. Les plus importants sont le type et la composition du combustible, la taille des particules, la vitesse du chauffage, la température finale et la pression.

Il est à noter que dans le présent travail, tous les produits émis sous forme gazeuse sont supposés rester dans cet état. Ceci ignore le fait que les plus lourds d'entre eux peuvent se recondenser quand l'écoulement les a transportés dans une région où la température est plus basse. Dans les expériences menées à Albi (Martins *et al* , 2007), où l'écoulement et la propagation du front se font du haut vers le bas, des huiles sont effectivement recueillies en pied de colonne, et un colmatage partiel du lit de grain par des condensats se produit en fin d'expérience. Ceci n'a pas pu être clairement observé dans les expériences de Ahd *et al* (2000), où du fait de la propagation vers le haut, les huiles ne pouvaient pas s'évacuer et où les éventuels composés recondensés étaient donc finalement rattrapés par le front de réaction et oxydés.[2] Ces effets n'ont pas été pris en compte ici, d'une part parce qu'ils compliquent beaucoup le problème, et d'autre part parce qu'ils n'introduisent dans la zone de réaction qu'une perturbation d'origine hydrodynamique, extérieure au domaine d'étude. Nous étudions le smoldering à l'échelle microscopique dans des conditions thermiques, physiques et chimiques données, incluant notamment le débit de l'écoulement. L'origine de variations de débit (imposées par l'opérateur ou résultant d'un colmatage du lit par des condensats, par exemple) n'est pas un paramètre pertinent dans ce cadre. La prise en compte du colmatage est bien entendu d'un grand intérêt pratique pour la simulation globale du procédé, mais elle relève d'une modélisation à plus grande échelle, comme celle de Lapène (2006).

On présente dans cette section une revue bibliographique des résultats expérimentaux concernant tous les aspects du processus de pyrolyse. Toutefois, on présente en premier lieu les approches phénoménologiques typiques, afin d'introduire les notions principales

[2] Les schistes utilisés n'étaient pas non plus les mêmes, et les produits de pyrolyse pouvaient donc être de compositions différentes.

qui sont utilisées dans les études experimentales et de fournir un cadre commun pour leur exposition.

3.1.1 Les modèles de dévolatilisation

Suivant la taille des particules, la dévolatilisation peut être contrôlée par différents mécanismes : souvent, pour les particules plus petites que 100 μm, c'est le taux chimique qui domine, c'est-à-dire la cinétique de la dégradation ; pour les particules plus grandes, le taux auquel les volatiles s'échappent de la matrice poreuse devient le facteur limitant (Heikkinen, 2005). On peut également mentionner la limitation par les apports de chaleur. On verra que c'est le critère que nous retiendrons en fin de compte.

La plupart des modèles sont orientés vers le premier mécanisme (Essenhigh, 1981 ; Smith, 1981 ; Williams *et al* , 2002) et le schéma de modélisation cinétique est donc présenté ici.

L'approche la plus courante, populaire dans les applications en ingénierie, repose sur une modélisation de la pyrolyse en ne considérant qu'une seule réaction, d'ordre n. Dans ce type de modèle on suppose que le combustible solide, en une seule étape globale de décomposition, se transforme en résidu solide (char) et en volatiles gazeux. Dans le cas d'une réaction du premier ordre, le taux de réaction dépend alors linéairement de la concentration en combustible intact.

Les modèles à une seule étape sont basés sur une expression heuristique de la cinétique globale et ne décrivent pas les phénomènes physiques et chimiques ayant réellement lieu pendant la pyrolyse. Des descriptions plus fines font intervenir plusieurs étapes. Le taux de dégagement de volatiles pour la $i^{\text{ème}}$ réaction s'écrit alors (Heikkinen, 2005)

$$\frac{dV_i}{dt} = K_i \left(V_{i,\infty} - V_i\right)^n \tag{3.1}$$

où V_i est l'avancement au temps t, $V_{i,\infty}$ le taux de conversion ultime et n l'ordre de la réaction. Le coefficient K_i du taux de réaction est donné par la loi d'Arrhenius

$$K_i = A_i \mathrm{e}^{-E_i/RT} \tag{3.2}$$

Le facteur pré-exponentiel A_i décrit la probabilité qu'une collision entre deux molécules cause la réaction ; E_i est l'énergie d'activation ; elle peut être interprétée comme la hauteur d'une barrière énergétique qui doit être surmontée avant que la réaction puisse avoir lieu. R est la constante de gaz parfait et T est la température.

On peut également rencontrer des situations où un même combustible peut être dégradé de façons différentes, par des réactions simultanées et concurrentes, avec des cinétiques qui diffèrent notamment par leur dépendance à la température. Dans ce cas, la composition des produits dépendra de la température. D'autre part, le kérogène qui est un composé complexe peut contenir des constituants qui se dégradent avec des cinétiques différentes en donnant des produits différents, via des réactions également simultanées mais cette fois indépendantes.

carbonates	kérogène	silicates	autres	référence
35,2	24,3	29,7	10,8	Sadiki *et al* (2003)
36,1	21,9	42 (mat. inerte)		Martins *et al* (2007)

Table 3.1. La composition globale du schiste bitumineux de Timahdit (%, en masse).

3.1.2 Revue bibliographique

Le schiste bitumineux est un mélange hétérogène de calcite, éventuellement de silice et d'autres composants minéraux en plus faible proportion (argile, pyrite, soufre, ...), et d'un kérogène constitué d'hydrocarbures. La majeure partie des travaux expérimentaux portant sur l'analyse thermochimique des schistes bitumineux est concentrée sur la pyrolyse ; ces travaux sont discuté dans cette Section. L'étape suivante, le processus d'oxydation du carbone après la dévolatilisation, est présentée dans la Section 3.3.2.

La composition des schistes bitumineux varie d'un cas à l'autre ; elle est discutée dans la plupart des articles. Par example, la composition globale du schiste bitumineux marocain de Timahdit est donnée par Sadiki *et al* (2003) (table 3.1). Bruan *et al* (2001) en a fait une analyse plus détaillée en appliquant les méthodes spectroscopiques ou pyrolytiques. La composition de la roche peut même varier significativement pour une même provenance, selon le lieu exact de prélèvement. Dans le cadre de l'ACI, Martins *et al* (2007) ont obtenu pour les schistes de Timahdit des résultats très proches de ceux de Sadiki *et al* (2003). Ce schiste est globalement constitué de carbonates, de quartz et d'argile associés au kérogène (table 3.1).

Puisque la composition du schiste varie, celle des produits de pyrolyse varie également. Ballice *et al* (1996) ont étudié la pyrolyse des schistes de Beypazari (Turquie) et de Timhadit (Maroc) dans un règime de température programmée. Ils ont donné la composition (chromatogrammes) des produits de pyrolyse obtenus pour différentes température ainsi que pour différents taux de productions. Un exemple de ces résultats est présenté dans le tableau 3.2, en comparaison avec des données de Sadiki *et al* (2003). Les variations de composition des gaz de pyrolyse avec la température a été examinée par Nazzal (2001) et Nazzal (2002) pour le schiste bitumineux de Jordanie dans un réacteur en lit fixe. Ils ont aussi étudié l'influence de l'atmosphère. Williams & Ahmad (1999) ont rapporté les fractions en masse de gaz produits pendent la décomposition de schistes Pakistanais, de même que Doğan & Uysal (1996) pour trois schistes bitumineux turcs. Ces travaux révèlent une grande variabilité, qui résultent probablement à la fois de la nature de la roche et des modes opératoires.

Le régime de décomposition à été analysé dans plusieurs articles. Kök & Pamir (1998) ont employé le calorimètre différentiel pour déterminer la cinétique de combustion de trois échantillons de schiste bitumineux. Ils ont observé deux régions de réaction sur deux des

	H_2	CO	CO_2	CH_4	$C_2 - C_7$	H_2S	autres	référence
Beypazari	2,7	5,4	52,7	4,0	3,2			Ballice *et al* (1996)
Timahdit	3,8	10,8	38,0	16,5	30,9			Ballice *et al* (1996)
Timahdit				hydrocarbons				Sadiki *et al* (2003)
$T = 520^{\circ}C$	5,74	3,63	2,04	72,93		15,36	0,30	
$T = 630^{\circ}C$	6,06	12,03	0,23	81,52		0	0,16	

Table 3.2. La composition du gaz de pyrolyse des schistes bitumineux de Beypazari (Turquie) et de Timahdit (Maroc) (%, en masse).

échantillons étudiés. Barkia *et al* (2004a) ont utilisé l'analyse thermique dans une étude de décomposition de deux schiste bitumineux Marocains et montrent un changement du mécanisme de réaction à environ $350^{\circ}C$. El harfi *et al* (2000) ont analysé la pyrolyse du schiste bitumineux de Tarfaya dans la plage de température $400 - 600^{\circ}C$ et ont montré que le rendement de production d'huile augmente avec l'augmentation de la température et atteint un maximum à $T = 525^{\circ}C$. Doğan & Uysal (2002) ont rapporté une étude expérimentale de la décomposition des trois schistes bitumineux turcs. Ils ont mis en évidence l'augmentation du taux de décomposition avec la température. Han *et al* (2006a) ont présenté un travail expérimental préliminaire sur la combustion et la pyrolyse de particules de schiste bitumineux. Ils ont conclu que le taux de pertes de masse durant l'étape de décomposition à basse température (280-500$^{\circ}C$) est plus grand que durant l'étape à haute température 620-730$^{\circ}C$. Martins *et al* (2007) rapportent que l'évaporation de l'eau se produit à des températures avoisinant 100-150$^{\circ}C$, suivie la décomposition du kérogène en huiles, gaz et carbone fixe, entre 150 et $550^{\circ}C$ (voir le spectre ATG de la figure 1.4).

La cinétique de la décomposition est un paramètre important et beaucoup des travaux expérimentaux l'abordent, et fournissent une gamme de relations entre le taux de réaction et la température, les énergies d'activation et d'autres paramètres quantitatifs. On va mentionner ici quelques-uns d'entre eux.

Dans une série d'articles, Kök et Pamir ont utilisé différentes méthodes pour déterminer les paramètres cinétiques et ils ont donné plusieurs valeurs pour l'énergie d'activation et la constante d'Arrhenius (Kök & Pamir, 1995 ;Kök & Pamir, 1998 ; Kök & Pamir, 1999 ; Kök & Pamir, 2003). Des méthodes d'analyse thermiques ont été utilisées par Kök & Pamir (1999) dans une étude de la cinétique de pyrolyse de trois schiste bitumineux ; ils observent un régime non isotherme de ce processus. Des caractéristiques thermiques et des paramètres cinétiques des processus de pyrolyse et de combustion de schiste bitumineux ont été déterminés par thermogravimétrie (TGA ou TG/DTG) en conditions de chauffage non isotherme. Des énergies d'activation ont été déterminées par cinq méthodes différentes, dans la gamme 19,9 - 57,5 kJ/mol (Kök & Pamir, 2003).

Shuyuan *et al* (2001) ont étudié la pyrolyse du kérogène de schiste bitumineux chinois en employant la TGA. Il a été constaté que les énergies d'activation de la plupart des schistes bitumineux étudiés se trouvent la plage de 160 kJ/mol à 170 kJ/mol. Par la suite, ils ont étudié la pyrolise de ces schiste bitumineux en utilisant un analyseur thermogravimétrique pour quatre taux de chauffage différents de 1, 2, 5 et $10^{\circ}C$/min. Les paramètres cinétiques déterminés par différentes méthodes ont été comparés et discutés.

Comme il a déjà été mentionné, Barkia *et al* (2004a) ont utilisé l'analyse thermique dans une étude de décomposition de deux schiste bitumineux Marocains et ont démontré un changement du mécanisme de réaction à environ $350^{\circ}C$. Au-dessous de cette température, l'énergie d'activation était 41.3 kJ/mol pour la décomposition du schiste de Timahdit et 40.5 kJ/mol pour celui de Tarfaya. Au-dessus de cette température, les valeurs respectives sont 64.3 et 61.3 kJ/mol. Yagmur & Durusoy (2006) ont aussi étudié la pyrolyse et la combustion de schiste bitumineux et donné des énergies d'activation et des facteurs de fréquence. D'autres résultats experimentaux sur la cinétique de la décomposition thermique de schistes bitumineux espagnols sont présentés par Torrente & Galán (2001).

La décomposition des schistes peut dépendre de différents facteurs opératoires, et leur étude expérimentale est aussi présentée dans la litterature. L'influence de la température sur le rendement et les caractéristiques des huiles de pyrolyse du schiste bitumineux de Tarfaya dans la plage de température 400-600°C a été étudiée par El harfi *et al* (2000). Nazzal (2001) et Nazzal (2002) ont étudié l'impact de la température ($400 - 620^{\circ}C$) et de l'atmosphère sur la composition du gaz et le rendement. Doğan & Uysal (2002), dans son étude des schistes turcs ont trouvé que la production peut être considérée comme pratiquement indépendante de la taille de particule pour tous les schistes étudiés. Avid *et al* (2003) ont pyrolysé des échantillons de schiste bitumineux pour déterminer l'influence de la température, du taux de chauffage, et du gaz de purge (N_2 ou CO_2) utilisé. Ils ont démontré que le kérogène se décompose en petites molécules pendant la pyrolyse. Abu-Qudais *et al* (2005) ont étudié des échantillons de schiste bitumineux jordaniens par ATG. L'influence de la taille de grain et du taux de chauffage (3-40 °C/min) a été déterminée. La perte de masse principale se produit dans la gamme de température de 250 à 550°C. Williams & Ahmad (1999) ont appliqué l'ATG à des schistes Pakistanais avec divers taux de chauffages. Le rendement maximal a été observé pour le taux de 20°C/min à $T = 500^{\circ}$C. Vantelon *et al* (1990) et Alaoui Sosse *et al* (1988) ont considéré l'influence de la composition du gaz environnant (inerte ou oxydant) sur la dégradation des schistes bitumineux.

Enfin, différents auteurs discutent l'applicabilité des modèles chimiques du processus de pyrolyse. Par exemple, Torrente & Galán (2001), à partir de leurs résultats experimentaux, ont demontré que la décomposition thermique peut être décrite par une cinétique globale du premier ordre, bien qu'elle ne réprésente pas la réalité des mécanismes chimiques dans leur détail. Johannes & Tiikma (2004) proposent un modèle approximatif

pour la description de la cinétique de pyrolyse du schiste bitumineux estonien. Yagmur & Durusoy (2006) ont proposé un modèle de réaction du premier ordre pour le pyrolyse et le combustion de schiste bitumineux.

3.1.3 Modèle retenu

Il est extrêmement difficile de faire une synthèse des travaux qui ont été évoqués ci-dessus. Ils portent sur des minéraux qui peuvent être très différents, et les résultats sont très sensibles à des modalités opératoires, qui ne sont pas toujours entièrement caractérisées.

Par ailleurs, quelques considérations simples d'ordres de grandeur nous montrent que nos applications se déroulent dans des conditions qui ne correspondent absolument pas aux conditions des études expérimentales. En effet, les grains de schistes subissent à l'approche du front d'oxydation une élévation de température de l'ordre de 1000K, en un temps de l'ordre de quelques Φ/U_F, c'est-à-dire de quelques secondes. La rampe thermique est donc de l'ordre de 100 K/s, de cent à mille fois plus raide que les quelques dizaines de K/min appliqués au mieux dans la totalité des analyses ATG (comme le temps de réponse thermique d'un grain est de l'ordre de $\Phi^2/D_{T,S} \sim 1$s, on peut considérer que sa température croît effectivement à ce rythme).

Il serait donc illusoire de chercher à utiliser une loi cinétique sophistiquée, sans données fiables pour l'étayer. Pour cette raison, nous avons plutôt choisi un modèle extrêmement simple, reposant sur l'hypothèse d'une assez grande énergie d'activation. Dans ces conditions, la loi d'Arrhenius prédit un taux de réaction qui passe assez abruptement quand la température s'élève d'une valeur négligeable à une valeur qui excède largement la limitation due aux apports diffusifs de chaleur. Cette transition s'opère dans une plage étroite autour d'une valeur seuil $T_{r,p}$ de la température. Il en résulte un comportement qui se réduit au modèle suivant

$$K + \Delta H \longrightarrow C + V \tag{3.3}$$

où K représente le kérogène, ΔH l'apport de chaleur, C le résidu charbonneux et V les produits volatils, suivant la loi cinétique bimodale

$$\begin{cases} \text{pyrolyse négligeable} & \text{pour } T_s < T_{r,p} \\ \\ \text{pyrolyse limitée par le stock de} \\ \text{kérogène et les apports de chaleur} & \text{pour } T_s \geq T_{r,p} \end{cases} \tag{3.4}$$

En d'autres termes, la conversion du kérogène dans un grain qui atteint la température $T_{r,p}$ s'opère au rithme des apports de chaleur, et la température est tamponnée à $T_{r,p}$ tant que la pyrolyse n'est pas complète.

La température $T_{r,p}$ a été fixée à 200°C, qui d'après les observations de Martins *et al* (2007) portant sur le schiste que nous considérons correspond au début de la pyrolyse. Du

reste, leurs mesures suggèrent aussi que la pyrolyse est approximativement athermique (ΔH=0 dans l'éq. 3.3), ce qui a également été appliqué. Le cracking du kérogène n'a donc pas d'incidence directe sur le bilan thermique. La seule question à considérer concernant son influence est la suivante : la pyrolyse se déroule t'elle suffisamnent loin devant le front d'oxydation pour considérer que les produits volatils sont évacués par l'écoulement sans avoir la possibilité de réagir avec l'oxygène, ou sont ils susceptible de brûler au moins en partie avant de pouvoir s'échapper ?

3.2 Calcination des carbonates

3.2.1 Bibliographie

La calcination des carbonates est un peu mieux connue (du fait de la moins grande variabilité du minéral, et sans doute de son intérêt industriel ancien pour la production de chaux), et c'est heureux puisqu'elle a quant à elle une incidence beaucoup plus significative sur le bilan thermique. On va voir pourtant qu'une très grande marge d'incertitude subsiste. La calcination des carbonates donne lieu à la décomposition

$$CaCO_3 + \Delta H \rightarrow CaO + CO_2 \tag{3.5}$$

Comme cette réaction produit du dioxyde de carbone, elle se produira seulement si la pression partielle de CO_2 dans le gaz environnant est inférieure à la pression de décomposition du $CaCO_3$. Celle-ci peut être déterminée par des considérations d'équilibre thermodynamique. Dans un article de revue, Stanmore & Gilot (2005) en donnent une expression,

$$P_{eq} = 4.19\,10^7\ e^{-20474/T} \qquad \text{[b]} \tag{3.6}$$

D'autres modèles existent dans la littérature, mais tous sont en bon accord, surtout dans la plage 700∼800°C qui nous intéresse (fig. 1 de Stanmore & Gilot, 2005).

En revanche, une incertitude importante règne quant au taux de la réaction. Suivant l'analyse de Cheng & Specht (2006) la décomposition endothermique dans un grain de schiste se décompose en cinq sous-processus : le transfert thermique vers la surface solide de la particule, la conduction de la chaleur de la surface vers l'intérieur du grain, la réaction chimique proprement dite, la diffusion de CO_2 vers la surface, puis son évacuation dans le système environnant. Chacune de ces étapes est susceptible d'être limitante. Pourtant, les lois cinétiques sont généralement ramenées à un taux de réaction surfacique. Mais sans doute du fait de situations ou de procédures différentes, différentes expressions issues de la littérature et comparées dans la figure 2 de Stanmore & Gilot (2005) s'étendent sur près de trois ordres de grandeurs. La loi suivante, pour du calcaire, se situe vers le milieu de la plage

$$R_c = k_D(P_{eq} - P_i) \quad [\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}]\ , \qquad k_D = 1.22e^{-4026/T} \quad [\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{b}^{-1}] \tag{3.7}$$

où P_i est la pression partielle de CO_2 à la surface de réaction.

3.2.2 Modèle retenu

De la même façon que pour le cracking du kérogène, devant l'incertitude des lois cinétiques, nous appliquons le modèle plus simple possible qui se traduit de nouveau par une loi cinétique bimodale, supposée contrôlée par les apports de chaleur.

$$\begin{cases} \text{calcination négligeable} & \text{pour } T_s < T_{r,c} \\ \text{calcination limitée par le stock de carbonate et les apports de chaleur} & \text{pour } T_s \geq T_{r,c} \end{cases} \tag{3.8}$$

Le carbonate est présent intialement en grande quantité, puisqu'il représente 36.1% en masse ($CaCO_3$ et $MgCO_3$) pour le schiste bitumineux de Timahdit. La limitation vient donc essentiellement du seuil de température. Il a été fixé à $T_{r,c} = 750$ °C, en accord avec les observations de Martins *et al* (2007), qui voient la décarbonatation débuter vers 500 °C et s'achever vers 900 °C, avec un pic marqué vers 750 °C (figure 1.4). C'est probablement la présence de carbonate de magnésium qui explique l'amorçage de la dissociation à des températures plus basses que celles habituelles pour la fabrication de la chaux.

Pour nos applications, cette température est peut-être un peu sous évaluée. Il y a en effet une différence entre la situation du smoldering et les mesures ATG, notamment quand elles sont conduites sous atmosphère inerte. Dans notre cas, le gaz en écoulement qui a traversé le front d'oxydation est très chargé en dioxyde de carbone. En première approximation, on peut estimer qu'une molécule de CO_2 est venue se substituer à chaque molécule O_2 présente dans l'air injecté. La pression partielle de CO_2 en aval du front est donc de l'ordre de 210 mb (moins si l'oxydation produit une fraction significative de CO), tandis que (3.6) prédit pour 750 °C une pression partielle d'équilibre de 84 mb. La réaction de calcination serait alors inhibée. Pour atteindre une pression d'équilibre de 210 mb et amorcer la calcination, il faudrait d'après (3.6) atteindre une température de 800 °C.

Par ailleurs, la loi (3.7) ne justifie pas vraiment l'hypothèse d'une limitation par les apports de chaleur.[3] Il est donc probable que la loi et les paramètres retenus conduisent à surestimer un peu l'importance et les effets de la décarbonatation.

Notons finalement que nous fixons la chaleur de la réaction endothermique de calcination à la valeur mesurée par Martins *et al* (2007), *i.e.*, $\Delta H = 1540$ kJ/kg de carbonate, qui est bien intermédiaire entre les valeurs habituelles de la littérature pour le carbonate de calcium (180 kJ/mol ou 1800 kJ/kg) et pour le carbonate de magnésium (118 kJ/mol ou 1405 kJ/kg).

Le devenir du CO_2 libéré par la décarbonatation n'est pas considéré dans les simulations, car on suppose qu'il s'échappe dans une région à l'aval de l'isotherme $T = T_{r,c}$ où il est peu susceptible d'attaquer le carbone selon la loi de Boudouard. Nous reviendrons sur ce point dans la Section 5.4.

[3] Elle ne la contredit pas non plus, notamment près du front d'oxydation, où règnent des températures importantes.

3.3 Réactions d'oxydo-réduction

3.3.1 Introduction

La complexité et la variété de leur composition font qu'on ne peut espérer trouver dans la littérature dédiée aux schistes bitumineux les informations locales et détaillées pertinentes pour la modélisation numérique que nous voulons entreprendre. Toutefois, les réactions d'oxydation font en réalité intervenir le résidu charbonneux solide restant en place après pyrolyse du kérogène. L'importante littérature expérimentale et théorique consacrée à la combustion du carbone est donc notre principale source d'information.

Le brûlage de particules de carbone a été étudié depuis longtemps (Van Krevelen, 1961 ; Field *et al* , 1967 ; Marsh, 1989 ; Smoot, 1992 ; Tomeczek, 1994 ; Mal & Calo, 2001), et s'avère étonnamment compliqué, de diverses façons. Ainsi, l'oxygène peut réagir avec le carbone pour produire CO ou CO_2 selon au moins deux réactions parallèles (Hayhurst & Parmar, 1998). Ensuite, puisque l'oxydation du carbone est très exothermique, les températures du carbone et du gaz oxydant environnant peuvent différer. Enfin, le carbone réside dans un milieu poreux, ce qui entraîne des complications, et la possibilité que la réaction soit contrôlée plus par les transferts diffusifs que par la cinétique chimique intrinsèque (Fennell *et al* , 2007). D'autre part, le carbone lui même peut exister sous différentes formes, avec pour conséquence que l'adsorption d'O_2 sur un carbone peut produire une large variété d'espèces oxygénées. De plus, le taux d'impuretés dans un char peut être important et compliquer encore le mécanisme de réaction, de même que la participation des radicaux libres dans la phase gaseuse au-dessus de 1000 °C (Dixon-Lewis *et al* , 1991).

Une autre difficulté résulte du fait que la réaction entre l'oxygène et une particule de carbone est souvent contrôlée par le transfert de masse externe pour de grandes particules à de hautes températures (au-dessus de 900 °C). A l'opposé, pour de petites particules brûlant à une température beaucoup plus basse, le taux d'oxydation est contrôlé par la cinétique des réactions impliquées, toute la superficie interne et externe d'une particule étant disponible pour l'oxydation. Dans le régime intermédiaire, la combustion fait seulement intervenir une mince couche externe d'une particule de char, et le taux est alors contrôlé à la fois par la diffusion du réactant O_2 vers l'intérieur et des produits CO et CO_2 vers l'extérieur, et par la cinétique inhérente des réactions chimiques impliquées. Il y a également ambigüité sur la question de savoir si la réaction C + 1/2 O_2 → CO (ΔH = -112kJ/mol) se produit. Si le produit CO s'oxyde rapidement très près du carbone, le comportement apparent est celui de l'oxydation totale et directe en CO_2, selon C + O_2 → CO_2 (ΔH = -395kJ/mol). Toutes ces difficultés créent une incertitude considerable au sujet de l'ordre de la réaction entre l'oxygène et le carbone. Cet ordre est souvent pris égal à 1/2, ou supposé être égal à 1 ou 0 pour des raisons de convenances (Smith, 1982).

Deux modèles de base peuvent être considérés. Le modèle de la couche unique (one-film model) a été proposé pour la première fois en 1924 par Nusselt sous l'hypothèse que

l'oxydation du carbone est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans un film stationnaire contre la surface de la particule, où il réagit pour former CO et/ou CO_2. Ce dernier point a été étudié par Arthur (1951) qui a trouvé, après élimination de l'effet masquant provoqué par la combustion homogène de CO, qu'au-dessus de $1273K$ le produit principal de la réaction était CO. Le modèle de la couche double (two-film model), a été proposé par Burk & Schuman (1928). Dans ce modèle le carbone réagit à la surface avec CO_2, produisant du CO qui est ensuite brûlé dans un front de flamme mince dans la couche limite. Aucun oxygène n'atteint la surface de carbone et aucune CO n'atteint le bord externe de la couche limite (Caram & Amundson, 1977). Dans un troisième type de modèle, le schéma de la couche continue présenté par Turns (1996), la flamme est distribuée dans toute la couche limite plutôt que de se produire dans une zone étroite.

Nous reviendrons sur ces modèles dans les paragraphes suivants, où des éléments bibliographiques plus détaillés seront également fournis.

3.3.2 Revue bibliographique

Cette revue bibliographique présente successivement des travaux de trois types :

- des travaux expérimentaux, relatifs à l'oxydation du carbone et notamment à la proportion de CO et CO_2 produits ;
- des travaux expérimentaux, portant plus spécifiquement sur les lois cinétiques ;
- quelques exemples (parmi d'autres) de mises en oeuvre de modélisations numériques.

On verra que la plus grande partie de la littérature ne fournit pas les réponses dont nous aurions besoin, pour la modélisation à l'échelle où nous nous plaçons. Celles-ci se résumeraient en fin de compte aux lois cinétiques qui régissent les réactions (3.46). Mais ce n'est quasiment jamais en ces termes que les résultats sont présentés, d'une part pour d'évidentes raisons de métrologie, et peut être d'autre part parce que le point de vue adopté ne justifie pas l'effort d'accéder à ces informations.[4] Pour prendre un exemple, il est généralement admis que l'oxydation du carbone produit essentiellement du CO, qui est ensuite rapidement oxydé en CO_2. Globalement, la combustion produit donc majoritairement CO_2 et un taux modéré de CO, et c'est cette proportion qui est généralement rapportée. Toutefois, elle dépend fortement des lois cinétiques intrinsèques de (3.46) et de la configuration globale du réacteur, du lieu de prélèvement pour les mesures, et de la morphologie à l'échelle des particules réactives, qui tous influent sur le taux d'oxydation secondaire (et qui tous sont souvent mal documentés).

[4] Peut être également parce que la réalité des processus est bien plus compliquée que le schéma réactionnel (3.46), et que les résultats d'une étude vraiment détaillée devrait être réinterprétés en des termes compatibles avec ce modèle simplifié.

3.3.2.1 La combustion du carbone solide et le rapport primaire CO/CO_2

La combustion de la plupart des combustibles solides implique deux étapes principales : (i) la décomposition thermique (pyrolyse, devolatilisation) qui se produit pendant le chauffage initial et (ii) la combustion du résidu solide poreux (char) laissé par la première étape. On considère souvent que la première étape est plus rapide que la seconde. Par exemple, Smith (1982) mentionne des temps de combustion de 10 à 100 fois supérieurs au temps de dévolatilisation, dans des lits fluidisés de charbon pulvérisé. Les processus impliqués dans la pyrolyse et la combustion sont complexes et dépendent notamment du type de combustible, de la taille des particules et des modalités de l'apport d'oxygène. Les étapes de pyrolyse et de combustion peuvent se produire de façon découplée ou simultanée.

On s'accorde le plus souvent dans la littérature pour considérer que l'oxydation du carbone solide produit dans un premier temps essentiellement du CO. Toutefois, comme il peut être oxydé en CO_2 très rapidement, suivant la configuration, il est difficile de remonter à l'information concernant la réaction hétérogène.

Certains travaux expérimentaux affirment que la réaction $C+O_2 \rightarrow CO_2$ n'a pas d'importance pour les échantillons étudiés. Ainsi, pour Hayhurst & Parmar (1998), CO est vraiment le seul produit pour une particule brûlant à une température entre 1000 et 1400 K. Il s'oxyde ensuite rapidement près de la surface du carbone, en lui apportant la chaleur de cette seconde réaction. Commissaris *et al* (1998) ont aussi montrés que CO est le seul produit de la combustion hétérogène du char aux températures considérées (1500∼2500 K).

Arthur (1951) a étudié la combustion de deux carbones aux réactivités largement différentes dans la gamme de la température 460-900 °C, en utilisant une méthode où $POCl_3$ (vapeur) était ajouté à l'écoulement du gaz oxydant, afin d'inhiber l'oxydation du monoxyde. Il représente le rapport CO/CO_2 en fonction de la température par l'équation

$$CO/CO_2 = 10^{3.4} e^{-12400/RT} \tag{3.9}$$

Kurylko & Essenhigh (1973) ont brûlé des sphères de carbone dense, de diamètre 1.27 cm, suspendues dans un four sous O_2 ou sous air, en mesurant simultanément le poids et le diamètre de échantillon, sa température et celle du gaz. Ils ont constaté qu'à la température la plus basse (~ 550°C), la réaction externe était si lente que le diamètre de la sphère restait inchangé pendant plusieurs heures, jusqu'à la perte d'environ 80% de la masse. La réaction était essentiellement uniforme dans toute la sphére, dont la superficie interne augmentait progressivement, puis diminuait de nouveau au cours du processus. A l'autre extrême de la plage de température, au-dessus environ de 1000°C, la réaction était rapide par rapport aux apports diffusifs d'oxygène, et elle était essentiellement confinée à la surface externe. Dans un cas intermédiaire entre ces deux régimes, il y avait seulement pénétration partielle de l'oxygène dans le grain, avec une certaine réaction interne qui n'tteignait pas le coeur de la sphère. Les auteurs ont développé un modèle numérique aux

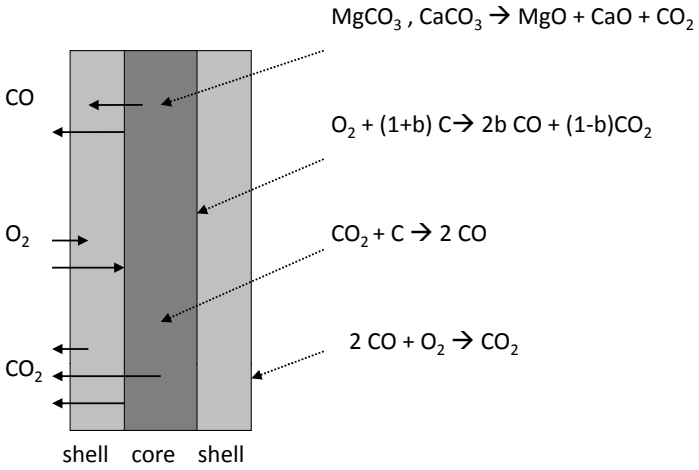


Figure 3.1. Schéma réactionnel de Manor *et al* (1982). Ce diagramme indique les endroits où les quatre réactions principales se produisent, et indique les sources et les puits.

éléments finis pour simuler ce comportement. Les résultats ont confirmé que le CO produit par la réaction interne du carbone et de l'oxygène brûlerait entièrement pour donner CO_2 à l'intérieur de la sphère à basse température ($< 700^{\circ}$), mais qu'une fraction croissante de CO s'échapperait et brûlerait dans la couche limite à de plus hautes températures.

La plus important référence sur la combustion du schiste bitumineux est peut-être Manor *et al* (1982). Ils ont examiné l'allumage et le brûlage des chars restés après pyrolyse dans des échantillons cylindriques de 5 cm de diamètre. Ils ont rapporté que les réactions sont initiées par la décomposition des carbonates, produisant CO_2, suivi dans le coeur par la réaction $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ qui est assez rapide pour être significative aux températures au-dessus d'approximativement 900 K. L'oxygène peut avoir de la difficulté à diffuser au coeur pendant que les mécanismes de décomposition et de gazéification du carbonate sont en activité. Au lieu de cela, il est consommé dans une couche externe (parfois juste sous la surface de la particule) par la réaction $2\ CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$. Selon les taux respectifs de réaction et de diffusion, une certain quantité de CO peut s'échapper de la particule et être brûlé dans la phase gaseuse externe. La diffusion de O_2 à travers la couche superficielle de roche déjà brûlée contrôle le taux de réaction oxydante directe, dont le produit peut être CO, CO_2, ou un mélange des deux, selon la réaction apparente $O_2 + (1+b)\ C \rightarrow 2b\ CO + (1\text{-}b)\ CO_2$. Ce système est schématisé dans la figure 3.1.

Ils ont précisé que le rapport CO/CO_2 augmente avec la température de combustion dans la plupart des chars. Ce rapport a été directement mesuré sur la surface de l'échantillon aux températures suffisamment basses pour que la décomposition du carbonate ne puisse pas se produire, et avec le front de réaction très près de la surface du schiste de sorte que CO ait eu peu de temps pour s'oxyder avant d'atteindre la sonde. Un test

isotherme à 756 K a donné un rapport $CO/CO_2 = 0{,}24$, et l'extrapolation suivante est proposée

$$CO/CO_2 = 928e^{-6240/T} \tag{3.10}$$

Smith (1982) a rapporté des travaux montrant que la température mesurée de particules en combustion était proche de celle a calculée en supposant une oxydation en CO. Toutefois, l'endroit où s'effectue l'oxidation de CO peut affecter le coefficient de transfert de masse et la températures de particules. Pour des particules plus grandes que 1 mm, il a estimé que la co-oxidation a lieu sur la surface de particules, et que la réaction effective produit du CO_2.

Tognotti *et al* (1990) ont mesuré le rapport CO_2/CO de l'oxydation du char dans une large gamme de température. L'expérience a été concue de telle façon, en chauffant les particules par laser, que les gaz environnants restaientà la température ambiante pour éliminer l'oxydation de CO en dehors d'un petit volume chaud près de la surface. Le rapport de CO_2/CO produits par l'oxydation hétérogène du carbone est résumée par une relation exponentielle

$$CO_2/CO = Ae^{B/T}, \qquad T = 670 \sim 1670\text{K} \tag{3.11}$$

où $A = A_o(P_{O_2})^n$, avec P_{O_2} en atmosphères, $A_o = 0,02$, $B = 3070K$ pour $P_{O_2} = 1,0$ bar, et $n = 0,21$. Ils donnent le taux d'oxydation du carbone sous oxygène pur comme

$$R = 8.32 \times 10^5 d^3 \rho e^{-16980/T} \qquad \text{g/s} \tag{3.12}$$

Ils ont aussi evalué la chaleur effective libérée par kg de carbone, qui diminue de 14300 kJ/kg (à 1200 K) à 13600 kJ/kg (à 1300 K). Ils ont enfin signalé que la conversion partielle de CO en CO_2 à température élevée se produit par des réactions dans la phase gaseuse et que cette conversion est augmentée par la présence de vapeur d'eau. Ces réactions ont lieu près de la surface, même dans un gaz maintenu à la température ambiante, et ont donc un impact important sur la température de surface.

Les travaux précédents témoignent d'un effort dans la conception du dispositif pour se mettre dans des conditions favorables à la mesure où la déduction de caractéristiques locales. D'autres auteurs ont donné des estimations du rapport CO/CO_2 de l'oxydation primaire, généralement sous la forme d'une loi d'Arrhenius, mais à partir d'une situation plus complexe en lit fluidisé qui nécessite donc un effort d'interprétation plus important et fournit probablement des résultats moins fiables (par exemple, Linjewile *et al* , 1995 ; Chen *et al* , 2001 ; Fennell *et al* , 2007). On peut mentionner également Murphy & Shaddix (2006), qui ont mesuré les taux de combustion de deux chars de charbon pulvérisé sous atmosphère conventionnelle ou enrichie en oxygène (6 à 36% molaire), pour une température de gaz entre 1320 et 1800 K.

Ce qui précède montre bien à quel point la proportion finale de CO et CO_2 produits dépend de la façon dont le monoxyde peut s'oxyder dans la phase gazeuse. S'il est généralement minoritaire dans les produits finaux, il semble qu'il est très fortement majoritaire dans l'oxydation primaire, comme le montre par exemple le résultat (3.9) de Arthur (1951), qui a pris des précautions pour éviter son oxydation secondaire.

3.3.2.2 Lois cinétiques

Considérons d'abord l'oxydation en phase gazeuse de CO en CO_2, dont la caractérisation semble plus simple puisqu'il n'y a au moins pas de doute sur la nature du composé produit. Toutes les lois proposées font intervenir le taux d'humidité. Il existe toutefois une certaine dispersion dans les résultats.

Kozlov (1959) donne pour la plage 700∼100°C

$$-\frac{d[CO]}{dt} = 1.04 \times 10^{12} \frac{[CO][O_2]^{0.25}[H_2O]^{0.5}}{T^{2.5}} e^{-32000/RT} \tag{3.13}$$

oú l'énergie d'activation est en cal/mol, R est la constante des gaz parfaits (cal/mol K), les concentrations sont exprimées en fractions molaires et le taux de reaction en mol/cm^3/s.

Dryer & Glassman (1973) obtiennent dans la plage 1030∼1230 K, dans un réacteur à écoulement turbulent, à pression atmosphérique avec une reneur en eau de 0.1 à 3.0%

$$-\frac{d[CO]}{dt} = 10^{14.6\pm0.25} e^{-40000\pm1200/RT} [CO]^{1.0}[H_2O]^{0.5}[O_2]^{0.25} \tag{3.14}$$

Howard *et al* (1973) ont déterminé les taux d'oxydation du monoxyde de carbone en post-combustion, à la pression atmosphèrique, par des mesures de concentration et de température. Les résultats sont corrélés sur la plage de température 840∼2360 K par

$$-\frac{d[CO]}{dt} = k_o[CO][O2]^{1/2}[H_2O]^{1/2} e^{-E/RT} \tag{3.15}$$

avec $k_o = 1.3\ 10^{14}$ ml/mol/s, et $E = 30$ kcal/mol.

Hottel *et al* (1965) ont mesuré le taux de combustion de CO prémélangés avec 0_2, N_2 et H_2O dans diverses proportions. Ils le donnent, en mol/ml/s, comme

$$\dot{Nco_2} = 12 \times 10^{10} e^{-16000/RT} f_{O_2}^{0.3} f_{CO} f_{H_2O}^{0.5} \left(\frac{P}{RT}\right)^{1.8} \tag{3.16}$$

où P est en atmosphères et f est la fraction molaire.

Srinivasan *et al* (1998) ont examiné le comportement de mélanges de gaz combustibles comme sous-modèle pour le problème plus complexe du dégagement de volatiles et de la combustion dans un lit fluidisé bouillonnant. Leur discussion inclut les taux de combustion de CO rapportés par Dryer & Glassman (1973) et Howard *et al* (1973). Ils affirment que la présence de vapeur d'eau même en quantité infinitésimale peut avoir

une grande influence sur le taux d'oxydation de CO. Ils concluent que l'expression de la cinétique de réaction proposée par Dryer & Glassman (1973) est en bon accord avec des données expérimentales.

Passons maintenant à l'oxydation du carbone solide. Smith (1978) a calculé les réactivités intrinsèques pour la combustion d'une large gamme de carbones à partir de données publiées. La réactivité intrinsèque est définie comme le taux de réaction par unité de superficie de la surface de pore en l'absence de toute restriction pour les transferts de masse. L'expression résultant d'un ajustement aux moindres carrés qui regroupe toutes les données, est

$$\rho_i = 3050e^{-179400/RT}, \quad [\mathrm{kg/m^2/s}] \tag{3.17}$$

où ρ_i est le taux de réaction intrinsèque, R est en kJ/mol K, et T est la température du carbone. Il a rapporté que les valeurs du taux de réaction intrinsèque pour différents types de carbone, à pression atmosphérique, à une température donnée et toutes autres conditions égales par ailleurs, peuvent différer par jusqu'à quatre ordres de grandeur. De larges gammes d'énergies d'activation (126 à 290 kJ/mol) et ordres de réaction (0 à 1) sont également trouvées. Les carbones non poreux montrent des réactivités par unité de surface externe généralement plus grandes que les réactivités intrinsèques des carbones poreux. Les deux groupes de carbones, pourtant, montrent les dépendances semblables concernant la température moyenne. Smith (1982) a exprimé le taux de combustion ν comme

$$\nu = R_c[O_2]^n, \quad [\mathrm{g/cm^2/s}] \tag{3.18}$$

où $[O_2]$ est la concentration en oxygène sur la surface externe de la particule et R_c est un coefficient de taux chimique donné sous la forme d'une loi d'Arrhenius

$$R_c = Ae^{(-E/RT)^n}, \quad [\mathrm{g/cm^2/s/(atm)^n}] \tag{3.19}$$

Zajdlik *et al* (2001) ont présenté une recherche expérimentale et théorique sur la combustion d'une particule de charbon. Les expériences de combustion ont été effectuées en appliquant la méthode thermogravimétrique. Les paramètres expérimentaux sont les suivants $T = 620{\sim}1100$ K, pression atmosphérique, teneur en oxygéne de 5 à 15 % molaire, diamètre des particules 7 à 8 mm. Les mesures sont interprétées à l'aide d'un modèle numérique qui fait intervenir trois réactions hétérogènes et une réaction homogène

$$C + O_2 \xrightarrow{1} CO_2 \tag{3.20a}$$

$$C + CO_2 \xrightarrow{2} 2CO \tag{3.20b}$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{3} CO \tag{3.20c}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{4} CO_2 \tag{3.20d}$$

dont les taux sont déduits par calage avec les résultats expérimentaux.

$$\xi_1 = 3.4 \times 10^2 e^{-140500/RT}[C][O_2] \tag{3.21a}$$

$$\xi_2 = 6.5 \times 10^5 e^{-143000/RT}[C][CO_2] \tag{3.21b}$$

$$\xi_3 = 3.56 \times 10^7 e^{-100000/RT}[C][O_2]^{1/2} \tag{3.21c}$$

$$\xi_4 = 5 \times 10^6 e^{-130000/RT}[CO][O_2]^{1/2} \tag{3.21d}$$

où ξ_4 est rapporté à un m^2 de surface externe de particule [mol m^{-2} s^{-1}].

Bews *et al* (2001) ont mesuré les taux d'oxydation de particules très petites (diamétre de 115 μm) d'un graphite non poreux en lit fluidisé avec des sables de silice, par différents mélanges oxygène/azote sous pression atmosphèrique entre 973 et 1173 K. Ils concluent l'oxydation se produit selon

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \tag{3.22}$$

dont le taux a été mesuré pour une variété de concentrations d'O_2 comme

$$R = k_1 \left[O_2\right]^{1/2} \tag{3.23}$$

Ils constatent que l'estimation

$$k_1 = 1.1 \times 10^4 \exp\left(\frac{-179\text{kJ/mol}}{RT}\right) \qquad [\text{mol}^{1/2}\ \text{s}^{-1}\ \text{m}^{-1/2}] \tag{3.24}$$

est correcte dans 50 % des cas. Dans un tel lit fluidisé, CO brûle par la suite dans le gaz loin de la particule de carbone qui l'a produit.

Passons enfin a des travaux concernant l'oxydation de schistes bitumineux. Barkia *et al* (2003) ont examiné la cinétique de la combustion de schiste bitumineux de Tarfaya et de Timahdit. Ils ont trouvé que la combustion de la matière organique se produit en deux étapes. Ils ont obtenu des énergies d'activation identiques pour la première étape dans les deux schiste bitumineux (103 kJ/mol) mais différentes pour la seconde, 148 kJ/mol pour Timahdit et 118 kJ/mol pour Tarfaya. Une autre étude de Barkia en 2004 a porté sur la gazéification par CO_2 des carbones résiduels des kérogènes des mêmes schistes bitumineux. Ils concluent que le taux de chauffage a un effet important sur la réaction non-isotherme de gazéification. Les réactions obéissent à des cinétiques du premier ordre. Des énergies d'activation ont été calculées par plusieurs méthodes, et sont comparables à celles d'autres carbones résiduels.

Khraisha (2005) a étudié l'effet de la taille des particules de schiste, de la température initiale du lit, de la vitesse superficielle du gaz, de la granulométrie du sable et du poids

des lots sur le temps de dégradation. Il a observé que la taille des particules de cendre ne diffère pas de celle des particules de schiste bitumineux initiales. L'analyse des résultats a prouvé que la combustion est contrôlée par la cinétique chimique et que la migration des cendres n'est pas significative.

Han *et al* (2006b) ont considéré les caractéristiques de combustion et les mécanisme d'ignition du schiste bitumineux de Huadian. Ils ont observé une transition d'un processus de homogène initialement à hétérogène à haute température. Ils décrivent la cinétique de la réaction homogène par

$$\frac{dm_v}{dt} = A_v e^{-E_v/RT_p}(m_\infty - m_v) \tag{3.25}$$

oú m_v est la masse (kg) de volatile de pyrolyse au temps t, $A_v = 872$ min^{-1}, $E_v = 46.43$ kJ/mol, et m_∞ est la masse totale de volatile. Puisque la température de la combustion hétérogène n'est pas haute, ils ont supposé que le produit principal de la combustion de carbone est CO_2. L'équation cinétique de la réaction hétérogène est donnée par

$$\frac{dm_c}{dt} = \pi d_p^2 \left(1 + \frac{d_p S_i}{6}\right) A_c e^{-E_c/RT_p} \rho_p P_{o_2} \tag{3.26}$$

où $A_c = 4.3\ 10^{-8}$ m kPa^{-1} s^{-1}, $E_c = 71.5$ kJ/mol, ρ_p =1407 kg/m^3, $S_i = 7000$ m^2 m^{-3}.

3.3.2.3 Mises en oeuvre en modélisation numérique

Nous ne mentionnons ici que les modèles traitant de problèmes "microscopiques" ou "élémentaires", dans le sens où ils se placent dans une configuration qui permet de travailler à l'échelle locale (c'est à dire en pratique une situation simple, comme une particule isolée). Bien entendu, les modèles à plus grande échelle comme ceux que nous avons évoqués dans la Section 2.1 comportent également des modèles chimiques, qui sont souvent des versions macroscopiques de ceux décrits ici, en termes de concentrations et températures moyennes locales, et faisant intervenir des lois effectives. Par exemple, une réaction surfacique dans la réalité se traduit par un coefficient effectif de réaction volumique, qui fera intervenir la surface volumique, probablement des facteurs de forme, des coefficients effectifs d'échanges, et éventuellement une dépendance à d'autres paramètres. L'objectif de notre travail est précisément de contribuer à établir les conditions de validité de telles représentations, et de déterminer si possible ces lois effectives. Les modèles à ce niveau de description ne sont pas évoqués ici.

Caram & Amundson (1977) reconsidèrent et comparent douze modèles développés entre 1924 et 1977. Ils montrent à l'aide d'un modèle simplifié que les conditions de la théorie à deux films s'appliquent à haute température et dans une gamme variable de conditions à température plus basse. Ils ont considéré un système composé d'une sphère ou d'une plaque de carbone entourée par un film gazeux stationnaire ou une couche limite

d'épaisseur l. Les concentrations et la température à l'extérieur de cette couche limite sont connues et les espèces chimiques qui sont présentes dans la phase gaseuse sont CO, CO_2 et O_2, avec N_2 comme inerte et un peu de vapeur d'eau comme catalyseur dans l'oxydation de CO. Les réactions hétérogènes sur la surface du carbone et la réaction homogène dans la couche limite sont

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \quad \text{exothermique} \quad R_1 \ [\text{kmol/m}^2\text{/s}] \tag{3.27a}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{endothermique} \quad R_2 \ [\text{kmol/m}^2\text{/s}] \tag{3.27b}$$

$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2 \quad \text{exothermique} \quad R_3 \ [\text{kmol/m}^3\text{/s}] \tag{3.27c}$$

Ils ont utilisé les expressions de taux cinétiques donnés par Field *et al* (1967), Dutta *et al* (1977) et Howard *et al* (1973) respectivement,

$$R_1 = 3.007 \times 10^5 e^{-17966/Ts}[O_2]_s \quad 1000\text{K} \leq T_s \leq 2000\text{K} \tag{3.28a}$$

$$R_2 = 4.016 \times 10^8 e^{-29790/Ts}[CO_2]_s \tag{3.28b}$$

$$R_3 = 8.107 \times 10^8 e^{-15098/T}[CO][O_2]^{1/2} \quad 840\text{K} \leq T \leq 2360\text{K} \tag{3.28c}$$

Mon & Amundson (1978) ont présenté une extension de ce travail pour démontrer l'effet des différences de diffusivités des composants gazeux, en prenant également en compte l'interaction radiative entre la surface des particules et des parois. Ils montrent comment le processus de combustion est affecté par la composition et la température du gaz ambiant, par sa vitesse superficielle, et par la taille de la particule. Ils concluent que de plus petites particules présentent des taux sensiblement plus élevés de combustion ; à haute température, le taux maximum de combustion d'une particule de 50 μm est deux fois plus grand que celui d'une particule de 100 μm. Le taux de combustion peut également être augmenté par l'augmentation des concentrations en O_2 et CO_2. Ils ont constaté que de grandes particules (350 μm) ne développent pas une flamme de CO quand elles sont exposées à de faibles concentrations d'oxygène, tandis que des particules de taille moyenne (50 μm) ne développent jamais de flamme, quelle que soit la concentration en oxygène (jusqu'à 21 %). Ils en déduisent que l'oxydation de CO a lieu en dehors de la couche limite.

Linjewile *et al* (1995) considèrent également une seule sphère, pour évaluer l'influence de l'oxydation du CO en phase gazeuse sur le rapport des produits CO/CO_2 mesurés par Tognotti *et al* (1990). Ils considérent les réactions suivantes

$$\frac{\alpha+\beta}{\alpha/2+\beta}C + O_2 \rightarrow \frac{\alpha}{\alpha/2+\beta}CO + \frac{\beta}{\alpha/2+\beta}CO_2 \tag{3.29a}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \tag{3.29b}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO2 \tag{3.29c}$$

où α/β est le rapport de produits primaires, modélisé sous la forme d'une loi d'Arrhenius Les taux de réaction correspondants sont pris suivant Field *et al* (1967), Dutta & Wen (1977), Georgakis *et al* (1980), Calleja *et al* (1981)

$$R_A = k_A \frac{[O_2]_b}{2}, \qquad k_A = 3.01 \times 10^5 e^{-17966/T} \tag{3.30a}$$

$$R_B = k_B \frac{[O_2]_b}{2}, \qquad k_B = 6 \times 10^7 e^{-29790/T} \tag{3.30b}$$

où $[O_2]_b$ est la concentration of oxygene dans la phase volumique. Pour la réaction homogène, ils ont utilisé (Howard *et al* , 1973)

$$R_C = k_C[CO], \quad k_C = 1.3 \times 10^{11} \phi \left(\frac{[O_2]_b}{2} \right)^{1/2} e^{-15098/T} \tag{3.30c}$$

où ϕ est un paramètre ajustable pris comme $[H_2O]^{1/2}$. Ils obtiennent des solutions analytiques pour les profils de concentrations de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, et pour le rapport des produits CO / CO_2. Ils concluent notamment que négliger la réaction (3.29b) est raisonnable dans la gamme de température 850∼1650 K.

Kulasekaran *et al* (1998) ont modélisé la combustion d'une seule particule poreuse du carbone. Ils ont supposé que les réactions hétérogènes d'oxydo-réduction du carbone ont lieu à l'intérieur du char poreux et que l'oxydation homogène de CO se produit dans le film entourant la particule. Ils ont considéré CO et CO_2 comme les produits de base de la réaction de combustion du char selon

$$\frac{(2\alpha + \beta)}{(\alpha + 2\beta)} C + O_2 \rightarrow \frac{2\alpha}{(\alpha + 2\beta)} CO + \frac{2\beta}{(\alpha + 2\beta)} CO_2 \tag{3.31}$$

avec le taux de consommation de O_2 par unité de volume de particules de Field *et al* (1967))

$$R_{ox} = 250 T_p e^{-21578/T_p} F_p [O_2] \tag{3.32}$$

où F_p est la surface interne spécifique. Le taux volumique de consommation de CO_2 dans la réaction C + CO_2 → 2 CO est pris comme (Dutta *et al* , 1977)

$$R_{gs} = 4364 e^{-29844/T_p} F_p [CO_2] \tag{3.33}$$

et le taux volumique de la réaction homogène d'oxydation de CO comme (modification de l'expression de Hautman *et al* , 1981)

$$R_{film} = 2.23 \times 10^{12} \phi \left(\frac{[O_2]_B}{2} \right)^{1/4} [CO] e^{-20130/T_p} \tag{3.34}$$

où ϕ est un paramétre ajustable défini comme la racine carrée de la concentration en humidité, fixée a 1 % en masse. Le rapport de produits primaires CO/CO_2 est évalué en utilisant la corrélations de Rossberg (1956)

$$\alpha/\beta = 1860e^{-7200/T} \tag{3.35}$$

Cette formulation mène au modèle à une couche dans le cas où O_2 atteint la surface de la particule et au modéle à deux couches dans le cas contraire. L'épaisseur de la couche limite est estimée comme

$$b = R/\gamma, \quad \gamma = 1 - \frac{2D_F}{\mathrm{Sh}D_{O_2}}, \quad \mathrm{Sh} = \frac{2R_p h_D}{D} \tag{3.36}$$

où b est le rayon de la couche externe, R le rayon de la particule, D_F la diffusivité effective de l'oxygène dans le film, Sh le nombre de Sherwood, et D est le coefficient de diffusion de l'oxygène.

Par la suite, et sur la base des résultats précédents, Kulasekaran *et al* (1999) ont développé un modèle mathématique pour la combustion simultanée du char et du propane (pré-mélangés avec de l'air) dans un lit fluidisé. Le taux d'oxydation homogène de CO est evalué suivant Dryer & Glassman (1973). Ils concluent que son modèle reproduit avec succès l'observation expérimentale de (Linjewile *et al* , 1995) de deux extrema dans le rapport du produit CO/CO_2 à la surface d'une particule en combustion.

Cooper & Hallett (2000) ont présenté un modèle numérique pour la combustion de particules de char dans un lit fixe. Ils ont supposé que le CO_2 est réduit sur la surface de particule, alors que CO s'oxyde dans la phase gaseuse. Tout en mentionnant qu'à la température concernée les produits d'oxydation sont presque exclusivement du CO, ils décrivent les deux réactions hétérogènes par

$$C + s_1 O_2 \longrightarrow (1 + s_1)[\chi CO_2 + (1 - \chi)CO] \tag{3.37a}$$
$$C + s_2 CO_2 \longrightarrow (1 + s_2)CO \tag{3.37b}$$

où s_1, s_2 sont les coefficients stoechiométriques de masse et χ est le rapport CO_2/CO, tel que donné par Arthur (1951). Les flux massiques des espèces issues de la réaction sont

$$G_{CO_2} = -s_2 G_2 + \chi(1 + s_1)G_1 \tag{3.38a}$$
$$G_{CO} = (1 + s_1)(1 - \chi)G_1 + \chi(1 + s_2)G_2 \tag{3.38b}$$
$$G_{O_2} = -s_1 G_1 \tag{3.38c}$$

oú G_1 et G_2 sont les taux de conversion de carbone par (3.37a) et (3.37b) respectivement (kg/m^2s), avec (Field, 1969 ; Goetz *et al* , 1982)

$$G_1 = 860 P_{O_2} e^{-18000/T_s} \qquad G_2 = A_{co_2} P_{co_2} e^{-E_{CO_2}/RT_s} \tag{3.39}$$

où $A_{co_2} = 10400$ kg/(m^2 s atm) et $E_{co_2} = 178$ kJ/mol. L'oxydation de CO dans la phase gaseuse est modélisée en utilisant le taux de Howard *et al* (1973), avec une concentration d'H_2O correspondant à une humidité relative de 50% de l'air à 20°C. Ils concluent que (a) la réaction de réduction de CO_2 a une grande influence sur le lit, (b) l'oxydation du char est contrôlée principalement par la diffusion, (c) la réaction d'oxydation de CO en phase gaseuse est principalement contrôlée par la cinétique.

Mentionnons pour finir le travail de Bermudez *et al* (2007), qui traite un problème complet de dévolatilisation et combustion de particules de charbon. Le modèle inclut les réactions hétérogènes d'attaque du carbone par CO_2, O_2 et H_2O (qui dégagent CO et H_2), l'évaporation de l'eau adsorbée et la dévolatilisation, ainsi que la combustion en phase gazeuse de CO, H_2 et des volatiles. Suivant les régions dans le réacteur, celles-ci se produisent à l'intérieur des particules, qui dégagent alors de l'eau et du dioxyde de carbone, ou à l'extérieur d'une zone dépourvue d'oxygène, sous la forme d'une flamme de diffusion.

3.4 Modèles retenus

Nous faisons usage de deux types de modèles d'oxydo-réduction dans nos simulations. Le premier est le modèle simple à une seule réaction, employé par Debenest (2003). Nous l'appliquons en début de simulation, pour la phase d'allumage. Nous basculons ensuite vers un modèle plus riche, à trois ou quatre réactions. Le passage progressif entre les deux modèles est un artifice technique, qui est décrit dans la Section 6.3.2.

3.4.1 Modèle simple : une réaction hétérogène

Dans le travail de Debenest (2003) une approche de type "boite noire" est utilisée pour représenter à la fois les réactions chimiques et les transferts intragranulaires des différentes espèces mises en jeu. Dans cette approche, qui est simplement la transposition du modèle de la couche unique (one-film model) du chapitre 14 de Turns (1996), la totalité du schéma réactif est remplacée par une réaction hétérogène globale qui a lieu à la surface $\mathcal{I}_s$ des grains de schiste bitumineux :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + \text{chaleur} \qquad \text{sur } \mathcal{I}_s \tag{3.40}$$

Il y a deux niveaux de simplification dans cette formulation. Tout d'abord, le carbone est distribué dans le volume dans les grains. De ce fait l'oxygène doit diffuser dans la microporosité pour atteindre les sites de réaction. Ceci introduit un délai entre l'instant où l'oxygène atteint la surface et l'instant où il réagit avec le carbone. Ce délai n'était pas pris en compte sous l'hypothèse que le retard est assez court pour être négligé sans affecter le comportement global. Son ordre de grandeur peut être évalué comme suit. Le temps

typique Δt pour que l'oxygène diffuse de la surface vers le centre, *i.e.*, d'une épaisseur de $\Phi/4 \sim 150\mu$m, est de l'ordre de

$$\Delta t \approx \frac{(\Phi/4)^2}{\overline{D}\ D_O} \tag{3.41}$$

où $\overline{D}$ est le coefficient de diffusion effectif du grain microporeux. Il peut être approximé par le carré de la porosité du grain (Adler *et al* , 1992) qui est de l'ordre de 0,15. Puisque $D_O \approx 2\ 10^{-4}$ m^{2}s^{-1} à la température qui règne dans la zone de réaction, ceci entraine que $\Delta t \approx 5$ms. Le temps typique de diffusion pour le CO_2 est du même ordre de grandeur. Notons que ce délai augmente avec la taille des grains et qu'il peut devenir très significatif si celle-ci approche quelques millimètres. Dans notre cas, l'approximation est raisonnable. De plus, l'hypothèse d'une réaction surfacique est légitime si les grains ne contiennent pas une matrice inerte, ce qui est vrai dans d'autres applications, par exemple avec du charbon ou des particules de matières plastiques.

L'autre simplification est de réduire le schéma réactif à la seule réaction (3.40). Comme on vient de le voir, il est vraisemblable que du monoxyde de carbone est produit lors d'une première étape sur la surface des grains de schistes et qu'il est ensuite oxydé en CO_2 dans la phase gazeuse. Cependant, si la deuxième étape est rapide et se produit dans les micropores des grains, le comportement apparent vu de l'extérieur du grain se ramène bien à (3.40).

La loi de cinétique chimique pour la réaction (3.40) est supposée être du premier ordre par rapport à O_2, avec un coefficient donné par la loi d'Arrhenius :

$$r \propto H_C\ [0_2]\ \mathrm{e}^{-E/\mathcal{R}T} \tag{3.42}$$

où H_C est un step de Heavyside représentant la présence de fuel et E est l'énergie d'activation qui est supposée élevée. A température suffisamment basse, le taux de réaction est négligeable, tandis qu'à haute température il est si important qu'il est en réalité limité par les apports diffusifs. L'étendue de la plage de transition entre ces deux régimes est inversement proportionnelle à l'énergie d'activation, et si E est très grand on est ramené à une transition brusque pour une valeur seuil $T_{r,o}$. De ce fait, la loi cinétique se réduit au modèle bimodal suivant

$$\begin{cases} \text{réaction négligeable} & \text{pour } T < T_{r,o} \\ \text{réaction limitée par la diffusion} & \text{pour } T \geq T_{r,o} \end{cases} \tag{3.43}$$

Nous conservons la valeur $T_{r,o} = 300\ ^\circ$C utilisée par Debenest (2003), qui est en bon accord avec la position du premier pic observé par Martins *et al* (2007) lors des analyses ATG sous atmosphère oxydante (voir figure 1.4).

La réaction introduit des termes source et puits surfaciques dans les équations (2.3c) et (2.6d), proportionnels au taux de réaction r, avec des coefficients stoéchiométriques qui

sont choisis conformément à (3.40).[5] Dans le cadre de (3.43), on peut réécrire la condition (2.3c) à la limite $\mathcal{I}$ pour l'oxygène de la manière suivante

$$\begin{cases} \boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \boldsymbol{J}_O = 0 & \text{sur } \mathcal{I}_i \\ \boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \boldsymbol{J}_O = 0 & \text{sur } \mathcal{I}_s \text{ si } T < T_{r,o} \text{ ou } H_C = 0 \\ c_O = 0 & \text{sur } \mathcal{I}_s \text{ si } T \geq T_{r,o} \text{ et } H_C = 1 \end{cases} \tag{3.44a}$$

On peut reformuler de la même façon les conditions aux limites pour les autres équations de transport. Comme il n'y a qu'une réaction, les termes source/puits pour O_2, C, CO_2 et la chaleur sont tous proportionnels entre eux. Le terme source dans le deuxième membre de l'équation (2.3) pour CO_2 est l'opposé du terme puits pour O_2, qui est obtenu par résolution du problème de transport de l'oxygène.

$$\boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \boldsymbol{J}_{CO_2} = -\boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \boldsymbol{J}_O \quad , \qquad \text{sur } \mathcal{I} \tag{3.44b}$$

Finalement, le terme source pour la chaleur $S_{T,\mathcal{I}}$ dans (2.6d) est aussi proportionnel au terme puits de l'oxygène,

$$\boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \left(\boldsymbol{J}_{T_g} - \boldsymbol{J}_{T_s}\right) = \Delta h_c \; \boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \boldsymbol{J}_O \quad , \qquad \text{sur } \mathcal{I} \tag{3.44c}$$

où Δh_c est le chaleur produite par la réaction carbone-oxygène. Elle ne varie que très peu avec la température et la valeur Δh_c=395 kJ/mol à T=1000K est celle prise dans les simulations (voir l'Appendice A.2 de Turns, 1996).

Le dernier ingrédient pour compléter ce modèle chimique est l'équation bilan pour le carbone. Tant que les transferts intragranulaires ne sont pas pris en compte, la consommation du carbone se fait globalement par grain. Les grains de schistes bitumineux sont tous supposés contenir la même quantité de kérogène et de ce fait, la même concentration C_g de carbone après pyrolyse. Pendant le processus de combustion, ce stock de carbone diminue conformément à la réaction

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{C}_g}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\mathcal{V}_g} \int_{\partial\mathcal{V}_g} \boldsymbol{n}_{\mathcal{I}} \cdot \boldsymbol{J}_O \; \mathrm{d}s \tag{3.45}$$

où $\mathcal{V}_g$ est le volume du grain et $\partial\mathcal{V}_g$ sa surface. La fonction step H_C dans les équations (3.42) ou (3.44a) teste si $\mathcal{C}_g$ est positive pour chacun des grains de schiste.

3.4.2 Modèles à deux, trois ou quatre réactions

Ce schéma réactionnel plus riche fait intervenir les quatre espèces C, CO, CO_2 et O_2, et *a priori* les quatre réactions (3.20). Toutefois, on vient de voir que malgré la grande incertitude qui règne quant aux valeurs et au caractère intrinsèque des taux de production mesurés, un consensus semble exister sur le caractère négligeable de la production de CO_2

[5] Notons qu'il n'y a pas ici de termes source ou puits volumiques.

par oxydation directe du carbone. Par exemple, à partir des taux de réactions (3.21a) et (3.21c), on peut estimer que dans une plage réaliste en ce qui nous concerne (disons 1000∼2500 K), le rapport CO/CO_2 est de l'ordre de $10^{-7} \sim 10^{-6}$.[6] Nous allons donc éliminer cette réaction, pour ne conserver que[7]

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO, \qquad \Delta h_{c1} = \text{-110,6 kJ/mol} \tag{3.46a}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO, \qquad \Delta h_{c2} = \text{172,5 kJ/mol} \tag{3.46b}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2, \qquad \Delta h_{c3} = \text{-281,3 kJ/mol} \tag{3.46c}$$

Les taux des réactions sont pris suivant Field *et al* (1967), Dutta *et al* (1977) et Howard *et al* (1973)

$$\xi_1 = 3,007 \times 10^5 e^{-17966/Ts}[O_2]_s, \quad \text{kmol/m}^2\text{ s} \tag{3.47a}$$

$$\xi_2 = 4,016 \times 10^8 e^{-29790/Ts}[CO_2]_s, \quad \text{kmol/m}^2\text{ s} \tag{3.47b}$$

$$\xi_3 = 1,3 \times 10^{11} e^{-15098/T}\,[CO]\,[O_2]^{1/2}\,[H_2O]^{1/2}, \quad \text{kmol/m}^3\text{ s} \tag{3.47c}$$

Les deux premières réactions (3.46a-b) sont hétérogènes, elles se produisent à la surface du solide. La dernière (3.46c) est homogène, elle se déroule en phase gazeuse. Les deux réactions d'oxydation sont exothermiques, mais la réaction de Boudouard (3.46b) est endothermique. Les chaleurs de réactions sont toutes ramenées à une mole de C.

Comme dans le cas précédent, les termes source et puits de (2.3c) et (2.6d) sont porportionnels aux taux des réactions (3.46). Toutefois, il n'est pas possible en première analyse de déterminer quelles sont, par plage de température, les étapes limitantes dans cette situation beaucoup plus complexe. On devra en premier lieu utiliser les lois cinétiques d'Arrhenius associées à chacune de ces réactions, sans les réduire à un régime bimodal du type de (3.43). Par conséquent, on ne peux pas donner pour les conditions aux limites une forme explicite du type de (3.44a).

On verra dans la suite que la réaction de Boudouard est parfois limitée voire inhibée *a priori* dans les simulations, ramenant le schéma à seulement deux réactions (sans réductions toutefois du nombre d'espèces intervenant).

[6] Ceci est confirmé par nos premières simulations, où les quatre réactions étaient incluses. La production directe de CO_2 étant négligeable, nous l'avons rapidement supprimée du modèle, qui est présenté ici dans sa version "3 réactions" pour éviter des complications inutiles.

[7] On verra cependant que dans certaines phases de calcul, les quatre réactions (3.46) et (3.40) sont prises en compte simultanément (voir Section 6.3.2).

Chapitre 4

Modèle numérique

Ce chapitre est consacré à la description de certains aspects du modèle numérique, en se limitant à quelques points relatifs aux modifications qui ont été apportées à l'outil mis en place et décrit en détail par Debenest (2003), dont les grandes lignes sont rappelées dans la Section 2.2.

Le code numérique de Debenest (2003) est un assemblage très complexe de nombreux programmes qui prennent en compte les différents mécanismes. Plusieurs d'entre eux ont été développés dans des études antérieures, dans d'autres contextes, et ont été adaptés au cas traité ici, en opérant des modifications mineures ou majeures. Certains autres éléments ont été créés pour cette application particulière. La plupart des codes pré-existants provennaient de thèses préparées au sein de l'équipe LCD-PTM, notamment celles Coelho (1996) pour la reconstruction des lits de sphères et pour le calcul du champ de vitesse, et celles de Sallès (1993a) et Békri (1995a) qui ont mis en place la première génération du simulateur de transport par convection/diffusion avec réactions aux parois solides. Bien au delà d'un simple assemblage, Debenest (2003) y a adjoint la gestion de plusieurs espèces réactives et réactions chimiques, pour aboutir au premier outil de simulation numérique incluant des descriptions détaillées à l'échelle des pores de mécanismes de transport et de réaction. Il importe de noter qu'à aucun moment il n'est fait appel à des codes de calculs commerciaux. Tous les programmes ont été conçus et écrits dans l'équipe. On dispose donc d'une connaissance complète de leur contenu, de leurs méthodes, possibilités et limitations, ainsi que d'un accès total aux variables et de toutes les possibilités d'améliorations ou d'adaptation.

L'outil complet est trop complexe pour pouvoir en répéter ici la description détaillée qui a été fournie dans les chapitres 3 et 4 de Debenest (2003). Nous nous bornons donc à décrire quelques points, associés aux extensions qui ont été apportées. La suite de ce chapitre est donc un ensemble un peu décousu, et il est probable que le lecteur qui souhaite aller plus loin et se faire une idée à la fois précise et complète devra se référer à Debenest (2003), ou à la description un peu plus succinte de Debenest *et al* (2005a).

Quelques éléments techniques relatifs à l'utilisation pratique du code numérique sont donnés dans l'Appendice A, de même que la description de certaines modifications, cor-

rections et ajouts préliminaires, importants d'un point de vue pratique mais non indispensables pour une première lecture.

4.1 Représentation des processus chimiques

4.1.1 Cracking du kérogène

Dans la vision particulaire adoptée dans les simulations, le cracking du kérogène décrit par la réaction (3.3) est représenté par le schéma

$$q_K + Q \longrightarrow q_c + q_{CH_4} \tag{4.1}$$

où q_K se réfère au quantum de kérogène, q_c est le quantum de carbone fixe résiduel correspondant, et q_{CH_4} représente de façon générique les produits gazeux de pyrolyse (qui comportent en réalité une beaucoup plus grande variété d'espèces, dont certaines recondensables). Les quanta sont pris conformément à la stoechiométrie de la réaction.

On s'attend à ce que la réaction soit plutôt endothermique. Toutefois, selon les observations de Martins *et al* (2007), la pyrolyse semble en réalité athermique dans le cas du schiste considéré, et Q est donc pris égal à zéro dans nos simulations. Par souci de généralité, la procédure numérique est pourtant écrite dans un cadre général, pour $Q \geq 0$, selon les modalités suivantes.

Le cracking a lieu dans le volume des grains, où est initialement distribué le kérogène. Dans le cadre de la loi cinétique à seuil (3.4), la conversion (4.1) est opérée à tout instant où la température locale atteint le seuil $T_{r,p}$, jusqu'à épuisement du contenu de kérogène. Ce critère est vérifié à chaque pas de temps, dans chaque élément de volume du maillage décrivant la géométrie, et s'il est satisfait, une particule q_K est convertie en une particule q_c, qui est versée au stock de carbone du grain concerné. En réalité, la réaction est effectuée de façon probabiliste. On évalue d'abord le nombre de réactions $a^3 C_s (T - T_{r,p})/Q$ que l'excès local de température permettrait. La partie entière en est effectuée automatiquement (dans la limite du kérogène disponible). La partie fractionnaire est considérée comme la probabilité qu'une réaction supplémentaire se produise.

La quantité de chaleur Q consommée par chaque réaction endothermique est soustraite au contenu calorifique de l'élément de volume, c'est à dire que sa température est abaissée de $Q/a^3 C_s$.

Dans le cas présent, les produits volatils ne sont pas suivis dans les simulations, mais dans le cas contraire, la particule q_{CH_4} pourrait être libérée dans le même élément de volume (puis laissée libre de diffuser jusqu'à atteindre le gaz), où directement dans le volume gazeux le plus proche (probablement avec un petit délai pour tenir compte de la phase de diffusion intragranulaire). Elle poursuivrait ensuite son trajet dans le gaz, par convection/diffusion simulée de la même façon que pour toutes les espèces gazeuses. On pourrait également prendre en compte la possibilité de sa combustion dans le gaz,

en appliquant exactement la même approche que pour la combustion du CO décrite au paragraphe 4.1.3.

Notons finalement que pour appliquer une loi cinétique $\xi_p = k_p(T)[K]$ à la réaction (4.1), par exemple sous la forme d'une loi d'Arrhenius au lieu de la cinétique infiniment rapide limitée par les apports thermiques (3.4), il suffirait d'appliquer la conversion (4.1) à chaque particule q_K dans le système, à chaque pas de temps, avec une probabilité directement reliée aux valeurs du pas de temps et de $k_p(T)$.

4.1.2 Calcination des carbonates

Ce processus chimique est décrit de la même manière que le cracking du kérogène. Les carbonates sont initialement contenus dans la matrice minérale, sous la forme d'un certain nombre de quanta q_{CaCO_3} (qui représentent éventuellement un mélange $CaCO_3/MgCO_3$) dans chaque élément de volume. La réaction (3.5) est représentée de façon discrète par

$$q_{CaCO_3} + Q \rightarrow q_{CaO} + q_{CO_2} \tag{4.2}$$

où q_{CaO} désignent le quantum de matière calcinée (CaO et/ou MgO), qui n'est pas considéré dans la suite des simulations, et q_{CO_2} le quantum correspondant de dioxyde de carbone.

En principe, la gestion technique de la réaction (4.2) est exactement identique à celle de (4.1), y compris le déclenchement de la réaction quand la température locale dépasse le seuil $T_{r,c}$ de la loi (3.8), qu'on pourrait aussi généraliser par une conversion probabiliste dans le cas d'une vitesse de réaction finie, ainsi que le devenir des particules q_{CO_2}, qui n'est pas considéré ici mais qui pourrait l'être comme celui de q_{CH_4}, avec transfert vers le gaz à travers le solide, puis convection/diffusion dans le gaz, et éventuellement réduction par le carbone fixe selon la réaction de Boudouard.

Néanmoins, le fait de ne considérer ni q_{CaO} ni q_{CO_2} autorise une importante simplification. Il n'est en effet plus nécessaire de s'en tenir à la vision particulaire et on peut suivre la teneur en carbonate de façon continue. Dans chaque élément de volume et à chaque pas de temps, on peut calculer la quantité de carbonate qui doit être calcinée, et soustraire exactement cette quantité du contenu de cet élément (et abaisser la température locale de la quantité Q/a^3C_s correspondante)

4.1.3 Combustion

4.1.3.1 Schémas réactifs

Dans le modèle de Debenest (2003), toute la chimie était résumée en une unique réaction hétérogène (3.40) entre le carbone fixe (produit ici par le cracking 4.1) et l'oxygène,

à la surface des grains solides, qu'on représente par

$$q_C + q_O \longrightarrow q_{CO_2} + N_{T0}\ q_T \tag{4.3}$$

Les valeurs des quanta sont fixés conformément à la stoechiométrie de (3.40), c'est à dire avec $q_C = q_O = q_{CO_2}$ en moles. q_T est fixé de façon à ce que N_{T0} soit égal à 15, qui offre un bon compromis entre le coût de la gestion des particules thermiques et le niveau de bruit statistique. Avec la loi cinétique à seuil (3.43), la conversion (4.3) est appliquée à chaque fois qu'une particule q_O rencontre la paroi solide d'un élément de volume solide, dont la température excède $T_{r,o}$, dans un grain dont le stock de carbone fixe n'est pas épuisé. La particule de dioxyde q_{CO_2} est relâchée dans le gaz, la chaleur $N_{T0}q_T$ dégagée par la réaction est répartie entre les éléments de volumes solide et gazeux adjacents en fonction de leurs émissivités, selon (2.15). Ce modèle à une seule réaction est encore appliqué dans certaines situations, notamment pour le démarrage des simulations avant transition vers le schéma plus riche décrit ci-dessous.

Ce modéle a été étendu pour prendre en compte 4 espèces et 4 réactions, dont trois sont hétérogènes (4.4a - 4.4c) et une homogène en phase gazeuse (4.4d). Toutes sont exothermiques sauf le réduction du CO_2 sur le solide (4.4c) qui est endothermique. Exprimée en terme de quanta thermiques et chimiques, les réactions (3.46) et (3.40) s'écrivent

$$q_C + 2q_O \longrightarrow q_{CO_2} + N_{T0}q_T \tag{4.4a}$$

$$q_C + q_O \longrightarrow q_{CO} + N_{T1}q_T \tag{4.4b}$$

$$q_C + q_{CO_2} + N_{T2}q_T \longrightarrow 2q_{CO} \tag{4.4c}$$

$$q_{CO} + q_O \longrightarrow q_{CO2} + N_{T3}q_T \tag{4.4d}$$

Notons que le quantum q_o est ici dimensionné pour correspondre à un seul degré d'oxydation, au lieu de deux dans (4.3). On a donc $q_C = q_{CO} = q_{CO_2} = 2q_O$ en moles. Le quantum q_T est fixé en accord avec la chaleur dégagée par la réaction homogène (4.4d), car étant dégagée dans le gaz, il est nécessaire qu'elle représente un nombre entier de quanta. Les autres chaleurs de réaction sont dégagées ou prélevées majoritairement dans le solide, où la température est représentée par un champ de valeurs continues et non par un compte de quanta q_T par élément de volume. Ceci permet de manipuler des valeurs fractionnaires de N_{T0}, N_{T1} et N_{T2}. On a donc

$$q_T = \frac{\Delta H_{c3} \times q_C}{N_{T3}} \tag{4.5a}$$

$$N_{T0} = \frac{\Delta H_{c0} \times q_C}{q_T} \tag{4.5b}$$

$$N_{T1} = \frac{\Delta H_{c1} \times q_C}{q_T} \tag{4.5c}$$

$$N_{T2} = \frac{\Delta H_{c2} \times q_C}{q_T} \tag{4.5d}$$

En pratique, q_T est fixé en imposant N_{T3} supérieur à 1 de façon à réduire le bruit statistique.

Comme il est discuté dans la Section 3.4, il est généralement admis que le taux de l'oxydation directe en CO_2 est négligeable devant celui de l'oxydation primaire, dans notre plage de température. On fonctionne donc généralement en ignorant (4.4a). Toutefois, dans certaines phases du calcul, on opère une transition entre le modèle à une réaction appliqué pour la phase d'allumage et le modèle à trois réactions appliqué pour la suite du calcul. Pendant cette transition, les quatre réactions (4.4) coexistent effectivement (voir Section 6.3.2).

4.1.3.2 Réactions hétérogènes

La mise en oeuvre des réactions (4.4b) et (4.4c) implique les étapes suivantes.

- Si une particule q_O ou q_{CO2} frappe une paroi solide, au cours de son déplacement par marche aléatoire, nous vérifions si le grain de solide contient toujours du carbone.
- Si c'est le cas, on détermine une probabilité d'occurrence de la réaction, basée sur le coefficient k_c et calculée en fonction de la température locale :

$$\Pi_r = \frac{2}{3}\frac{\delta_d}{D} k_c \frac{q_x}{q_c} \tag{4.6}$$

  où $q_x = q_o$ ou $q_x = q_{CO2}$, et où k_c est donné par (3.47a) ou (3.47b) selon la réaction. Cette probabilité correspond à la division du taux de réaction par le nombre de chocs (en espérance statistique) par pas du temps. Nous utilisons la valeur moyenne de la température T_s du solide avant et après le processus de transfert du chaleur (conduction et transfert solide-gaz) puisque celle-ci est moins sujette aux fluctuations statistiques. Cette température est mise à jour pour chaque élément de volume avec la période Δt (voir Section 2.2.6).
- Si la réaction ne se produit pas, la particule continue son déplacement par marche aléatoire dans le gaz.
- Si une réaction se produit, la particule incidente (O_2 ou CO_2) est consommée et retirée du système. Une quantité q_C de fuel est aussi consommée et la quantité de carbone dans le grain solide est diminuée de cette valeur.
- Une ou deux particule(s) q_{C0} de monoxyde de carbone est/sont émise(s) du côté du gaz. Leur transport par convection/diffusion est simulé de la même manière que pour l'oxygène ou le dioxyde de carbone.
- Dans le cas de la réaction exothermique (4.4b), N_{T1} particules thermiques sont émises depuis la position sur l'interface solide/gaz où la réaction a eu lieu. Ensuite, ces particules entrent soit dans le gaz soit dans le solide proportionnellement à leurs émissivités (voir Eq. 2.15).
- Dans le cas de la réaction endothermique (4.4c) la chaleur est prélevée dans le solide.

4.1.3.3 Réaction homogène

On peut effectuer les réactions hétérogènes quand surviennent les chocs entre les particules de réactif gazeux avec les parois. Toutefois, dans le cas de la réaction homogène, les particules des deux réactifs ne se rencontrent quasiment jamais dans les simulations, puisqu'elles sont en nombre beaucoup plus réduit que les molécules qu'elles représentent. On doit donc adopter une approche différente, non basée sur ce type d'événement.

La réaction est effectuée lors de la phase de déplacement des particules q_{CO}, sans tenir compte de la présence ou de l'absence de particule q_O dans le voisinage. Dans chaque élément de volume gazeux, on peut évaluer le taux ξ_3 de la réaction d'après (3.47c). On utilise pour celà les valeurs de la température et des concentrations locales lissées (voir Eq. 2.13). On peut en déduire le nombre de quanta q_{CO} qui devraient être consommés dans l'élément de volume pendant le pas de temps. On peut l'appliquer directement pour sa partie entière, et la partie fractionnaire est considérée comme la probabilité d'une réaction supplémentaire. Chacune de ces réactions cause la disparition d'une particule q_{CO}, et l'apparition d'une q_{CO_2} et de N_{T3} q_T. Ces dernières sont ensuite traitées comme toutes les espèces transportées par le gaz.

Dans un premier temps, une procédure similaire a été mise en place lors du déplacement des particules q_O, en se basant sur la même évaluation du taux de réaction, pour en faire disparaître le nombre approprié pour équilibrer la réaction (cet équilibre n'étant attendu qu'en moyenne statistique). Dans ce cas, les produits q_{CO_2} et q_T de la réaction ne sont pas créés, l'objectif de cette deuxième passe étant uniquement de prendre en compte la consommation de l'oxydant. Toutefois, cette technique a parfois créé des difficultés, notamment au cours de transitoires, où les consommations de CO et de O_2 n'avaient pas le temps de s'équilibrer en moyenne statistique locale. On a donc modifié l'algorithme qui s'établit finalement de la façon suivante.

- Chaque Δt, mise à jour des champs des concentrations locales obtenues par lissage temporel. Ensuite, le taux de réaction local ξ_3 est calculé pour chaque élément de volume en fonction de ces variables locales, et converti en nombre de particules pour le pas de temps à venir et pour l'élément de volume considéré. Il est éventuellement seuillé, en le limitant par les contenus a^3 [CO]/q_{CO} et a^3 [O_2] / q_O de l'élément de volume (en termes de particules).
- Chaque pas de temps δt, après le déplacement des particules d'oxygène et de monoxyde de carbone, on comptabilise le nombre de quanta de CO dans chaque élément de volume. La division du nombre de réactions à effectuer (déterminé à l'étape précédente) par le nombre de particules présentes donne la probabilité de réaction pour chacune d'entre elles.
- Quand une réaction se produit, la particule q_{CO} est consommée et retirée du système. Une particule q_{CO_2} de dioxyde de carbone est émise, dont le transport ultérieur par convection/diffusion est simulé de la manière habituelle. De même

pour les N_{T3} particules thermiques qui sont émises depuis la position où la réaction a eu lieu.
- On incremente un compteur de réaction effectuées (pour le CO) pour chaque élément de volume.
- Enfin, on parcourt la liste des particules d'oxygène. Si le compteur correspondant à l'élément de volume qui les contient n'est pas à zéro, les particules q_O sont détruites et le compteur décrémenté.

Il faut signaler que la gestion des réactions chimiques homogènes est le point qui a pose le plus de difficultés pour les simulations. Il peut survenir des instabilités, dont l'origine tient au temps de réponse assez long des variables lissées. Rappelons que le lissage est par ailleurs nécessaire. Sans lui, les instabilités seraient encore plus fréquentes, du fait des fluctuations statistiques, amplifiées par le caractère exponentiel des coefficients cinétiques donnés par la loi d'Arrhenius. Mais dans des situations de transitoires rapides, ce temps de réponse ne permet pas toujours aux variables lissées (et donc à l'évaluation de ξ_3) de suivre assez rapidement l'évolution réelle des champs, et on peut observer par exemple l'emballement d'une des demi-réactions par rapport à l'autre.

4.2 Gestion globale, conditions aux limites et paramètres des simulations

Dans la sections précédente et dans les rappels de la Section 2.2, nous avons donné une description du principe du simulateur et plus détaillée de certains aspects, mais indépendamment des conditions opératoires. La présente section complète ces lacunes, en décrivant les conditions aux limites, les paramètres physiques et numériques, et quelques dispositifs de gestion globale qui en résultent.

4.2.1 Conditions intiales et aux limites

Il a été précédemment mentionné que les simulations sont conduites dans un domaine composé par la juxtaposition périodique de cellules unité comme celle montrées en figures 2.2 et 2.3. En utilisant la simplification faite sur l'écoulement détaillée en section (4.2) de Debenest (2003) l'écoulement est aussi périodique et le seul paramètre global qu'on doit spécifier est le débit à l'entrée $\rho\overline{v}$ dans (2.2). Cependant, le processus de smoldering est de nature à se propager depuis l'amont jusqu'à la limite aval du lit ; par conséquent, des conditions aux limites amont et aval doivent être données.

Une idée séduisante serait de ne considérer les processus au niveau microscopique que dans une tranche du lit d'épaisseur suffisante mais limitée, tandis que les champs de température et de concentrations en amont et à l'aval de cette tranche seraient données par la résolution d'un système simplifié d'équations, telles que les descriptions continues

monodimensionnelles à un ou à deux champs données dans le chapitre 2 de Debenest (2003). Concrètement, ceci signifierait donner une certaine valeur de plateau à l'amont pour $[O_2]$, T_s et T_g, par exemple. Il y a cependant un risque que ceci impose trop de contraintes aux simulations, qui pourraient facilement mener à de fausses prédictions quant au comportement du système. Cette approche n'a donc pas été employée dans le cadre de cette étude. Au lieu de cela, nous avons choisi d'imiter la situation physique réelle en conduisant des simulations instationnaires, à partir de l'allumage en $t = 0$, tout en imposant des conditions aux limites raisonnables à l'entrée $x = 0$ et à une distance $x = L$ dans le lit.

En revanche, nous utilisons effectivement une technique de raccordement avec un modèle simplifié pour repousser cette distance L quasiment à l'infini. En effet, le transport global de la chaleur et des espèces est essentiellement convectif. Nous craignons donc beaucoup moins de perturber les processus dans la zone de réaction en intervenant du côté aval que du côté amont. Par ailleurs, ce raccord est effectué à une distance très grande de l'entrée, par exemple $L = 500W$ dans le cas du milieu stratifié (et elle serait repoussée plus loin si le front s'approchait trop de cette position). Enfin, puisqu'il faut bien imposer une condition avale quelque part, le faire en raccordant les flux avec ceux prédits par un modèle macroscopique, même très simplifié, est évidemment meilleur qu'appliquer brutalement une condition de puits. Nous utilisons donc la technique de raccord à l'extrémité aval de Debenest (2003), telle que décrite dans son Chapitre 7.3. Elle est d'une très grande utilité (apporte une grande économie en temps de calcul) dans les calculs tridimensionnels, où on ne peut pas se permettre d'étendre le domaine de calcul suffisamment pour couvrir avec une grande marge de sécurité la zone présentant des gradients. Il faut toutefois reconnaître que pour les simulations des configurations bidimensionnelles présentées dans la suite, le domaine est tellement étendu que ce raccord n'est pas très utile.

Les conditions pour les simulations sont prises comme suit. Le débit d'oxygène résulte du débit massique d'air $\rho\overline{v}$ et de sa composition ; nous employons généralement la valeur standard la fraction molaire standard de 21%. Le nombre de particules d'oxygène à injecter dans un cube elementaire par pas de temps δt de l'algorithme de marche aléatoire est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} ; en d'autres termes, une particule est injectée tous les 100∼1000 pas de temps, à chaque fois que le produit (*temps* × *taux*) augmente d'une unité. Ces particules sont créées à une position dans le pore qui est choisie dans le plan $x = 0$, avec une distribution de probabilité proportionnelle à la vitesse locale du gaz. Du côté aval, les particules de O_2, CO et CO_2 qui atteignent $x = L$, où elles ont perdu l'occasion de réagir parce que la température est trop basse, sont retirées du système. Le lit est initialement à la température ambiante, comme l'air injecté à l'entrée de la colonne (*i.e.*, l'air ne contient pas de particules thermiques).

Un dernier point important doit être mentionné ici, relatif au démarrage et à la conduite ultérieure des simulations. Dans une application pratique, le processus de smoldering doit être initié, ce qui implique nécessairement un préchauffage à l'entrée de la

colonne. Nous ne nous sommes pas intéressés à cette étape de transition, dont les détails sont très spécifiques. Toujours étant, on se doit de débuter le processus ; autrement, aucune réaction chimique ne se produira dans le lit qui est initialement froid. Une approche possible est de partir d'un premier profil de température, par exemple avec T égale à la température adiabatique (et le carbone épuisé dans la même zone) jusqu'à une certaine abscisse arbitraire. Au lieu de cela, nous avons choisi d'appliquer pendant une période initiale un modèle chimique très simplifié, passant progressivement d'un modèle à une seule réaction au modèle à trois réactions. Le détail des modalités en est donné dans la Section 6.3.2.

4.2.2 Paramètres

Les simulations exigent des données d'entrée raisonnables, que nous classons en paramètres physiques, paramètres opératoires et toute une série de paramètres purement numériques qui n'ont aucune pertinence physique.

Les paramètres physiques sont principalement les coefficients physiques des constituants. Ceux qui jouent un rôle dans nos simulations sont rappelés dans la table 4.1. Ils sont donnés à température ambiante (300K) et à la température typique de la zone de réaction(1000K). Leurs valeurs sont reprises de Debenest *et al* (2005a), qui les a rassemblées et discutées. La dépendance de la plupart des coefficients à la température n'est pas prise en compte dans le modèle numérique. Pour représenter au mieux les processus dans la zone de réaction, sur laquelle l'attention est portée, les valeurs des coefficients sont prises à 1000K. Aucune distinction n'a été faite entre les constantes physiques du sable et du schiste. On pourrait ajouter à ces paramètres thermomécaniques ceux liés aux réactions chimiques (coefficients cinétiques, enthalpies de réactions), donnés dans le Chapitre 3.

Les paramètres opératoires (dans le sens ou l'opérateur dispose sur eux d'un certain contrôle) concernent essentiellement la composition et le débit d'air. On a vu que le second est généralement quantifié par le nombre de Péclet Pe_O (2.4). Les paramètres compositionnels concernent principalement pour les schistes les teneurs $[\mathrm{K}]_{in}$ en kérogène, $[\mathrm{C}]_{in}$ en carbone fixe après cracking, $[\mathrm{CaCO_3}]_{in}$ en carbonates quand leur calcination est prise en compte, et pour l'air la teneur $[\mathrm{O_2}]_{in}$ en oxygène. Notons que la première (kérogène) n'est définie qu'en terme de la quantité de carbone fixe que la pyrolyse (supposée totale et toujours observée comme telle) délivre.

Nous avons considéré un cas de référence, déjà utilisé par Debenest (2003) pour lequel $[\mathrm{C}]_{in}$= 9 190 mol C / m^3 de schiste et une teneur en oxygène qui correspond à de l'air standard $[\mathrm{O_2}]_{in}$ = 2.81 mol / m^3 (à 1000K). Toutefois, nous avons souvent considéré au cours des simulations des variations autour de ces valeurs, pour en tester l'influence. Notre teneur initiale en carbone de référence est proche de celle mesuré par Martins (2008). Nous

Propriétés physiques du gaz				
Paramètres	Unités	T=300K	T=1000K	
ρ_g	kg m^{-3}	1.16	0.348	Densité de l'air
c_{pg}	J g$^{-1}K^{-1}$	1.01	1.14	capacité thermique du gaz
C_g	J m$^{-3}K^{-1}$	1170	397	capacité thermique du gaz
λ_g	W m$^{-1}K^{-1}$	0.026	0.0707	conductivité thermique de l'air
D_{Tg}	m^2 s^{-1}	2.2 10^{-5}	1.8 10^{-4}	coefficient de diffusion thermique de l'air
D_O	m^2 s^{-1}	2.0 10^{-5}	2.0 10^{-4}	coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air
Propriétés physiques du solide				
Paramètres	Unités	T=300K	T=1000K	
ρ_s	kg m^{-3}	2700	2700	Densité du solide
c_{ps}	J g$^{-1}K^{-1}$	0.84	1.25	capacité thermique du solide
C_s	J m$^{-3}K^{-1}$	2.27 10^6	3.375 10^6	capacité thermique du solide
λ_s	W m$^{-1}K^{-1}$	0.979	0.979	conductivité thermique du solide
D_{Ts}	m^2 s^{-1}	2.9 10^{-7}	2.9 10^{-7}	coefficient de diffusion thermique dans le solide
Propriétés du schiste bitumineux				
c_C	mol/l	9.19	9.19	contenu volumique en carbone dans le schiste
$c_C\Delta h_c$	GJ/m^3	3.63	3.63	dégagement de chaleur volumique
T_{ad}	K	1076	1076	température adiabatique
quelques rapports intéressants				
paramètres	Unités	T=300K	T=1000K	
C_s/C_g	-	1940	8500	rapport des capacités thermiques
$\frac{C_s\sqrt{D_s}}{C_g\sqrt{D_g}}$	-	223	341	(voir equation 2.15)
$U_F/v^\star$	-	1.36 10^{-3}	4.08 10^{-4}	vitesse du front / vitesse du gaz (p_S=1)
$U_F/v^\star$	-	2.72 10^{-3}	8.16 10^{-4}	vitesse du front / vitesse du gaz (p_S=1/2)

Table 4.1. Constantes physiques des milieux solides et fluides, à la température ambiante et à 1000K, température typique de la zone de réaction, propriétés des schistes bitumineux et quelques rapports intéressants adimensionnels. Les valeurs de vitesse de front U_F dans les dernières lignes sont données en estimant que tout le carbone et l'oxygène sont consommés.

avons également utilisé les teneurs en carbonates et les enthalpies de réactions pyrolytiques données par Martins (2008) (voir Chapitre 3).

On pourrait citer d'autres paramètres opératoires, comme la forme et la taille des grains, les proportions d'un éventuel mélange du schiste bitumineux avec un autre matériau inerte, voire la température initiale du lit ou celle de l'air injecté. Ceux-ci n'ont pas été étudiés dans ce travail. Les paramètres géométriques sont toujours ceux décrits dans la Section 2.2.7, on n'a pas introduit de matériau inerte, et le système est initialement à température ambiante, de même que l'air injecté.

Enfin, les paramètres purement numériques sont très nombreux et la plupart sont liés à la discrétisation du problème. Ils ont tous été discutés par Debenest (2003). Nous en reprenons simplement ici la liste.

- Discrétisation spatiale, avec la taille a des éléments de volumes ; améliorer la finesse de la discrétisation a un coût en temps de calcul, car elle intervient dans le calcul par différences finies des transferts thermiques dans le solide. Toutefois, cette étape à un poids significatif mais pas majoritaire dans le temps de calcul.
- Discrétisation des espèces chimiques et de la chaleur dans le gaz (quanta q_O, q_C, q_T, ...). Améliorer la finesse de cette discrétisation en réduisant la taille des quantas améliore le niveau de bruit statistique des résultats (avec un ordre 1/2), mais augmente directement le temps de calcul pour tout ce qui concerne les algorithmes de marche aléatoire et les processus chimiques (avec un ordre 1, simplement proportionnel au nombre d'objets à manipuler). Il faut donc trouver un compromis. Notons que du fait de la grande dépendance (non linéaire) à la température, on discrétise plus finement le transport de la chaleur que des espèces chimiques (avec N_{T3}=10, par exemple, dans (4.4d)). En pratique, on fixe q_c (les autres quanta en découlant) de façon à ce que chaque élément de volume contiennent initialement 100 particules de carbone dans le cas du milieu stratifié (avec N_{T3}=2), et 10 particules dans le cas du réseau de cylindres (avec N_{T3}=10 ; chaque grain contient alors environ 7000 q_c, et sa combustion complète libère 70 000 q_T).
- Discrétisation temporelle. Elle fait intervenir plusieurs paramètres, d'ordres de grandeur différents. Ceux-ci ont aussi été discutés en détail par Debenest (2003), mais il est sans doute utile d'en rappeler ici les principaux.

La plus petite échelle de temps est le pas δt utilisé pour les marches aléatoires. Il est de l'ordre de 0.1 à 1 μs, et résulte directement de la contrainte $D\delta t \ll a^2$. Vient ensuite le pas Δt des mises à jour du champ de température dans le solide. Du fait de sa forte inertie thermique, comparée à celle du gaz, Δt est de l'ordre de 10^3 à $10^4\delta t$. Enfin, la constante τ du lissage (2.13) est de l'ordre de $10^5\delta t$. Afin de ne pas perdre trop de résolution temporelle, nous la fixons de l'ordre du temps nécessaire pour que des variations significatives des champs puissent se produire en un point donné dans le gaz, que nous estimons à $a/2U_F$, temps qu'il faut au front de réaction pour progresser d'un demi élément de volume (ou $3a/U_F = \Phi/10U_F$ dans le cas des réseaux de cylindres). Nous maintenons ainsi une homogénéité entre la résolution spatiale et la résolution temporelle des données.

Chapitre 5

Réactions pyrolytiques : cracking, calcination

5.1 Introduction

5.1.1 Cadre des simulations

Nous examinons dans ce chapitre l'influence des deux réactions de type pyrolytique que sont le cracking du kérogène (auquel le terme "pyrolyse" fait référence dans la suite), et la calcination des carbonates.

Rappelons que la modélisation chimique de ces deux processus a été décrite dans les Sections 3.1.3 et 3.2.2. Pour le cracking, elle résume un processus certainement complexe en une seule réaction de dégradation (voir éq. 3.3)

$$K + \Delta H_p \longrightarrow C + V \tag{5.1}$$

où K représente le kérogène, ΔH_p l'apport de chaleur, C le résidu charbonneux et V les produits volatils. Elle se produit quand la température excède une valeur seuil $T_{r,p}$, c'est-à-dire que la cinétique est limitée par les apports de chaleur (voir éq. 3.4). Conformément aux observations de Martins *et al* (2007), le seuil $T_{r,p}$ a été fixé à 200°C, et la réaction (5.1) est athermique ($\Delta H_p = 0$). Les volatils (V) ne sont pas suivis dans les simulations. Dans la situation de référence, la quantité initiale $[\mathrm{K}]_{in}$ de kérogène est fixée de façon à donner après dégradation complète un résidu charbonneux contenant $[\mathrm{C}]_{in} = 9190$ moles de C par m^3 de schiste. Ceci reprèsente 4.1 % en masse, c'est à dire un peu moins que les 5 % de carbone fixe estimés par Martins *et al* (2007). Toutefois, d'autres teneurs en combustible sont également considérées.

La calcination des carbonates correspond à la décomposition (voir éq. 3.5)

$$XCO_3 + \Delta H_c \rightarrow XO + CO_2 \tag{5.2}$$

où X peut représenter le calcium Ca ou le magnésium Mg. Son taux d'avancement est également décrit par une loi bimodale, avec une température seuil $T_{r,c}$ (éq. 3.8), c'est-à-dire qu'il est aussi contrôlé par les apports de chaleur. Ce seuil est fixé ici à $T_{r,c} = 750$ °C.

Les mesures de composition de Martins *et al* (2007) ne distinguent pas les carbonates de calcium $CaCO_3$ et de magnésium $MgCO_3$, et donnent simplement une fraction massique globale (36.1%). Toutefois, la chaleur de la réaction endothermique de décarbonatation est également mesurée de façon globale, en kJ par kg de schiste, et il est donc possible de l'exprimer en kJ/kg du mélange de calcite et de magnésie, même si sa composition exacte est indéterminée. C'est en réalité de ce mélange qu'on parle ici en employant le terme "carbonate", et nous retenons la valeur $\Delta H_c = 1540$ kJ/kg de carbonate.

Enfin, nous appliquons pour l'oxydation du carbone le modèle le plus simple, à une seule réaction, décrit dans la Section 3.4.1 par la réaction (3.40)

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + \Delta H_O \tag{5.3}$$

avec $\Delta H_O = 395$ kJ/mol. A nouveau, la chimique de cette réaction est exprimée sous la forme bimodale (3.43), avec une température seuil $T_{r,O} = 300$ °C.

Dans ce chapitre, nous présentons et comparons des résultats pour trois situations, désignées par les notations suivantes :

– {O} oxydation seule ;
– {OC} oxydation et calcination des carbonates ;
– {OCP} oxydation, calcination et pyrolyse du kérogène.

Les simulations sont conduites dans les configurations bidimensionnelles de la figure 2.3. Les régimes de fonctionnement sont décrits par les deux paramètres indépendants Pe_O, qui quantifie l'intensité de l'écoulement (voir Section 2.2.3), et Δ, qui prend en compte les propriétés des constituants du système (voir Section 2.3.2). Leur influence a été étudiée en les faisant varier indépendamment autour d'une situation de référence ($\mathrm{Pe}_O = 10$, $\Delta = 0.38$).

5.1.2 Analyse préliminaire

Une analyse préliminaire est présentée ici, qui va servir de cadre à la discussion des résultats numériques qui va suivre. Elle est basée sur une généralisation du calcul analytique de la Section 2.3.2. Rappelons qu'il s'agit d'une vision macroscopique et unidimensionnelle, dans un régime établi, mais que le modèle est *a priori* très robuste puisqu'il repose exclusivement sur des considérations de stoechiométrie et sur des bilans globaux, sans faire intervenir le détail des processus qui se déroulent dans la zone de réaction.

Notons en premier lieu que seule la calcination va intervenir dans le développement qui suit. En effet, les arguments ne font intervenir que la stoechiometrie de la réaction d'oxydation du carbone, et l'équation de conservation et de transport de la chaleur, dans laquelle la pyrolyse athermique n'a pas d'incidence.

Pour alléger un peu les notations, nous noterons $[\mathrm{X}]_{in}$ la concentration initiale en l'espèce X, et $\delta[\mathrm{X}]$ la différence entre les valeurs finales et initiales de [X]. Egalement par

souci de simplification, nous négligeons la capacité calorifique C_g du gaz devant celle C_s du solide. Ceci est quasiment sans incidence sur les résultats, puisque leur rapport est de l'ordre de 10^{-4}.

Dans ces termes, la relation (2.18) entre la vitesse de propagation du front d'oxydation et la vitesse interstitielle du gaz qui découle directement de (5.3) s'écrit,

$$U_F = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{\delta[O_2]}{\delta[C]} v^\star \tag{5.4}$$

Notons que comme tout ce qui suit elle est est indépendante de la valeur du débit, *i.e.*, de Pe_O.

L'équation (2.19) qui décrit le transport de la chaleur dans un repère lié au front est inchangée, à l'exception de la valeur du terme source S_H, et sa solution reste de la forme de (2.24), illustrée dans la figure 2.4, avec la même valeur (2.23) de Δ,

$$\Delta = \frac{C_g}{C_s} \frac{\delta[C]}{\delta[O_2]} \tag{5.5}$$

Toutefois, l'amplitude de la solution (2.24), représentée par la température de plateau T_p, est proportionnelle à la température adiabatique T_{ad} et donc à la valeur S_H du terme source, qui est affectée par la calcination endothermique des carbonates. Le taux de production volumique nette d'énergie est maintenant la différence entre la chaleur dégagée par l'oxydation et celle consommée par la calcination. S_H et les les températures adiabatique et de plateau qui en découlent s'écrivent donc[1]

$$S_H = (1-\epsilon)\ U_F\ \{\delta[C]\ \Delta H_O - \delta[CaCO_3]\ \Delta H_c\} \tag{5.6a}$$

$$T_{ad} = \frac{\delta[C]\ \Delta H_O - \delta[CaCO_3]\ \Delta H_c}{C_s} \tag{5.6b}$$

$$T_p = \frac{T_{ad}}{|\Delta - 1|} \tag{5.6c}$$

Rappelons encore une fois que T_p, comme T_{ad} et Δ, ne dépend pas explicitement du débit, et que le paramètre Δ qui détermine la forme du profil axial de température ne dépend pas non plus directement de l'intensité S_H de la source de chaleur.

Il faut toutefois se souvenir que Δ dépend (via U_F) des fractions de carbone oxydé et d'oxygène consommé, et que T_{ad} dépend également (via S_H) de la quantité de carbonate converti en chaux vive. Dans une très large plage, toutes ces espèces sont entièrement consommées au cours du processus et on a effectivement indépendance à la valeur du débit. Néanmoins, on verra que divers mécanismes peuvent faire qu'une partie de l'oxygène

[1] Pour faire apparaître plus explicitement le rôle des différents termes, les ΔH représentent les valeurs absolues des chaleurs des différentes réactions, et leur signe est réintroduit dans l'équation (5.6).

s'échappe au delà de la zone de réaction, ce qui modifie alors la valeur de Δ (et donc la température au front, et donc éventuellement le taux de décarbonatation).

Par ailleurs, le calcul précédent repose sur l'hypothèse d'une zone de réaction mince (en comparaison avec la longueur Λ), ce qui permet du point de vue thermique de traiter tous les mécanismes chimiques comme un tout doté d'une chaleur de réaction globale. On verra dans certains cas qu'un décalage significatif peut exister entre les positions des fronts d'oxydation et de décarbonatation (ceci se produit quand T_p est beaucoup plus grand que $T_{r,c}$). Dans ces cas, la forme exponentielle décroissante du profil de température au voisinage de X_F est déformée, puisque le second membre de l'équation (2.19) est en réalité la superposition de deux termes sources/puits décalés, du type de $\delta_{X_{F,O}} S_{H,O} + \delta_{X_{F,C}} S_{H,C}$. Toutefois, ceci n'affecte pas les valeurs de T_{ad} et T_p, qui résultent d'un bilan global.

Nous pouvons maintenant appliquer ceci numériquement dans la situation considérée, c'est-à-dire avec nos paramètres de référence $[\mathrm{C}]_{in} = 9190$ mol/m^3, $[\mathrm{O_2}]_{in} = 2.8125$ mol/m^3 (évaluée à $T = 1000$K), $[\mathrm{CaCO_3}]_{in} = 975$ kg/m^3, $\Delta H_O = 395$ kJ/mol et $\Delta H_C = 1540$ kJ/kg de $\mathrm{CaCO_3}$. Notons d'abord pour fixer les idées que les quantités d'énergie que l'oxydation totale du carbone fixe peut dégager et que la calcination totale des carbonates peut consommer sont

$$[C]_{in}\ \Delta H_O = 3.63\ \mathrm{GJ/m^3}\ , \qquad [CaCO_3]_{in}\ \Delta H_C = 1.50\ \mathrm{GJ/m^3} \tag{5.7}$$

Si la température atteinte pour initier la réaction est suffisante ($T_p \geq T_{r,c}$), il y a donc suffisamment d'énergie disponible pour calciner tout le carbonate. Supposons donc, comme c'est le cas le plus courant que $\delta[\mathrm{C}] = [\mathrm{C}]_{in}$ et $\delta[\mathrm{O_2}] = [\mathrm{O_2}]_{in}$. Admettons également (sous réserve de vérification *a posteriori*) que tout le carbonate est calciné, *i.e.*, $\delta[\mathrm{CaCO_3}] = [\mathrm{CaCO_3}]_{in}$. On a alors en appliquant (5.5) et (5.6), $\Delta = 0.384$, $T_{ad} = 631^\circ$C et $T_p = 1024^\circ$C.[2] On vérifie bien que la température de plateau T_p est supérieure à $T_{r,c} = 750^\circ$C, ce qui justifie *a posteriori* l'hypothèse d'une calcination totale.

Il est possible d'effectuer des prédictions plus directes et plus générales. Conservons l'hypothèse que $\delta[\mathrm{C}] = [\mathrm{C}]_{in}$ et $\delta[\mathrm{O_2}] = [\mathrm{O_2}]_{in}$, et supposons que le réacteur est toujours alimenté en air avec une teneur standard en oxygène, mais que le contenu en carbone du schiste peut varier. C'est du reste de cette façon que nous faisons varier Δ dans les simulations qui sont présentées plus loin, et on peut utiliser Δ pour quantifier le contenu énergétique du schiste, puisque d'après (5.5)

$$[C]_{in} = 23900\Delta \qquad [\mathrm{mol/m^3}] \tag{5.8}$$

On suppose également que $\Delta < 1$, ce qui est le seul cas pratique pour des combustibles pauvres comme les schistes bitumineux. On peut alors déterminer T_p et la fraction

[2] A comparer à $T_{ad} = 1076^\circ$C et $T_p = 1747^\circ$C en l'absence de calcination.

$\delta[\mathrm{CaCO_3}] = \omega_{ca}[\mathrm{CaCO_3}]_{in}$ du carbonate calciné à partir de son expression dans (5.6) où l'on substitue (5.8),

$$T_p = \frac{\Delta}{1-\Delta}\,\frac{[O_2]_{in}\Delta H_O}{C_g} - \frac{\omega_{ca}}{1-\Delta}\,\frac{[CaCO_3]_{in}\Delta H_C}{C_s} \tag{5.9}$$

La fraction ω_{ca} vaut nécessairement 0 quand $T_p < T_{r,c}$, puisque la calcination ne peut pas se produire. Ceci correspond aux situations

$$\Delta < \Delta_0\,, \quad \Delta_0 = \frac{T_{r,c}}{T_{r,c} + [O_2]_{in}\Delta H_O/C_g} \qquad (= 0.211 \text{ dans le cas présent}) \tag{5.10a}$$

Elle vaut 1 quand $T_p > T_{r,c}$, ce qui se produit pour

$$\Delta > \Delta_1\,, \quad \Delta_1 = \frac{T_{r,c} + [CaCO_3]_{in}\Delta H_C/C_s}{T_{r,c} + [O_2]_{in}\Delta H_O/C_g} \qquad (= 0.337 \text{ dans le cas présent}) \tag{5.10b}$$

Dans la plage intermédiaire, la calcination est partielle, T_p est tamponnée à la valeur $T_{r,c}$, et ω_{ca} dépend du contenu énergétique du schiste,

$$\omega_{ca} = \frac{\Delta\,(T_{r,c} + [O_2]_{in}\Delta H_O/C_g) - T_{c,r}}{[CaCO_3]_{in}\Delta H_C/C_s} \qquad (= 7.98\Delta - 1.69 \text{ dans le cas présent}) \tag{5.10c}$$

Les prédictions ci-dessus sont illustrées dans la figure 5.1 avec les valeurs des paramètres dans le cas présent. Les courbes débutent à la valeur minimale $\Delta = 0.097$ où T_p atteint la valeur seuil $T_{r,o}$. Le plateau à T_p constant entre Δ_0 et Δ_1 est clairement visible, de même que les très fortes températures atteintes quand Δ est proche de 1. Ces prédictions sont également reportées dans le tableau 5.1.

Quelques remarques supplémentaires peuvent être formulées.
(a) Un calcul équivalent à ce qui précède dans le cas où $\Delta > 1$ est possible, mais il a peu d'intérêt et il montre que la calcination est toujours totale, puisque $[\mathrm{C}]_{in}\ \Delta H_O$ excède alors très largement $[\mathrm{CaCO_3}]_{in}\ \Delta H_C$.

(b) En pratique, pour un schiste donné, il est simple de diminuer Δ en brûlant un mélange de schiste et de sable inerte, en proportions respectives p_s et $1-p_s$, et c'est généralement ce qui est fait dans les expériences de Ahd *et al* (2000) et Martins *et al* (2007). Augmenter Δ est plus difficile, puisque cela nécessite soit un schiste plus riche en kérogène, soit une alimentation en air appauvri en oxygène. La seconde solution est peut-être réalisable en recirculant une partie des gaz qui sortent du réacteur, mélangée à l'air injecté. Ceci augmenterait Δ par la diminution de $[\mathrm{O_2}]_{in}$ et éventuellement par l'injection dans le réacteur d'une partie des volatils combustibles dégagés par le cracking du kérogène, ce qui aurait aussi un effet comparable à une augmentation de $[\mathrm{C}]_{in}$. En outre, la réinjection d'une partie de la chaleur évacuée par l'écoulement renforcerait aussi l'effet de superadiabaticité,

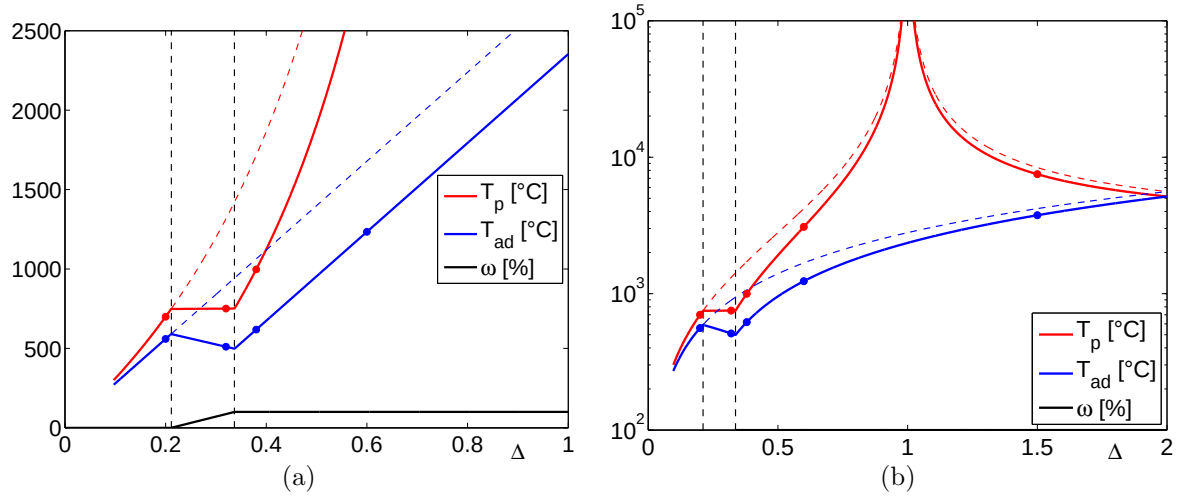


Figure 5.1. Prédictions de (5.10c, 5.6b, 5.9) pour le taux de calcination ω_{ca} des carbonates, la température adiabatique T_{ad} et la température de plateau T_p, en fonction du paramètre Δ, en échelle arithmétique (à gauche) et logarithmique (à droite). Les courbes en lignes brisées correspondent au cas sans calcination. Les traits verticaux indiquent les positions des seuils Δ_0 (5.10a) et Δ_1 (5.10b). Les symboles (•) repèrent les valeurs de Δ utilisées dans les simulations.

Milieu stratifié										
			{O}			{OC} et {OCP}				
Pe_O	Δ	$\mathrm{Pe}_{F,s}$	T_{ad} (th.)	T_p (th.)	T_p (num.)	ω_{ca} (th.)	ω_{ca} (num.)	T_{ad} (th.)	T_p (th.)	T_p (num.)
5	0.38	0.71	1076	1747	$\sim$ 1720	100%	100%	631	1024	$\sim$1000
10	0.20	2.71	560	700	$\sim$ 700	0%	$\sim$ 15%	560	700	$\sim$ 640
10	0.38	1.42	1076	1747	$\sim$ 1700	100%	100%	631	1024	$\sim$1000
10	0.60	0.90	1678	4197	$\geq$ 4000	100%	100%	1236	3089	$\sim$3000
10	1.50	0.36	4197	8394	$\geq$ 8220	100%	100%	3755	7509	$\geq$ 8000
20	0.38	2.85	1076	1747	$\sim$ 1700	100%	100%	631	1024	$\sim$1000
Réseau de cylindres										
			{O}			{OCP}				
Pe_O	Δ	$\mathrm{Pe}_{F,s}$	T_{ad} (th.)	T_p (th.)	T_p (num.)	ω_{ca} (th.)	ω_{ca} (num.)	T_{ad} (th.)	T_p (th.)	T_p (num.)
5	0.38	0.59	1076	1747	$\geq$ 1550	100%	100%	631	1024	$\geq$ 900
10	0.38	1.18	1076	1747	$\sim$ 1750	100%	100%	631	1024	$\sim$ 1000
20	0.38	2.35	1076	1747	$\sim$ 1750	100%	100%	631	1024	$\sim$ 1000

Table 5.1. Prédictions de (5.10c, 5.6b, 5.9) pour le taux de calcination ω_{ca} des carbonates, la température adiabatique T_{ad} et la température de plateau T_p, et résultats numériques, pour les simulations dans des milieux stratifiées (Section 5.2) et dans des réseaux de cylindres (Section 5.3).

qui est associé aux valeurs de Δ proche de 1. Enfin, ceci permettrait d'éliminer une partie du CO éventuellement produit par le procédé, en le brûlant et en récupérant l'énergie correspondante.

(c) Le tamponnage de T_p à $T_{r,c}$ dans la plage de calcination partielle $[\Delta_0, \Delta_1]$ est probablement une des principales raisons expliquant que des températures de front très similaires ont été observées par Ahd *et al* (2000) en brûlant des mélanges schiste/sable de proportions différentes, avec $p_s = 1/2$, 3/4 ou 1, puisque cela correspondait à une plage de Δ de 0.19 à 0.38.

(d) L'ajout de sable inerte diminue le taux $p_s[\mathrm{C}]_{in}$ et donc Δ, et affecte peu la capacité calorifique C_s du solide. Toutefois, si le sable n'est pas carbonaté (sable de silice, par exemple), cela diminue également le taux en carbonate, ce qui n'est pas considéré dans le calcul précédent. Cependant, on peut facilement voir en multipliant $[\mathrm{CaCO_3}]_{in}$ par p_s dans (5.10) que Δ_0 n'est pas affecté tandis que Δ_1 diminue (comme il y a moins de carbonate à calciner, la plage de calcination partielle est réduite).

5.2 Milieu stratifié

5.2.1 Influence du nombre de Péclet Pe_O

Dans les premiers cas qui vont être examinés en détail, on étudie l'influence du nombre de Péclet en le faisant varier avec $\mathrm{Pe}_O = 5$, 10 et 20. Dans tous les cas $\Delta = 0.38$, c'est à dire qu'on considère le cas de référence et deux autres cas où le débit d'air est diminué ou augmenté par un facteur 2.

La figure 5.2 présente un ensemble de profils longitudinaux de température, pour le solide $\overline{T_s}$ et pour le gaz $\overline{T_g}$. Il s'agit de moyennes volumiques sur les phases correspondantes, dans la direction transversale pour l'abscisse considérée, qui est mesurée en largeur W de canal (figure 2.3a). Les profils sont donnés en une série d'instants successifs, régulièrement espacés, afin de démontrer qu'un régime établi a été atteint puisque les courbes successives ne diffèrent que par un décalage horizontal. Les données pour $\overline{T_s}$ sont instantanées, et celles pour $\overline{T_g}$ sont simplement lissées selon (2.13), avec une constante de temps τ qui correspond à un avancement du front de $W/16$. Il s'agit donc également de données quasiment instantanées.

On reconnait le profil typique attendu d'après la figure 2.4a, avec le plateau $T = T_p$ du côté amont. Du fait de l'injection d'air froid en x=0, une transition de T=0 à $T = T_p$ doit s'opérer entre x=0 et X_F, mais le plateau à l'amont du front est clairement visible. Du côté amont, $\overline{T_g}$ est légèrement inférieur à $\overline{T_s}$, puisque c'est le solide qui préchauffe l'air froid injecté. Au contraire, du côté aval, $\overline{T_g}$ est supérieure à $\overline{T_s}$, car la chaleur produite au front d'oxydation est transportée plus vite par convection dans le gaz que par conduction dans le solide. Comme on peut s'y attendre, le décalage entre $\overline{T_g}$ et $\overline{T_s}$ du côté aval augmente

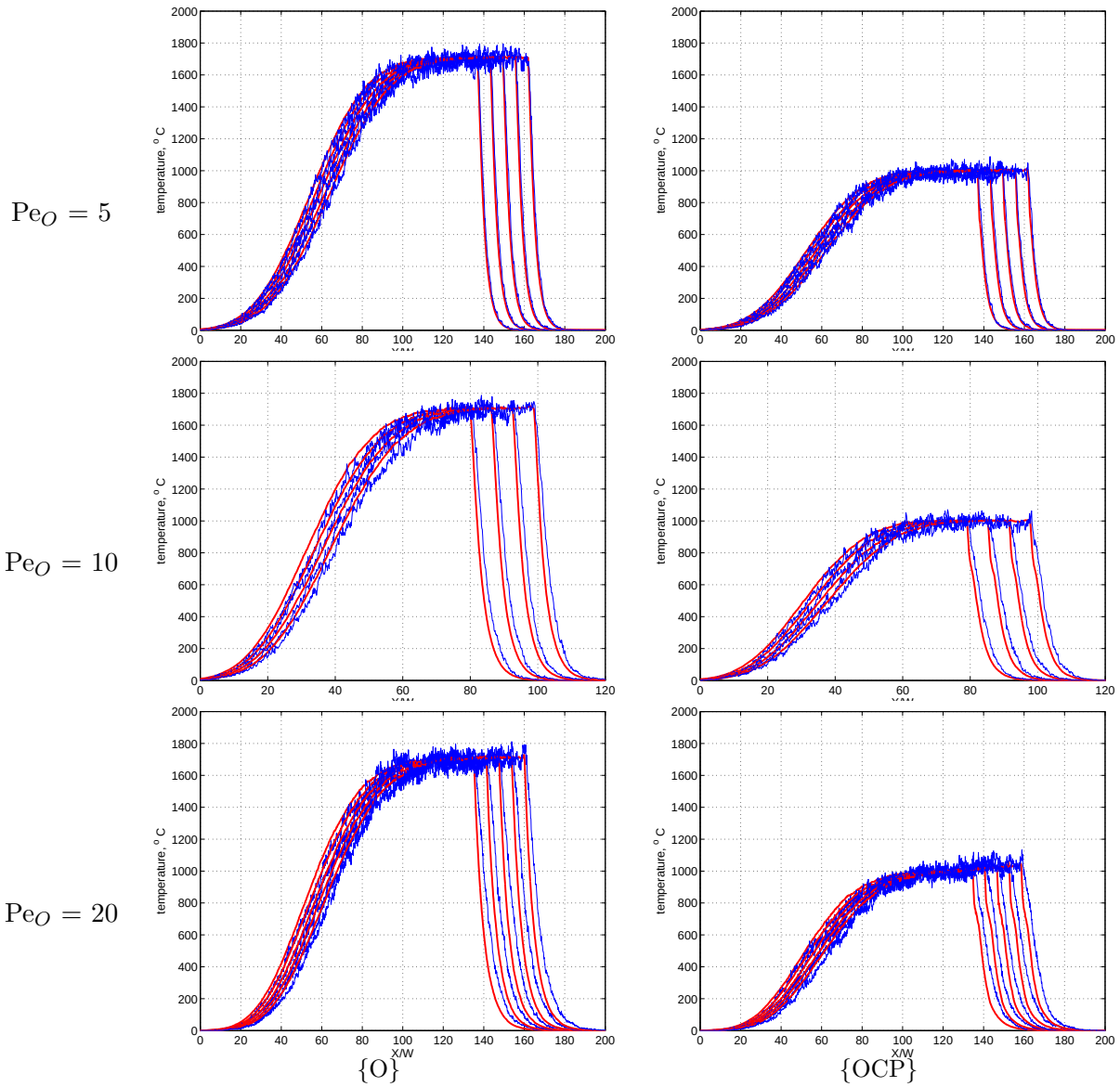


Figure 5.2. Profils longitudinaux de températures $\overline{T_s}$ (rouge) et $\overline{T_g}$ (bleu) pour {O} et {OCP} , en une série d'instants régulièrement espacés. $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$, 10 et 20. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal.

avec le nombre de Péclet.

La colonne de gauche correspond au cas {O} . La hauteur du plateau observée est comme prévue indépendante de Pe$_O$, et en bon accord avec la valeur attendue $T_p = 1747^{\circ}$C. La colonne de droite correspond au cas {OCP} où la calcination et la pyrolise sont prises en compte. Dans ce cas également, la valeur de T_p ne dépend pas du débit de l'écoulement, et est en parfait accord avec la prédiction $T_p = 1022^{\circ}$C de (5.9) dans le cas où la calcination du carbonate est totale (ce qui est effectivement le cas, comme on le verra plus loin).

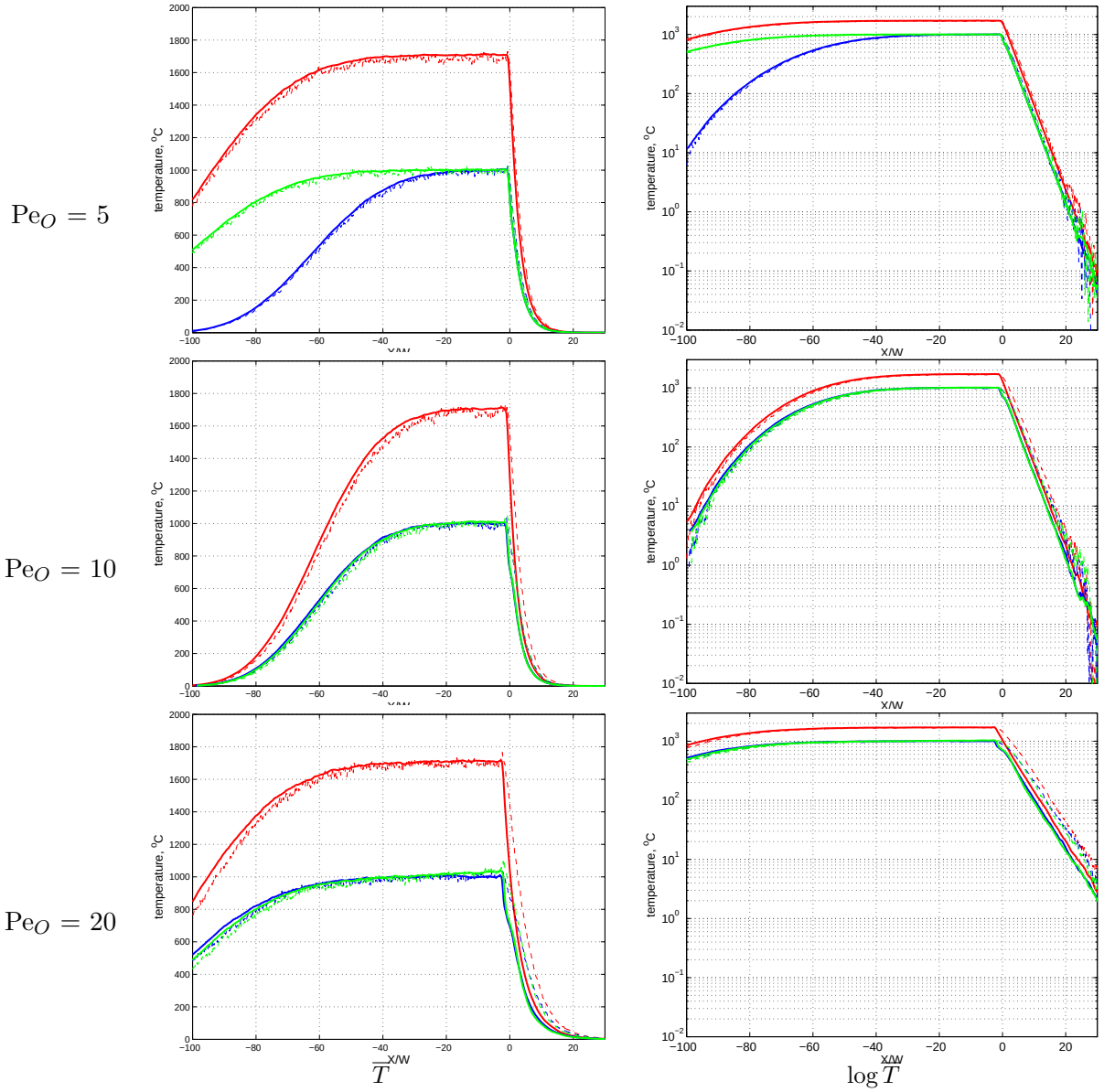


Figure 5.3. Profils de température $\overline{T_s}$ (———) et $\overline{T_g}$ (– – –), pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$, 10 et 20. Les couleurs correspondent à {O} (rouge), {OC} (bleu) et {OCP} (vert). Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front.

L'existence d'un régime établi fait qu'il est licite de considérer les champs observés dans un repère lié à la position X_F du front et de prendre des moyennes sur une période assez longue. Ceci a l'avantage de réduire notablement le niveau de bruit. A l'exception de la figure 5.17, toutes les figures qui suivent dans cette section ont été obtenues de cette façon. La période de prise de moyenne peut varier selon les cas. Elle est de l'ordre de $6W$ pour les profils moyens présentés ci-après, et de $5W/8$ pour les cartes 2d des champs de température et de concentration présentées plus loin. La zone de réaction a bien entendu

une certaine étendue, et la définition de X_F est un peu arbitraire. X_F est toujours défini ici comme l'abcisse où 50% du carbone fixe a été consommé par la réaction d'oxydation.

La figure 5.3 présente les profils de températures obtenus de cette façon, pour les cas {O} , {OC} et {OCP} , en échelles arithmétiques et logarithmiques. Elle confirme bien sûr les constatations faites dans la figure 5.2, et elle confirme également que des profils identiques sont obtenus dans les cas {OC} et {OCP} , c'est-à-dire avec ou sans prise en compte de la pyrolyse du kérogène, puisque celle-ci est athermique. La différence d'aspect des profils dans le cas Pe_O=5 (en haut à gauche dans la figure 5.3) vient du fait que les températures ont été moyennées sur des plages de valeurs de X_F différentes (plus tardive dans le cas {OC}). Mais les profils sont effectivement identiques dans la zone établie.

Les tracés logarithmiques démontrent que la décroissance exponentielle à l'aval du front est identique dans les trois cas {O} , {OC} et {OCP} , ce qui est naturel puisque Λ dans (2.23) ne dépend que de la stoechiometrie de la réaction d'oxydation, de la vitese du front et de Δ. En revanche, la raideur de la décroissance dépend du débit (diminue quand Pe_O augmente), puisque U_F et $\widehat{D}$ (qui inclut une composante dispersive dans l'écoulement) dépendent tous deux du débit. On note aussi une pente légèrement différente pour $\overline{T_S}$ et $\overline{T_g}$, quand Pe_O est grand. Nous reviendrons un peu plus loin (page 90) sur l'analyse de cette décroissance, en considérant conjointement les données pour Pe_O et Δ variables.

Considérons maintenant les profils de concentration des différentes espèces, qui sont donnés dans la figure 5.4. La colone de gauche concerne le cas {O} . Il apparaît clairement que l'augmentation du débit provoque un allongement de la zone de réaction. La décroissance de $[O_2]$ et [C] s'effectue sur une plage dont la longueur est de l'ordre $2W$, $4W$ et $8W$, pour Pe_O = 5, 10 et 20, respectivement. L'augmentation de la concentration $[CO_2]$ suit bien sûr la même tendance. On note toutefois la présence de $[CO_2]$ en amont de la région où [C] commence à diminuer. Ceci est dû à une rétrodiffusion de CO_2 dans l'écoulement, et est surtout notable quand Pe_O est le plus faible.

La colonne de droite correspond à {OCP} . Elle comporte les mêmes courbes que pour {O} , et aussi celles pour le kérogène [K] et pour les carbonates $[CaCO_3]$. Les courbes pour $[O_2]$, [C] et $[CO_2]$ sont quasiment identiques à celles pour {O} , à deux exceptions près. D'une part, le carbone fixe n'apparaît que lorsque le cracking du kérogène est effectué, ce qui se produit à une distance de $4W$ à $6W$ en aval de X_F. D'autre part, on note qu'une petite partie de l'oxygène s'échappe pour les débits les plus importants, de l'ordre de 1.5% pour Pe_O=10 et de 3% pour Pe_O=20.

Ceci résulte de l'allongement de la zone de réaction oxydante, qui fait que la décroissance de $[O_2]$ s'effectue sur une plus grande distance. Il peut alors se produire que de l'oxygène atteigne la région ou le kérogène n'est pas encore converti en C + V. Le modèle ne prévoit pas la combustion directe du kérogène ni celle des volatils dégagés par sa pyrolyse et cet oxygène peut donc s'échapper du système. Ceci n'est bien sûr pas réaliste et on peut supposer qu'en réalité une flamme apparaîtrait quand O_2 rencontre les produits de

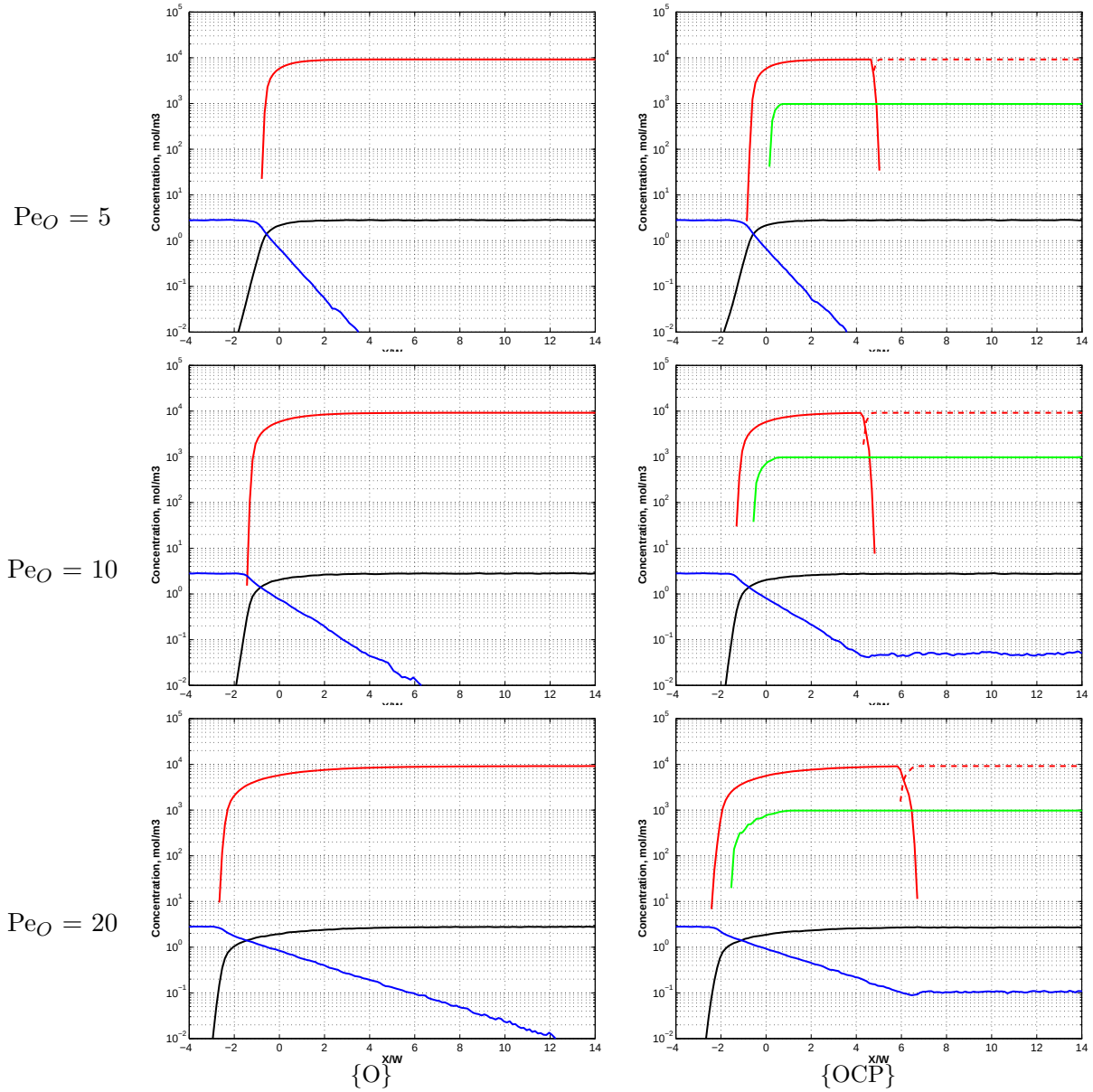


Figure 5.4. Profils de concentrations en mol/m^3 de [0_2] (bleu), [CO_2] (noir), [C] (rouge), [K] (rouge brisé) et [$CaCO_3$] (vert, kg/m^3), pour {O} et {OCP} . $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$, 10 et 20.

dévolatilisation. Toutefois, ce phénomène serait probablement automodérateur, puisque l'énergie dégagée par cette flamme aurait tendance à décaler vers l'aval la position du front de pyrolyse et donc a réduire la possibilité de leur rencontre.[3]

Il faut également considérer que la possibilité d'une réaction chimique dépend de la rencontre des réactants mais également de conditions thermiques. On reprend dans la figure 5.5 les profils de kérogène et de carbone, ainsi que ceux de la température du

[3] Il faut aussi noter que Pe$_O$=20 excède largement la plage de débits effectivements utilisée dans les expériences, et provoque même une fluidisation du lit de grains dans le dispositif de Ahd *et al* (2000).

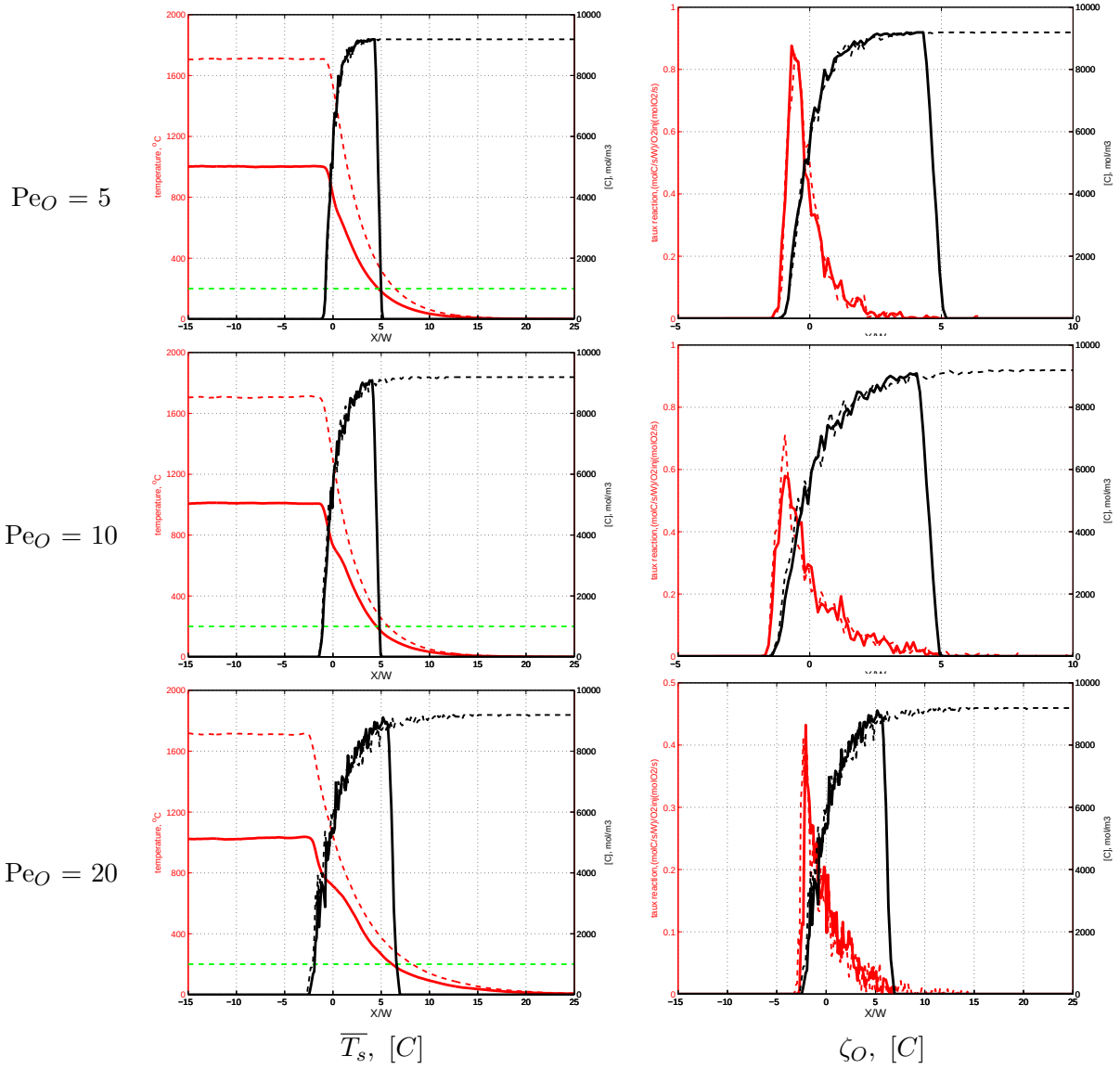


Figure 5.5. Colonne de gauche : profils de température $\overline{T_S}$ (rouge) et de concentration [C] en carbone (noir, mol/m^3). La ligne verte indique la température seuil pour la pyrolyse. Colonne de droite : taux ζ_O de la réaction d'oxydation (rouge) et concentration [C] (noir). Les lignes brisées correspondent à {O} et les traits continus à {OCP} . $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$, 10 et 20.

solide, pour {O} et {OCP} . Il est visible qu'à la position du front de pyrolyse, la température n'atteint la valeur seuil pour la réaction d'oxydation (ce n'est pas le cas pour {O} , car la calcination étant également ignorée, le dégagement thermique net est plus important). Ceci est du reste naturel, dans le cadre de notre modèle chimique extrêmement simplifié. Au front de pyrolyse, la température est $T_{r,p} = 200^{\circ}$C. Elle est donc trop faible ($< T_{r,O} = 300^{\circ}$) pour permettre à de l'oxygène qui y parviendrait d'oxyder le carbone fixe.

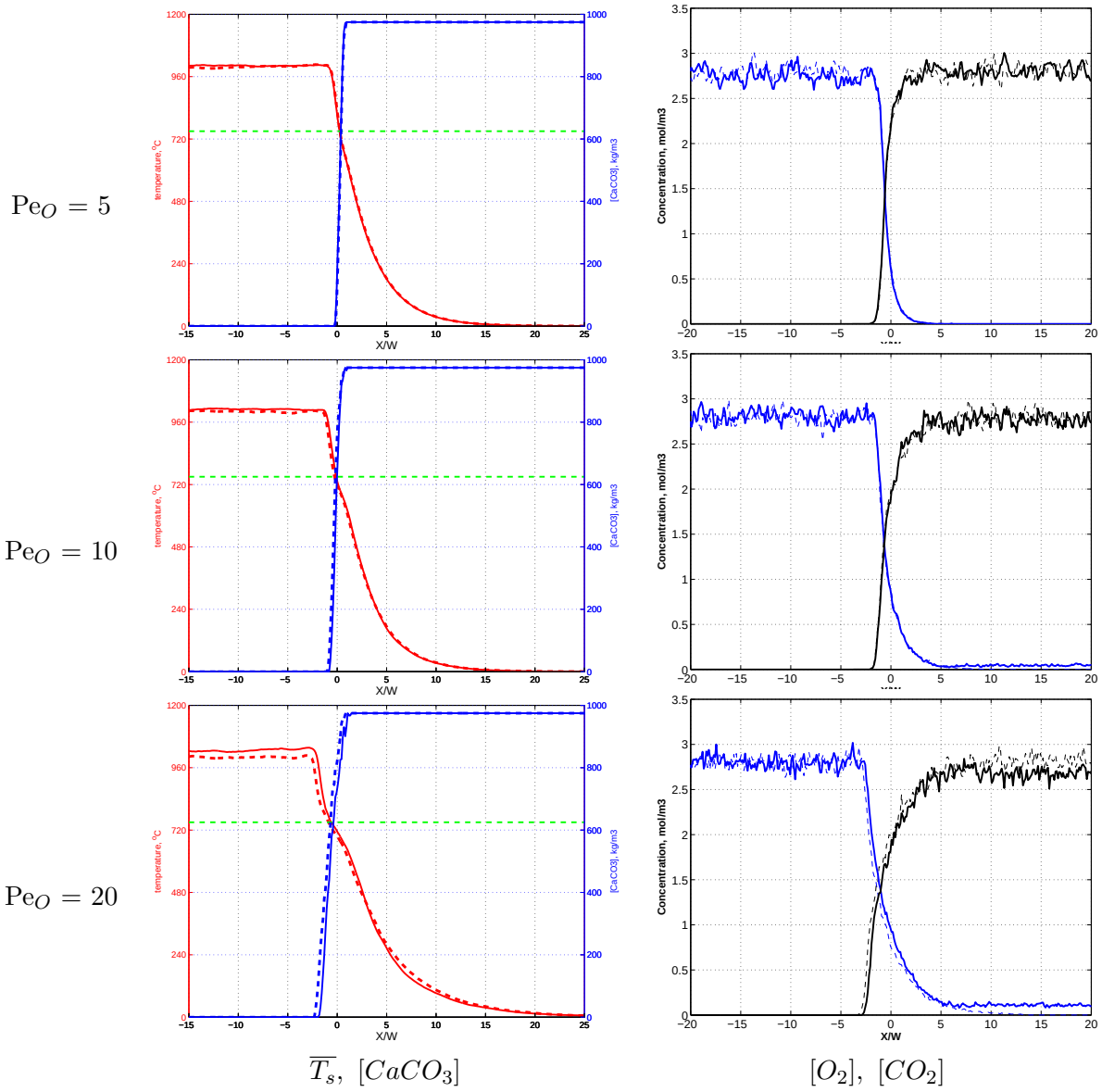


Figure 5.6. Colonne de gauche : profils de température $\overline{T_S}$ (rouge) et de concentration $[CaCO_3]$ en carbonate (bleu, kg/m^3). La ligne verte indique la température seuil pour la calcination. Colonne de droite : concentrations $[O_2]$ (bleu) et $[CO_2]$ (noir), en mol/m^3. Les lignes brisées correspondent à {OC} et les traits continus à {OCP} . $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$, 10 et 20.

Finalement, la figure 5.6 permet de mieux visualiser la position du front de décarbonatation, qui est très proche du front d'oxydation. Dans notre modèle, la calcination a une forte influence sur le bilan thermique et un léger accident est d'ailleurs visible dans les profils de température (pour Pe$_O$ = 10 et 20) quand celle-ci se produit, à $T = T_{r,p}$=750°C, pratiquement à $x = X_F$. Ele n'a en revanche pas d'influence directe sur les profils de concentrations des autres espèces chimiques, dans la mesure où les concentrations $[CO_2]$

que nous traçons ne concernent que le produit de l'oxydation de C, CO_2 étant ici considéré comme une espèce passive. Il conviendrait d'être plus prudent dans le cadre du modèle oxydant à 4 réactions (Section 3.4.2), puisque le fort dégagement de CO_2 induit par la décarbonatation viendrait perturber la compétition entre les mécanismes du schéma d'oxydation du carbone.

On peut aussi constater directement dans la figure 5.6, où sont présentées des données pour les cas {OC} et {OCP} , que la pyrolyse n'a que peu d'influence. On note seulement à nouveau une faible quantité d'oxygène qui s'échappe quand Pe_O est grand, un léger déficit de $[CO_2]$ correspondant, et une température de plateau un peu plus forte pour {OC} à Pe_O=20, puisque $\delta[O_2]$ étant plus faible, Δ et donc T_p sont légèrement plus grands.

Le reste de cette section est consacré à une galerie de visualisation des champs de températures et de concentrations dans les différents cas pour Δ=0.38 et différents Pe_O. Il convient en effet de se souvenir que les profils moyens par phase présentés dans les figures précédentes ne reflètent pas nécessairement la réalité des variables en un point donné, puisque de forts gradients peuvent exister à l'échelle des pores à l'interieur même de chaque matériau.

Ceci est lié à l'existence ou non d'un état d'équilibre thermodynamique à l'échelle des pores, et conditionne la pertinence de variables d'états (température, concentrations) moyennes locales. Dans la phase gazeuse, c'est le nombre de Péclet Pe_O qui détermine l'existence de cet équilibre.[4] Il compare les temps caractéristiques de diffusion et de convection dans le gaz, et indique donc si les champs ont le temps de s'uniformiser localement avant que la convection entraîne le fluide dans une région où les conditions aux limites (*i.e.*, à l'interface gaz/solide) sont différentes.

Dans le solide, seul le problème thermique est à considérer et Debenest *et al* (2005b) ont montré que le paramètre déterminant est le nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,s}$, qui compare les temps caractéristiques $\mathcal{L}^2/D_{T,s}$ de diffusion thermique dans le solide et $\mathcal{L}/U_F$ de progression du front. Il indique donc si la température a le temps de s'uniformiser dans un grain solide, pendant le temps typique que met le front pour le franchir. Dans le cas du milieu stratifié, en prenant $\mathcal{L} = W$,

$$Pe_{F,s} = \frac{W\ U_F}{D_{T,s}} \tag{5.11a}$$

En utilisant la définition (2.4) de Pe_O, la relation (5.4) entre la vitesse du front et celle du gaz, et la définition (5.5) de Δ, on peut écrire (5.11a) sous la forme

$$Pe_{F,s} = \frac{\epsilon\ C_g\ D_O}{(1-\epsilon)\ C_S\ D_{T,s}}\ \frac{Pe_O}{\Delta} \tag{5.11b}$$

qui regroupe dans le premier facteur les propriétés thermophysiques des phases solide et gaz, tandis que le second est exprimé en fonction des deux autres nombres adimensionnels que nous utilisons pour quantifier le régime de l'écoulement et les consommations de combustible et d'oxydant. Dans le cas présent, ceci donne

$$Pe_{F,s} = 0.0541\ \frac{Pe_O}{\Delta} \tag{5.11c}$$

Le premier jeu de figures (5.7, 5.8, 5.9) concerne le cas de Pe_O=5. Elles présentent les champs de températures dans zone assez étendue autour du front de réaction, puis dans une zone plus resserrée, et enfin les champs de concentrations $[O_2]$ et $[CO_2]$, normés par $[O_2]_{in}$. Les figures (5.10, 5.11, 5.12) et (5.13, 5.14, 5.15) donnent les mêmes résultats dans les cas de Pe_O = 10 et 20, respectivement.

[4] On pourrait définir des contreparties à Pe_O pour la chaleur et les autres espèces chimiques, mais ils sont tous quasiment équivalents puisque les coefficients de diffusion diffèrent très peu.

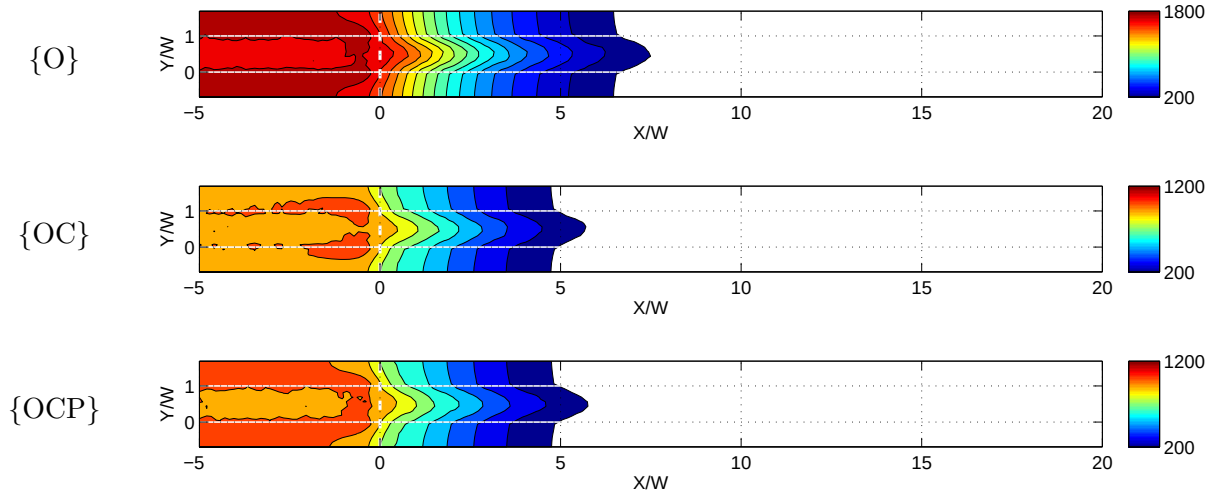


Figure 5.7. Champs de température dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

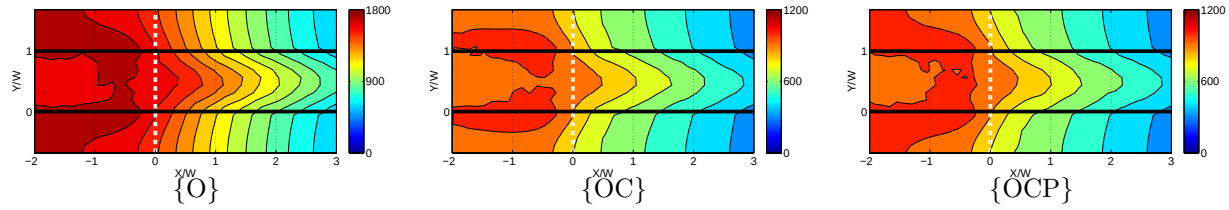


Figure 5.8. Agrandissements des parties centrales de la figure 5.7.

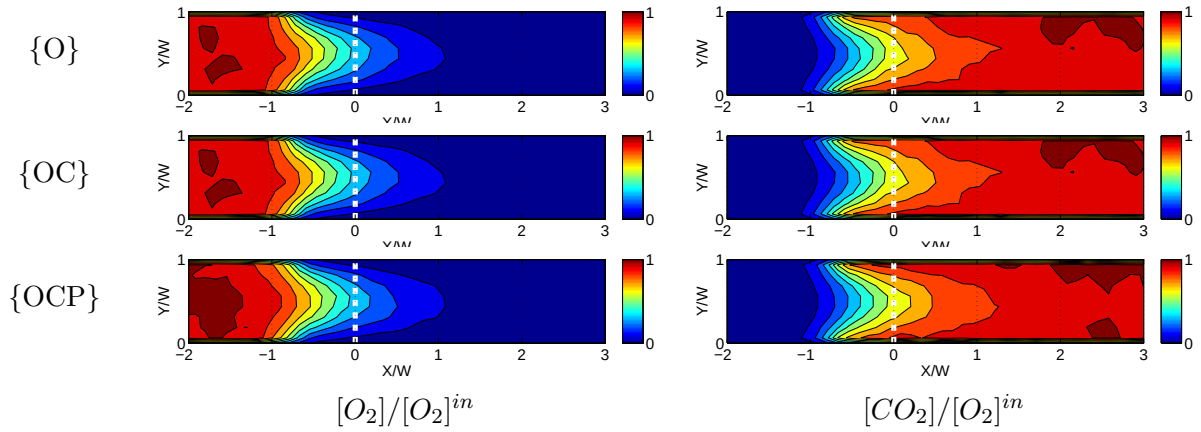


Figure 5.9. Champs de concentrations normées $[O_2]$ / $[O_2]^{in}$ et $[CO_2]$ / $[O_2]^{in}$ dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$.

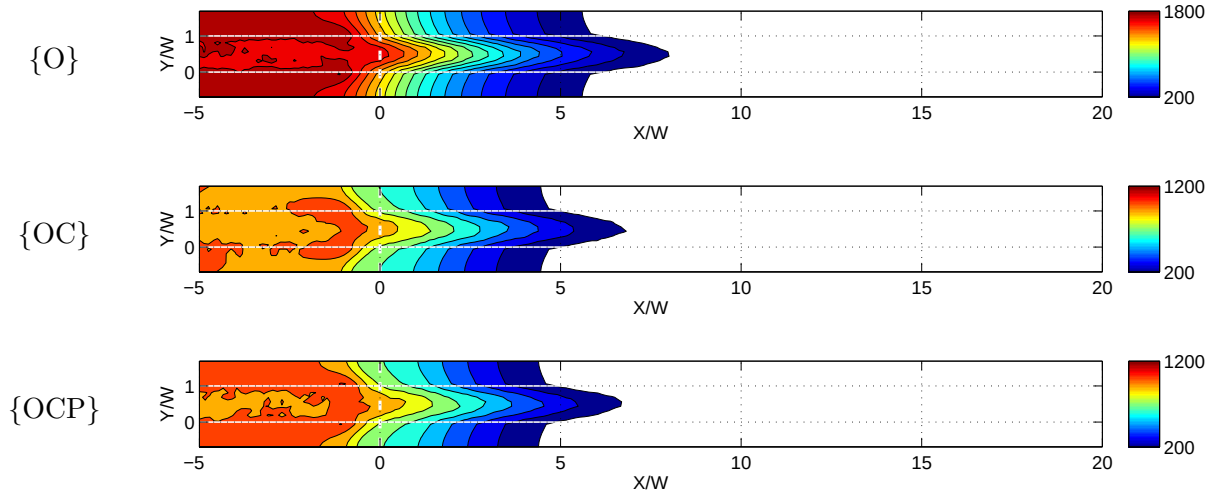


Figure 5.10. Champs de température dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 10$. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

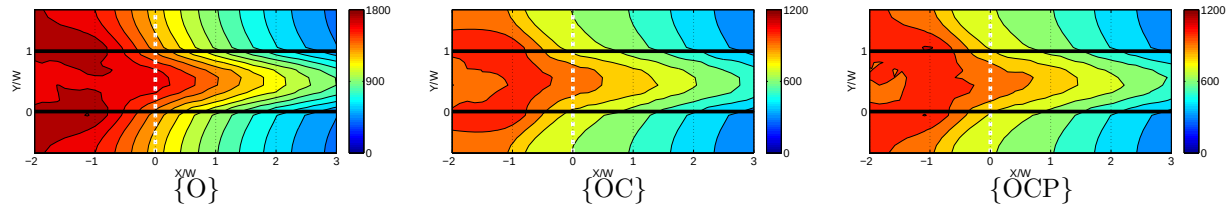


Figure 5.11. Agrandissements des parties centrales de la figure 5.10.

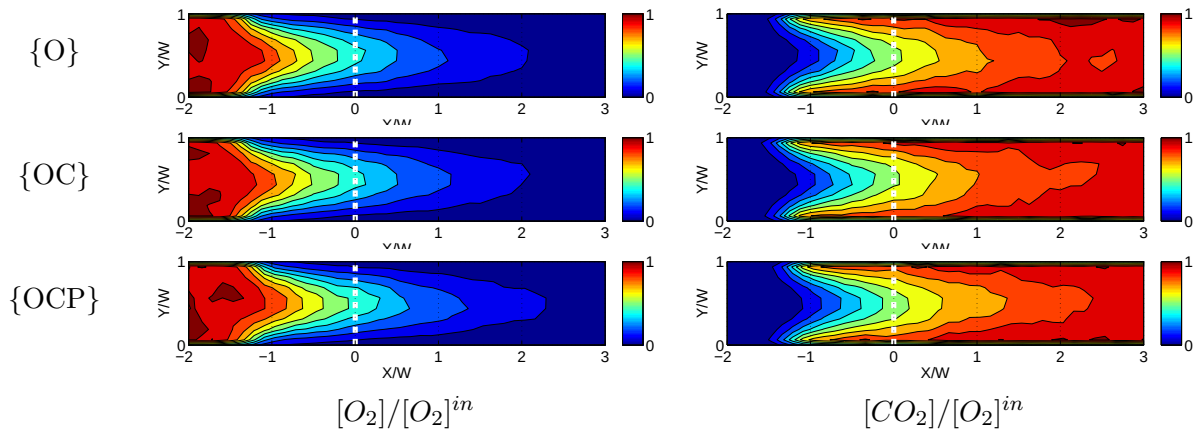


Figure 5.12. Champs de concentrations normées $[O_2]$ / $[O_2]^{in}$ et $[CO_2]$ / $[O_2]^{in}$ dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 10$.

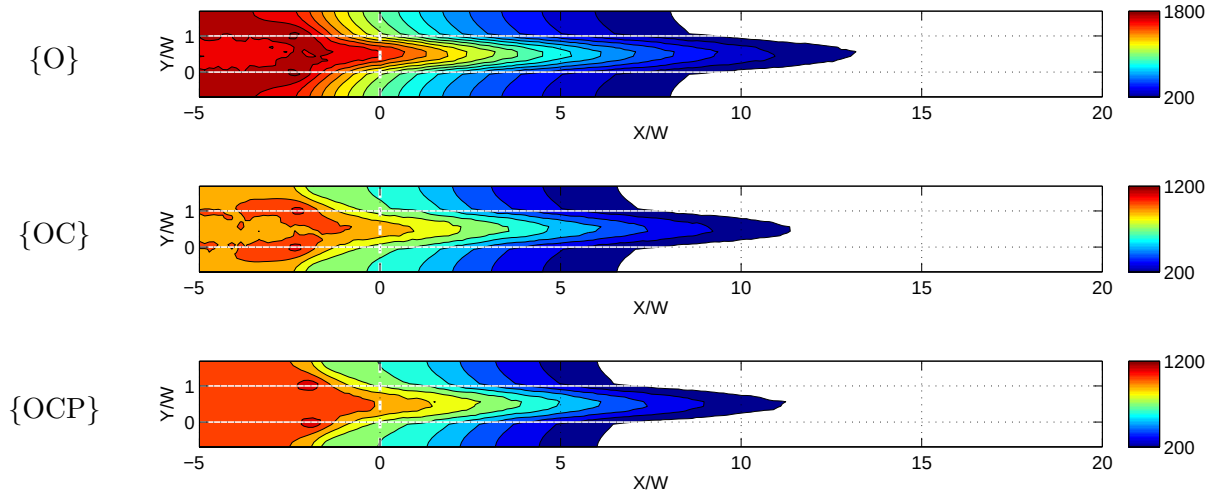


Figure 5.13. Champs de température dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 20$. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

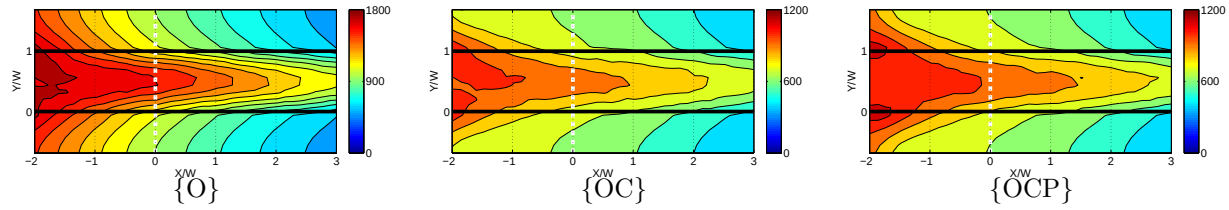


Figure 5.14. Agrandissements des parties centrales de la figure 5.13.

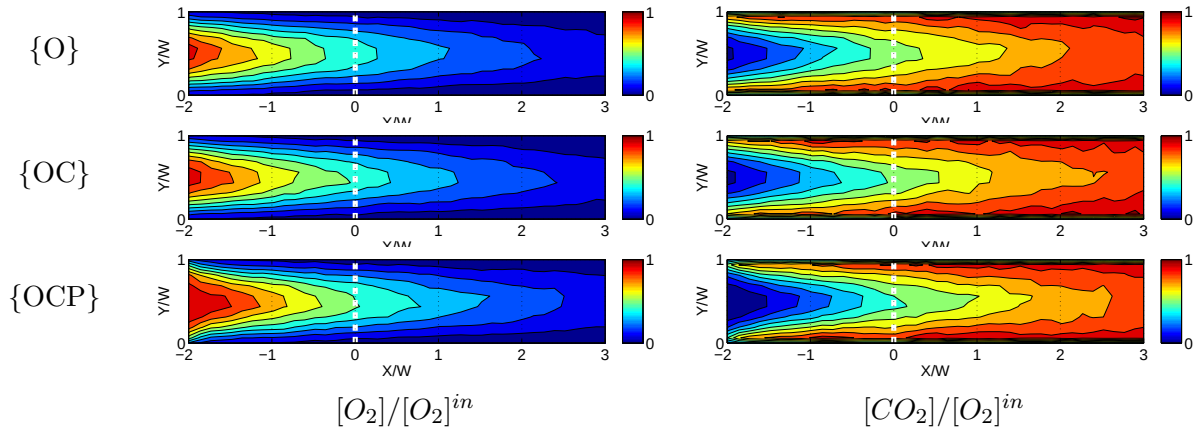


Figure 5.15. Champs de concentrations normées $[O_2]$ / $[O_2]^{in}$ et $[CO_2]$ / $[O_2]^{in}$ dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 20$.

Le premier et principal constat est que des résultats très similaires sont obtenus dans les trois cas {O} , {OC} et {OCP} . La seule différence notable est le niveau de température supérieur dans le cas {O} , puisque le dégagement net de chaleur n'est pas diminué par la calcination endothermique. En dehors de cela, pour une valeur donnée de Pe_O, les champs de températures sont de la même forme, et les champs de concentrations sont quasiment identiques.

En revanche, on observe en comparant les données pour les différents Pe_O les effets attendus de l'amplitude du débit de gaz. La zone de réaction, et donc la tâche thermique dans le canal et les zones de variation de $[\mathrm{O}_2]$ et de $[\mathrm{CO}_2]$ s'allongent approximativement proportionnellement à Pe_O, comme on pouvait déjà le voir dans les profils longitudinaux des valeurs moyennes. Ceci résulte du fait que l'oxygène est entraîné plus loin dans le canal avant d'avoir le temps de diffuser vers les parois réactives. Puisque chaque O_2 produit un CO_2, les champs $[\mathrm{O}_2]$ et $[\mathrm{CO}_2]$ sont approximativement complémentaires.

C'est le même mécanisme qui induit les forts gradients de concentrations dans le canal. La valeur moyenne transversale $\overline{[O_2]}$ n'est donc pas représentative de la concentration qui existe au lieu de la réaction. Toutefois, celà n'est pas une surprise, puisque le modèle chimique est basé sur l'hypothèse d'une limitation du taux de réaction par les apports diffusifs, qui se traduit par la condition $[\mathrm{O}_2]$=0 aux parois dans l'équation (3.44a).

Les gradients thermiques transversaux dans le solide sont toujours modérés. $Pe_{F,s}$ varie de 0.7 à 1.4 et 2.8, quand Pe_O = 5, 10 et 20, respectivement. Dans tous les cas, les variations de T_S en $x = X_F$ sont de l'ordre de 100°C (plus chaud en surface, où l'oxydation produit la chaleur, qu'au coeur du solide, qui est chauffé par conduction avec un certain délai).

Toutefois, si l'on considère l'isotherme T_S=750°C, qui correspond à la température seuil $T_{r,c}$ pour la calcination, on observe des variations notables. D'abord, elle est assez proche de X_F pour {OC} et {OCP} , et assez loin en aval pour {O} , du fait de la différence de T_p, bien supérieure dans le dernier cas. D'autre part, pour {OC} et {OCP} , cette isotherme s'incline de plus en plus par rapport à la direction transverse, quand Pe_O augmente. Ceci est plus visible dans la figure 5.16, où sont donnés pour {OCP} les champs T, $[\mathrm{CaCO}_3]$ / $[\mathrm{CaCO}_3]^{in}$ et [K] / $[\mathrm{K}]^{in}$ pour les trois valeurs de Pe_O. Le front de décarbonatation, qui correspond à l'isotherme T_S=750°C, change significativement de forme (colonne du centre dans la figure), du fait d'un mécanisme qui est maintenant clair. Quand le front progresse plus vite (grand Pe_O) alors que le temps de diffusion de la chaleur vers le coeur du solide ne change pas, les isothermes deviennent de plus en plus inclinées.

Enfin, la dernière colonne de la figure 5.16 révèle la position du front de pyrolyse. Il se comporte de la même façon que le front de calcination, *i.e.*, l'isotherme $T = T_{r,p}$ = 200°C s'incline quand Pe_O augmente. Sa position est fortement décalée dans la direction avale. Noter que cette isotherme correspond à la limite inférieure (bleue) de la plage de T représentée dans les figures 5.9, 5.12 et 5.15, ce qui permet de mieux la situer dans une vue d'ensemble.

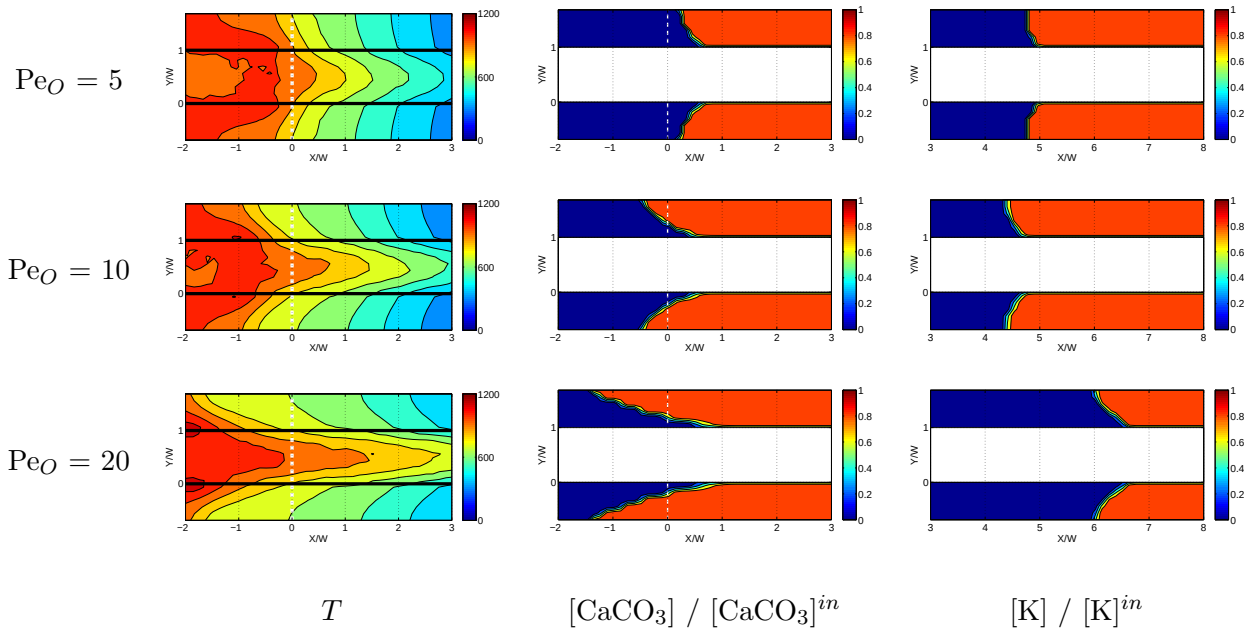


Figure 5.16. Champs de température T, de concentration en carbonate [CaCO$_3$] / [CaCO$_3$]^{in} et en kérogène [K] / [K]^{in} dans le cas {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et $Pe_O = 5$, 10 et 20. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

5.2.2 Influence de Δ

Dans cette seconde série de calculs, le nombre de Péclet a été maintenu constant, Pe$_O$ = 10, et c'est le paramètre Δ qu'on a fait varier, prenant les valeurs 0.2, 0.38, 0.60 et 1.5. Ces variations ont été imposées en modifiant le contenu en carbone fixe $[C]_{in}$. Les cas $\Delta = 0.20$ et $\Delta = 0.60$ correspondent donc à des schistes plus pauvres et plus riches, respectivement, que le cas de référence. Le dernier cas ($\Delta = 1.5$) est irréaliste pour des schistes et n'est considéré que pour illustration, pouvant éventuellement révéler des tendances. Il correspond à un contenu en carbone de 430 kg/m^3, ce qui est supérieur à la densité de la plupart des charbons de bois. Il existe donc des combustibles solides dans cette plage, mais avec des caractéristiques qui ne correspondent pas du tout aux hypothèses faites ici, où un squelette minéral inerte impose une forte capacité calorifique et maintient l'intégrité de la géométrie des grains brûlés.[5]

La présentation des résultats suit exactement celle adoptée dans la section précédente 5.2.1 concernant l'influence de Pe$_O$. On commence par considérer les profils les profils longitudinaux des valeurs moyennes, et en premier lieu les températures.

Des profils instantanés dans une série d'états successifs sont donnés dans la figure 5.17, pour les cas {O} et {OCP} . Ils font à nouveau apparaître un régime établi sans

[5] On peut cependant concevoir d'atteindre Δ=1.5 en combinant un schiste riche et une alimentation en air appauvri.

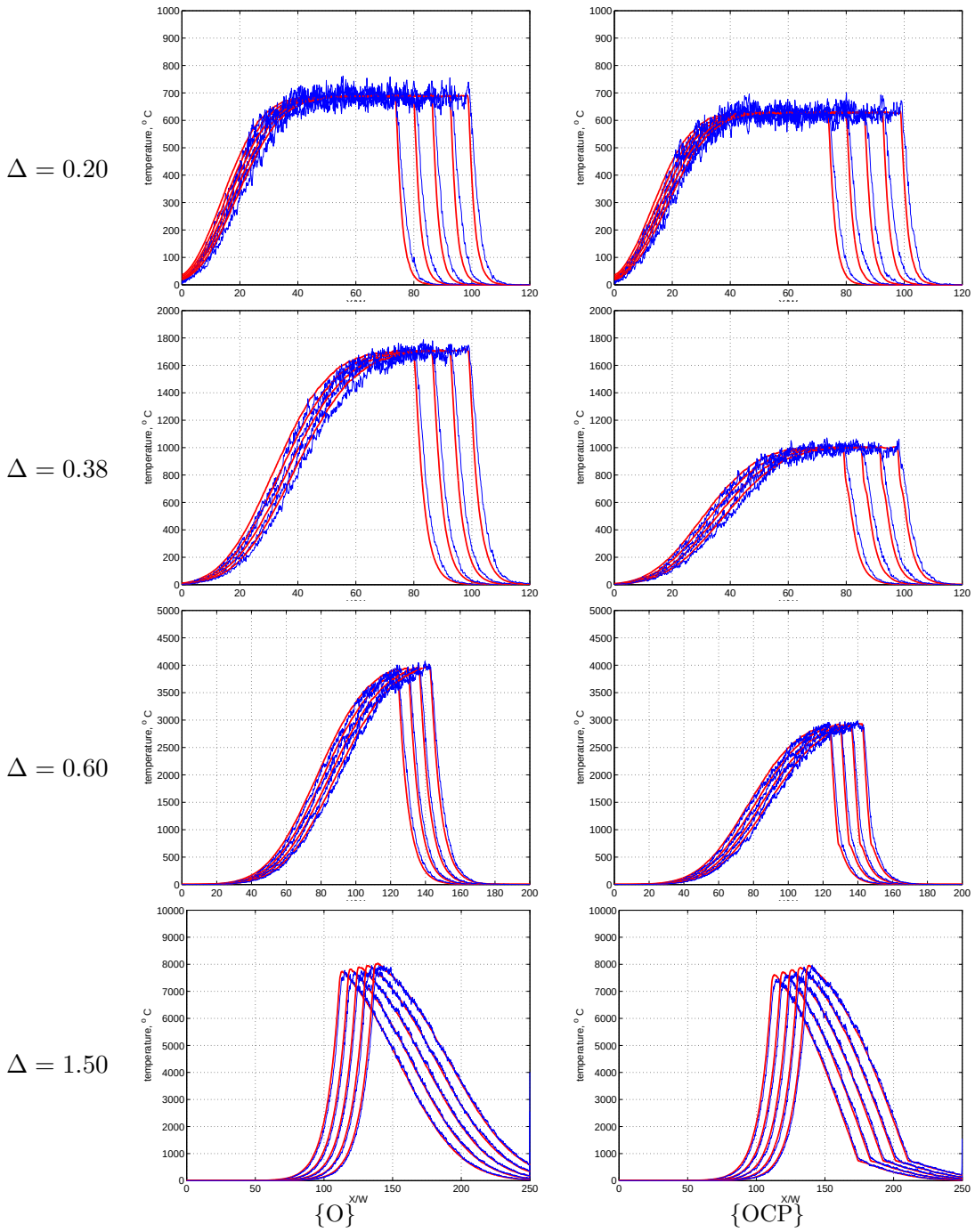


Figure 5.17. Profils longitudinaux de températures $\overline{T_s}$ (rouge) et $\overline{T_g}$ (bleu), pour {O} et {OCP} , en une série d'instants régulièrement espacés. $\mathrm{Pe}_0 = 10$ et $\Delta = 0.20,\ 0.38\,;\ 0.60$ et 1.50. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal.

ambiguité dans les deux cas $\Delta = 0.20$ et 0.38. L'établissement n'est pas tout à fait atteint dans le cas $\Delta = 0.60$, mais il s'en faut d'assez peu. Les températures de plateau attendues sont quasiment atteintes, surtout dans le cas {OCP} (voir tableau 5.1). En revanche, on est très loin de l'établissement dans le dernier cas Δ=1.5, le plateau attendu du côté aval pour {O} n'ayant même pas commencé à se développer.

Néanmoins, même dans le plus mauvais cas, les profils se déforment très lentement et il est naturel pour traiter les données dans les meilleures conditions de les ramener dans un repère lié au front et de les moyenner sur un certain intervalle de temps. La procédure utilisée dans la section précédente est dont appliquée également dans la suite.

Les profils de température sont repris dans la figure 5.18, dans le repère du front et pour les trois situations {O} , {OC} et {OCP} . On note de nouveau pour les trois cas avec $\Delta < 1$ une décroissance exponentielle de la température du côté aval du front, conformément à la prédiction (2.24). Comme on l'a déjà signalé dans la section précédente, la décroissance est identique pour {O} , {OC} et {OCP} , puisque Λ ne dépend en principe que des propriétés de transport et de Δ, et non de l'amplitude de la source nette de chaleur. On note cependant une décroissance plus rapide pour $\overline{T_S}$ que pour $\overline{T_g}$ dans le cas Δ=0.2.

Dans les cas {OC} et {OCP} , où la calcination est prise en compte, les profils de $\overline{T_s}$ présentent un petit accident (en échelle logarithmique) juste en aval du front, visible surtout dans le cas Δ=0.6, mais également perceptible quand Δ=0.38. Dans l'intervalle entre X_F et l'abscisse où la température atteint $T_{r,c} = 750^{\circ}$C, $\overline{T_s}$ décroit de façon quasiment linéaire. Ce n'est qu'ensuite que la décroissance exponentielle s'établit. Ceci n'est pas en contradiction avec la prédiction (2.24), qui, rappelons le, fait abstraction du détail des mécanismes dans la zone de réaction. Quand cette zone (qui englobe les fronts d'oxydation et de décarbonatation) devient étendue, la solution (2.24) ne s'applique que dans les régions extérieures, de part et d'autre.

Il est sans doute utile de considérer plus en détail ici les taux de décroissance exponentielle des profils de température à l'aval du front. C'est un peu en dehors des préoccupations premières de ce chapitre, puisque comme on vient de le voir il ne dépend pas de la prise en compte des réactions pyrolytiques, mais cela permet de mettre en lumière certaines des limitations d'une description macroscopique exagérément simplifiée.

Rappelons que dans le cadre du modèle décrit dans la Section 2.3.2, qui repose notamment sur l'hypothèse d'un équilibre thermique local et ne fait donc apparaître qu'un champ de température, on attend une décroissance au delà de X_F de la forme

$$T(x) = T_p \, \mathrm{e}^{-(x-X_F)/\Lambda} \,, \qquad \Lambda = \frac{\widehat{D}}{U_F \, |1-\Delta|} \tag{5.12}$$

En utilisant la relation (2.18) entre les vitesses du front et du gaz, la définition (2.4) de Pe_O (où l'ouverture W du canal remplace ici le diamètre Φ des grains) et la définition

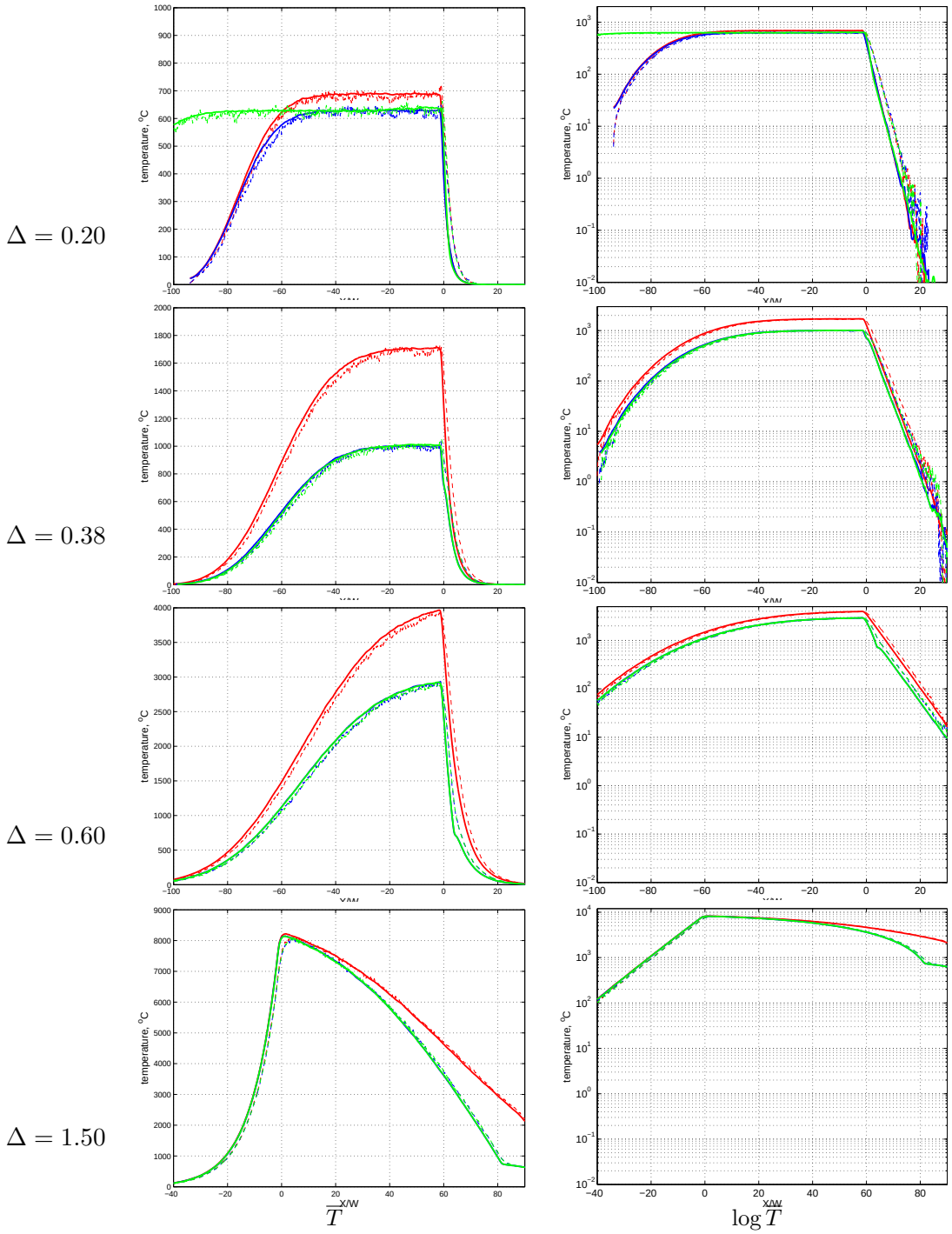


Figure 5.18. Profils de température $\overline{T_s}$ (——) et $\overline{T_g}$ (– – –), pour $\mathrm{Pe}_O = 10$ et $\Delta = 0.20$, 0.38, 0.60 et 1.50. Les couleurs correspondent à {O} (rouge), {OC} (bleu) et {OCP} (vert). Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front.

(2.23) de Δ, on peut exprimer Λ comme

$$\Lambda = \frac{\Delta}{|1-\Delta|\ Pe_O}\ \frac{\widehat{C}}{\epsilon C_g}\ \frac{\widehat{D}}{D_O}\ W \tag{5.13}$$

Outre les deux nombres adimensionnels Δ et Pe_O, il apparaît ici $\widehat{C} = \epsilon C_g + (1-\epsilon)C_s$ qui est connu, et la diffusivité thermique apparente globale $\widehat{D}$. Ce dernier terme soulève quelques difficultés.

Debenest (2003) en a donné une évaluation de la forme (son équation 5.61)

$$\widehat{D} = \frac{\epsilon\lambda_g + (1-\epsilon)\,\lambda_s}{\epsilon C_g + (1-\epsilon)\,C_s}\ +\ \frac{\epsilon C_g}{(1-\epsilon)\,C_s}\ \frac{Pe^2}{210}\ D_{Tg}\ +\ \frac{\epsilon C_g}{(1-\epsilon)\,C_s}\ Pe^2\ \frac{\epsilon C_g D_{Tg}}{\Gamma W^2}\ D_{Tg} \tag{5.14}$$

Le premier terme est purement conductif. Le second correspond à la dispersion de Taylor, et nous avons substitué le résultat classique de Wooding (1960) pour un canal plan au fit de Debenest (2003) pour les lits de grains qu'il considérait. Le troisième terme est dû aux échanges entre les phases solide et gazeuse, et fait intervenir un coefficient d'échange Γ ([J/m^{3}sK]). Pour notre milieu stratifié, $\Gamma/\epsilon C_g$ ([s^{-1}]) est de l'ordre de $\pi^2 D_{Tg}/W^2$ (Sallès *et al* , 1993c). Le nombre de Péclet thermique Pe est quasiment égal à Pe_O. Numériquement, ces trois contributions sont de l'ordre de

$$\widehat{D} = 0.304\ 10^{-6} + 6.7\ 10^{-11} Pe^2 + 1.4\ 10^{-9} Pe^2 \qquad \mathrm{m}^2/\mathrm{s} \tag{5.15}$$

Cette prédiction doit cependant être considérée avec une certaine circonspection. Le terme dispersif est évalué à partir d'un résultat pour un écoulement non réactif, et doit être corrigé quand des termes sources ou puits existent aux parois (Shapiro & Brenner, 1988). Son importance est toutefois assez modeste, n'atteignant pas 10% du terme conductif quand Pe_O=20. En revanche, le troisième terme est d'une beaucoup plus grande amplitude, mais son estimation est particulièrement sujette à caution. Plus précisément, l'établissement du régime gaussien que suppose la définition d'un coefficient effectif comme $\widehat{D}$ et l'écriture de (5.14) s'opère sur une très grande distance, notamment du fait de la très grande inertie thermique du solide, et il est probable que ce terme ne peut pas être pleinement mobilisé sur la plage de distance considérée, notamment quand la décroissance de $\overline{T}$ est rapide. [6] En outre, le calcul de Debenest (2003) aboutissant à (5.14) ne prend pas en compte d'éventuels déséquilibres thermiques à l'intérieur même de chacune des phases. Par conséquent, (5.14) et (5.15) ne peuvent révéler que des tendances.

Nous pouvons maintenant réexaminer les résultats des figures 5.3 et 5.18, desquelles sont tirées les valeurs de Λ données dans la table 5.2. De façon générale, Λ augmente avec Δ et diminue avec Pe_O, ce qui semble naturel au vu de (5.13). Dans certains cas, $\overline{T_s}$ et

[6] Notamment, la distance n'est pas suffisante pour oublier la condition initiale, c'est-à-dire que la forme du champ de température reste assez longtemps dépendante du lieu (gaz ou solide) où la chaleur de réaction est dégagée.

Pe_O	Δ	$\mathrm{Pe}_{F,s}$	$10^6\ \widehat{D}$ (5.15)	Λ/W (Numérique) (solide)	(gaz)	Λ/W (5.13, 5.15)
5	0.38	0.71	0.341	3.0		2.7
10	0.20	2.71	0.451	2.0	2.5	0.7
10	0.38	1.42	0.451	2.9	3.2	1.8
10	0.60	0.90	0.451	5.3		4.3
10	1.50	0.36	0.451	9.4		8.6
20	0.38	2.85	0.891	5.1	5.7	1.8

Table 5.2. Longueur Λ obtenue numériquement pour $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$, et prédiction de (5.15).

$\overline{T_g}$ présentent des taux de décroissance Λ_s et Λ_g différents. C'est particulièrement visible pour Δ=0.2, Pe_O=10 (fig. 5.18), et clairement corrélé avec la valeur de $\mathrm{Pe}_{F,s}$, ce qui est naturel puisque ce nombre indique si une homogénéisation transversale des températures peut ou non s'effectuer. On obtient $\Lambda_s = \Lambda_g$ dans tous les cas où $\mathrm{Pe}_{F,s} < 1$, et l'écart entre ces longueurs augmente (avec $\Lambda_s < \Lambda_g$) quand $\mathrm{Pe}_{F,s}$ augmente au delà de 1.

Les résultats numériques sont comparés dans la table 5.2 avec la prédiction de (5.13, 5.15). La qualité de la comparaison est clairement liée à la valeur de $\mathrm{Pe}_{F,s}$. Dans les deux cas (très différents en termes de Pe_O et Δ) où $\mathrm{Pe}_{F,s}$ est nettement inférieur à 1, l'accord est remarquable, avec des écarts inférieurs à 10%.[7] Il est aussi très satisfaisant quand $\mathrm{Pe}_{F,s}$=0.9, puisque la différence n'atteint pas 20%.

Dans les trois autres cas, où $\mathrm{Pe}_{F,s} > 1$, (5.13, 5.15) sous estiment fortement Λ, par un facteur de l'ordre de 2 ou 3. Ce désaccord n'est pas surprenant, dans la mesure où l'hypothèse d'homogénéité de la température dans chacune des phases sur laquelle repose le calcul de Debenest (2003) n'est pas satisfaite.

Tout ceci illustre que $\mathrm{Pe}_{F,s}$ est un paramètre déterminant pour la forme du profil moyen de température, que le statut d'équilibre ou de déséquilibre thermique local a une forte influence sur la phénoménologie macroscopique, et que même un calcul qui fait intervenir deux champs de températures (supposées uniformes dans chacune des phases) du type de celui de Debenest (2003) ne suffit pas à en rendre compte.

Les profils de concentration des différentes espèces sont donnés dans la figure 5.19, pour $\{\mathrm{O}\}$ et $\{\mathrm{OCP}\}$, ainsi que dans les figures 5.20 et 5.21, contreparties des figures 5.5 et 5.6. Rappelons que dans la figure 5.4, pour Δ constant et différents Pe_O, les résultats différaient entre eux essentiellement par la longueur de la zone de réaction oxydante. La situation est très différente quand le paramètre Δ varie à Pe_O constant. Dans la colonne de gauche, pour $\{\mathrm{O}\}$, des figures quasiment identiques sont obtenues pour toutes les valeurs de Δ (y compris, c'est à noter, pour $\Delta > 1$, quand la zone chaude est l'aval du

[7] Notons qu'on a inclus ici les résultats pour Δ=1.5. Bien que le régime établi n'ait pas été atteint, la décroissance exponentielle du côté amont du front est clairement visible dans la figure 5.18.

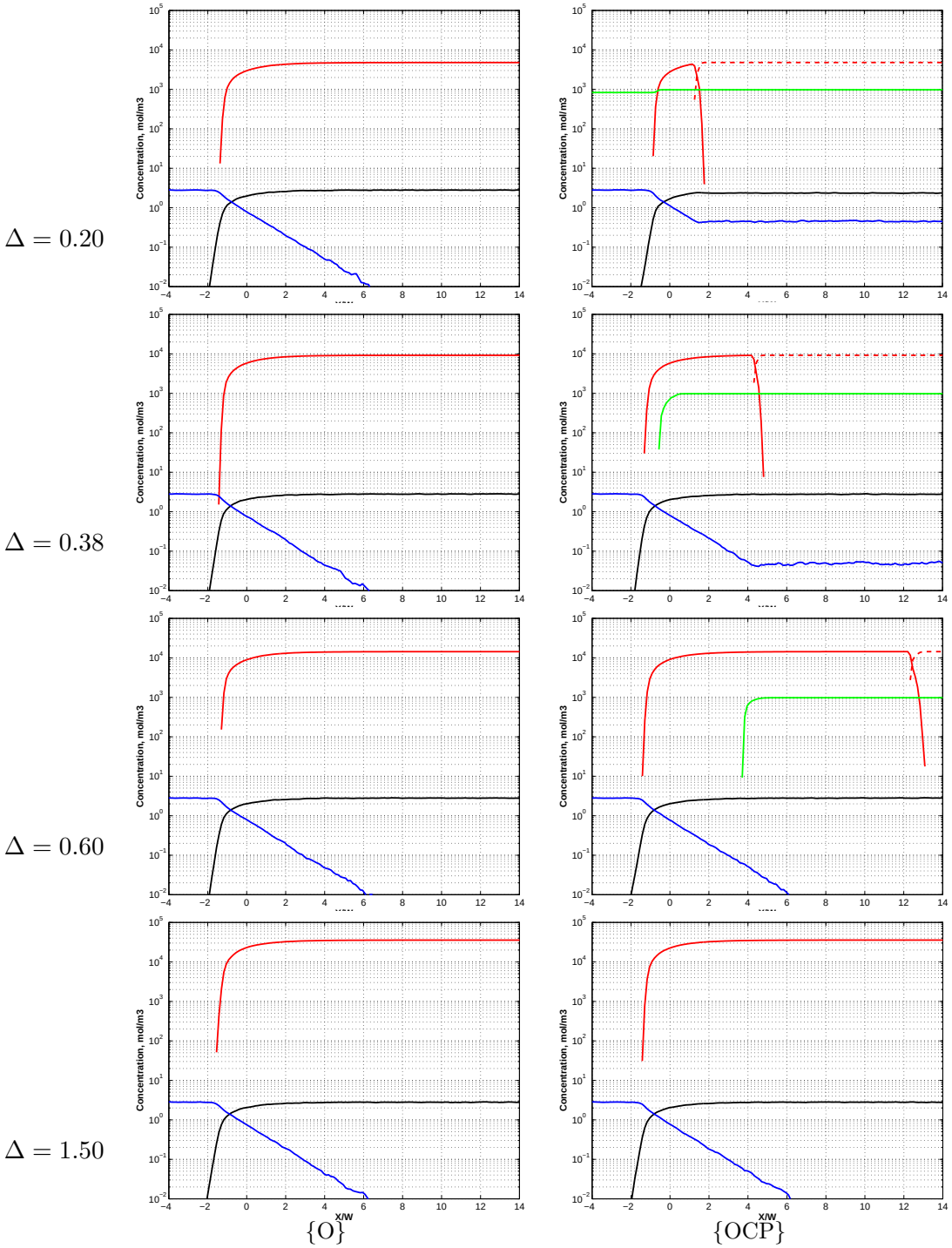


Figure 5.19. Profils de concentrations en mol/m^3 de [0_2] (bleu), [CO_2] (noir), [C] (rouge), [K] (rouge brisé) et [$CaCO_3$] (vert, kg/m^3), pour {O} et {OCP} . $Pe_O = 10$ et $\Delta = 0.20$, 0.38, 0.60 et 1.50.

front). C'est naturel, puisque la longueur de la zone de combustion dépend du rapport entre le temps caractéristique de migration par diffusion de O_2 de la veine fluide vers ses parois, et du temps caractéristique de la convection, ce rapport étant précisément le nombre de Péclet. Les profils de $[O_2]$, $[CO_2]$ et [C] donnés dans la colonne de droite pour {OCP} sont également identiques.

En revanche, les positions des fronts de pyrolyse du kérogène et de décarbonatation varient spectaculairement, alors qu'elles variaient peu dans les différents cas de la figure 5.4. Ceci résulte de deux effets induits par la variation de Δ, qui agissent dans le mêmee sens. En premier lieu, l'augmentation de Δ est provoquée en augmentant la teneur en combustible $[C]_{in}$, ce qui accroît le dégagement de chaleur par unité de volume et donc T_{ad}, et va dans le sens d'une élévation du niveau de température. D'autre part, comme on vient de le voir, l'augmentation de Δ augmente Λ, c'est à dire que la température décroît moins vite quand on s'éloigne de X_F vers l'aval. Ces deux effets se combinent pour repousser l'isotherme $T = T_{r,p}$ vers l'aval. La conversion du kérogène en carbone fixe s'opère donc plus loin en aval du front.

L'isotherme $T = T_{r,c}$ où s'opère la décarbonatation est aussi décalée dans la même direction, et ne se trouve plus comme auparavant au voisinage immédiat de X_F. C'est ce qui induit la région de décroissance linéaire de $\overline{T}$ observée dans la figure 5.18. Dans le cas de Δ=1.5, ces deux fronts sont même repoussés tellement loin qu'ils ne sont plus visibles sur la figure.

A l'inverse, la diminution de Δ à les effets opposés. Le front de pyrolyse se rapproche beaucoup de X_F, à tel point que pour Δ=0.2 une fraction notable (16%) de l'oxygène s'échappe sans avoir réagi, faute de carbone au delà d'une position $X_F + 2W$ (également visible dans la figure 5.21, ainsi que le déficit associé en CO_2). Ceci est dû en partie à la particularité peu réaliste déjà mentionnée du modèle chimique, qui ne prend pas en compte la possibilité d'une réaction entre O_2 et le kérogène ou les produits de dévolatilisation. Cependant, si le front de pyrolyse est si proche, c'est aussi parce que la température décroît très vite. Il n'y a pas épuisement de l'oxygène dans la région où du carbone est disponible, mais de toutes façon la zone où la température du solide est suffisante pour amorcer l'oxydation du carbone est encore plus courte, puisque $T_{r,O} > T_{r,p}$. L'oxygène résiduel ne pourrait donc éventuellement servir qu'à brûler les produits gazeux de pyrolyse, si la température $\overline{T_g}$ est suffisante (ceci sera vérifié plus loin, quand on examinera les champs locaux).

Quoiqu'il en soit, cela met clairement en lumière l'effet potentiellement très négatif d'une réduction de Δ, que l'on pourrait souhaiter pour diverses raisons, selon les applications (limitation du niveau de température, réduction de la formation de NO_x, ...) et qu'on provoque en pratique en mélangeant le schiste avec du sable inerte. Le raidissement du profil de température rapproche dangereusement la zone de cracking du kérogène de la zone d'oxydation du résidu charbonneux, et de ce fait, il devient beaucoup plus pro-

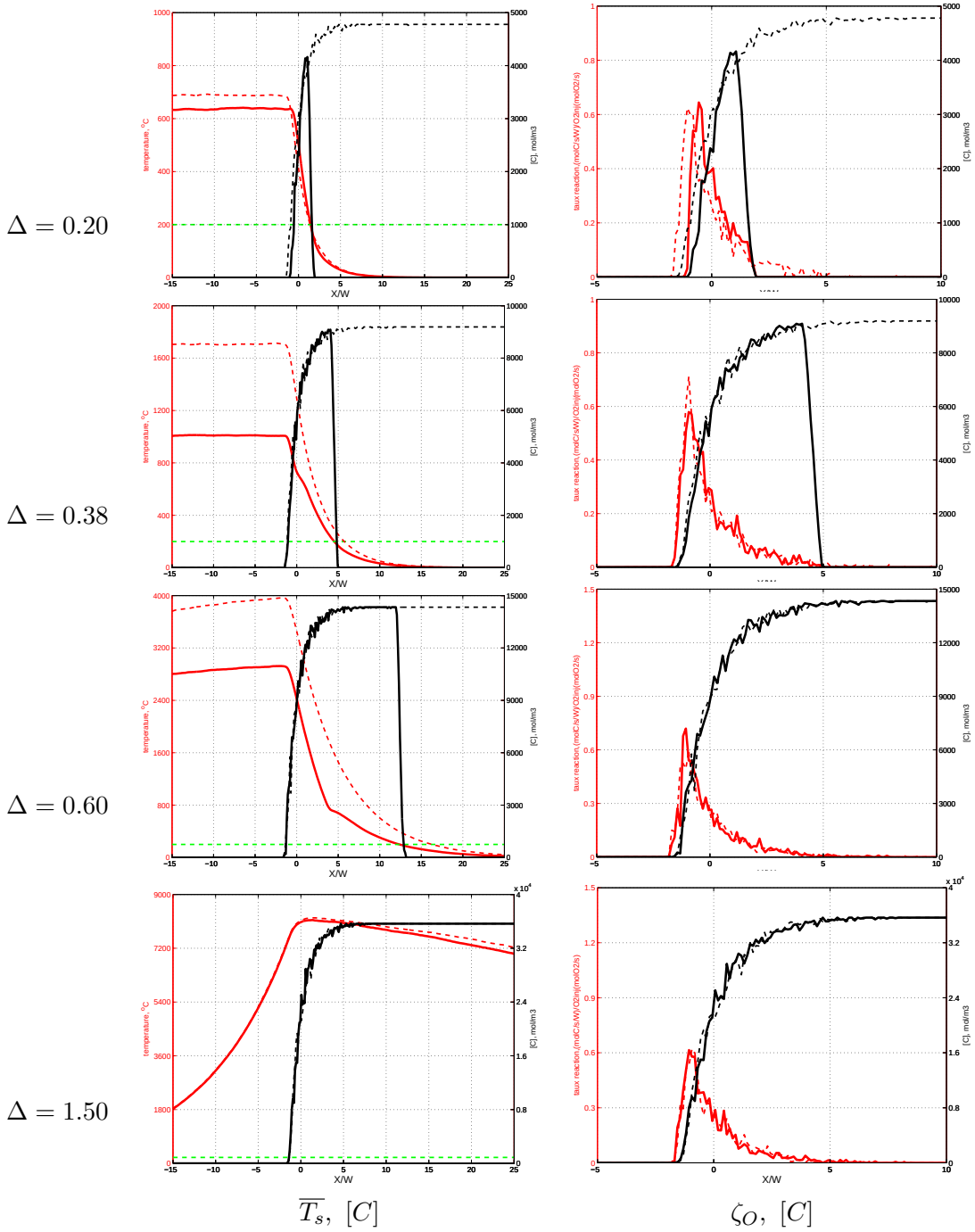


Figure 5.20. Colonne de gauche : profils de température $\overline{T_S}$ (rouge) et de concentration [C] en carbone (noir, mol/m^3). La ligne verte indique la température seuil pour la pyrolyse. Colonne de droite : taux ζ_O de la réaction d'oxydation (rouge) et concentration [C] (noir). Les lignes brisées correspondent à {O} et les traits continus à {OCP} . $\mathrm{Pe}_O = 10$ et $\Delta = 0.20$, 0.38, 0.60 et 1.50.

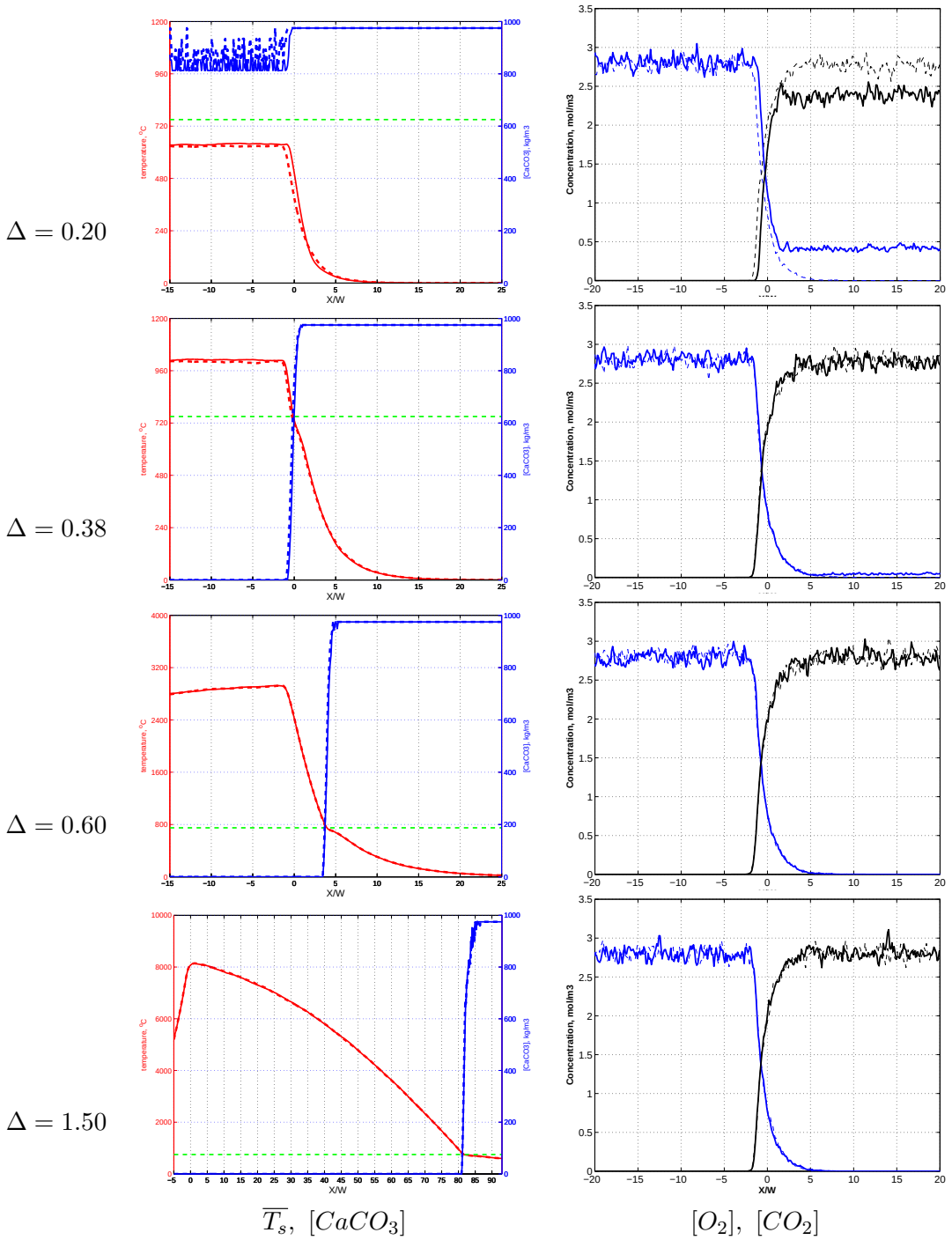


Figure 5.21. Colonne de gauche : profils de température $\overline{T_S}$ (rouge) et de concentration $[CaCO_3]$ en carbonate (bleu, kg/m^3). La ligne verte indique la température seuil pour la calcination. Colonne de droite : concentrations $[O_2]$ (bleu) et $[CO_2]$ (noir), en mol/m^3. Les lignes brisées correspondent à $\{O\}$ et les traits continus à $\{OCP\}$. $Pe_O = 10$ et $\Delta = 0.20$, 0.38, 0.60 et 1.50.

bable les volatils soient en partie brûlés sur place, alors qu'ils sont souvent un produit hautement valorisable.[8]

L'évasion d'une partie de l'oxygène modifie un peu les paramètres du processus, puisque $\delta[O_2]$ dans (5.4) et (5.5) est en réalité un peu inférieure à $[\mathrm{O}_2]_{in}$. La progression du front en est ralentie, et la valeur réelle de Δ est 0.238, au lieu de la valeur nominale 0.2 qui supposait une consommation totale des réactifs. La valeur attendue de T_p est aussi un peu modifiée, valant 730°C au lieu des 700°C donnés dans la table 5.1.

Cette valeur de T_p, calculée en supposant $\omega_{ca} = 0$ (et $\delta[O_2]$=0.84 $[\mathrm{O}]_{in}$) dans (5.9), est très proche de $T_{r,c}$=750°C, mais légèrement inférieure. Néanmoins, on observe dans les figures 5.19 et 5.21 qu'une partie ($\omega_{ca} \approx$15%) des carbonates sont calcinés. La situation semble paradoxale. On peut songer qu'avec un aussi faible écart (20°C) entre T_p et $T_{r,c}$, ceci peut résulter de bruit statistique. En effet, les températures présentées dans les figures ont été lissées, mais l'algorithme de simulation par marche aléatoire est tout à fait susceptible de donner lieu à des fluctuations instantanées de cet ordre de grandeur. Toutefois, la prise en compte de $\omega_{ca} = 0.15$ dans (5.9) fournit une valeur $T_p = 647$°C, en très bon accord avec les résultats numériques et suffisamment différente de $T_{r,c}$ pour éliminer l'explication par le bruit statistique.

L'explication est ailleurs, et réside dans le défaut d'équilibre thermique local. Le cas Δ=0.2, Pe_O=10 correspond à une forte valeur de $\mathrm{Pe}_{F,s} = 2.7$ (tables 5.1 et 5.2), et on a déjà vu que cela influe sur le comportement des températures moyennes $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$. On va voir en examinant maintenant les champs locaux que l'hétérogénéité locale des températures peut avoir une influence notable sur les taux globaux de réaction.[9]

Un ensemble de visualisations complètes des champs locaux est fourni dans les figures (5.22, 5.23, 5.24) pour Δ=0.2, (5.25, 5.26, 5.27) pour Δ=0.6 et (5.28, 5.29, 5.30) pour Δ=1.5. Pe_O=10 dans tous les cas. Rappelons que les résultats correspondants pour Δ=0.38 se trouvent dans les figures (5.10, 5.11, 5.12).

[8] C'est notamment le cas dans la combustion in-situ, où ces volatils sont le produit extractible. L'objectif de la combustion dans le réservoir est de provoquer le cracking d'hydrocarbures trop lourds pour être exploités par des méthodes conventionnelles, et de collecter les produits légers au puits de production.

[9] Le cas (Pe_O=20, Δ=0.38) donne lieu à une valeur similaire de $\mathrm{Pe}_{F,s} = 2.85$; toutefois, les températures sont suffisament élevées et supérieures à toutes les températures seuil de réaction pour que les fluctuations locales n'aient pas d'incidence sur les conversions, qui sont toujours totales.

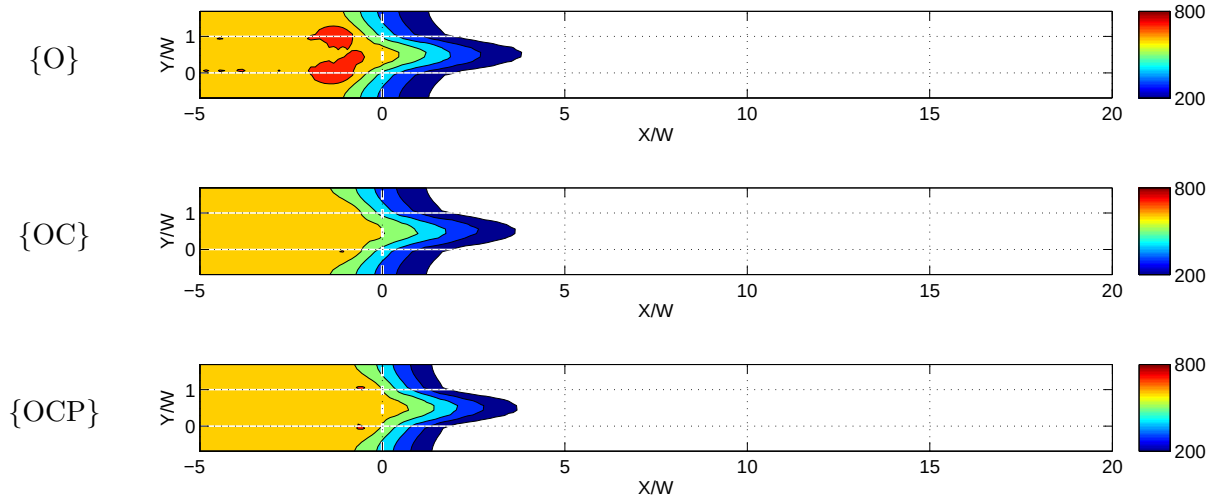


Figure 5.22. Champs de température dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.20$ et $Pe_O = 10$. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

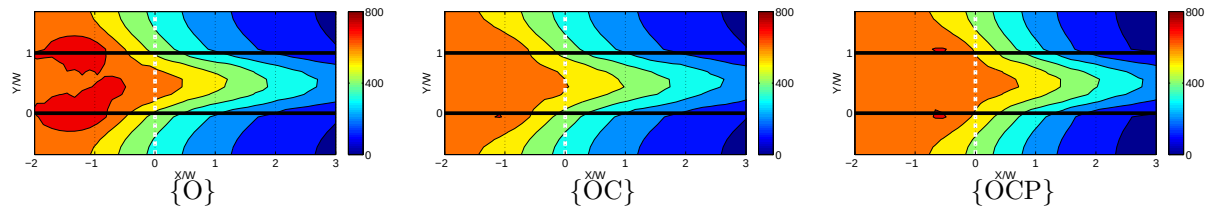


Figure 5.23. Agrandissements des parties centrales de la figure 5.22.

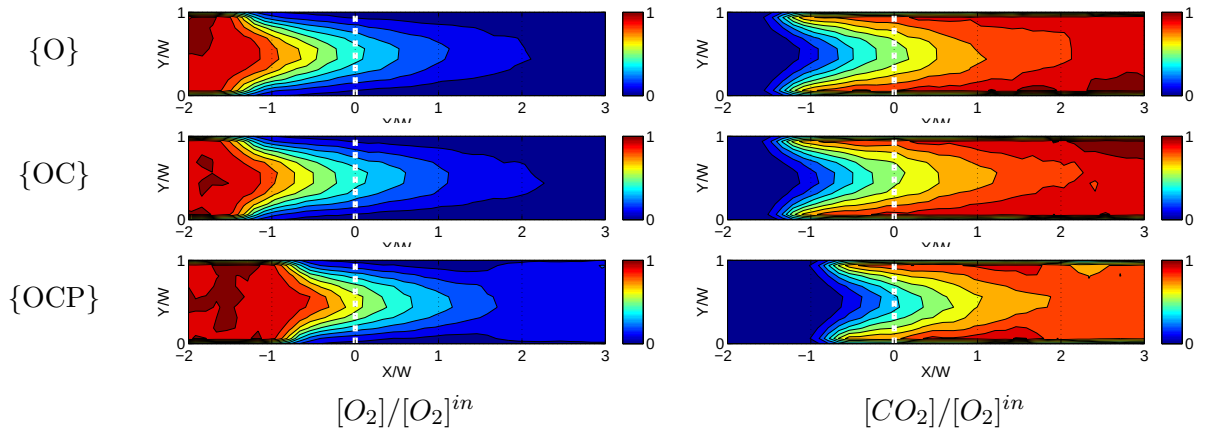


Figure 5.24. Champs de concentrations normées $[O_2]$ / $[O_2]^{in}$ et $[CO_2]$ / $[O_2]^{in}$ dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.20$ et $Pe_O = 10$.

Certaines des remarques formulées dans la section précédente pour les simulations à nombre de Péclet variable s'appliquent également ici. Concernant les concentrations $[O_2]$ et $[CO_2]$, des champs identiques sont obtenus dans tous les cas avec Pe_O=10 (figures 5.24, 5.12, 5.27, 5.30), pour {O} , {OC} et {OCP} et pour toutes les valeurs de Δ, à l'exception de ({OCP} , Pe_O=10, Δ=0.2), qui est discuté un peu plus loin.

Les visualisations des champs de température montrent bien le fort allongement de la zone chaude en aval du front quand Δ augmente. Ceci rappelle l'allongement observé quand Pe_O augmente à Δ constant, mais résulte d'un mécanisme différent. Dans le cas précédent, l'étalement de cette zone chaude résultait principalement de l'allongement de la zone de réaction d'oxydation. Cette dernière est ici constante, et l'élément déterminant est la variation du rapport des vitesses de propagation du front et du transport de la chaleur, qui se traduit par le dénominateur $|1 - \Delta|$ dans l'expression (5.12) de Λ. L'augmentation générale du niveau de température, puisque T_P augmente avec Δ, joue également alors que T_p était constante dans les simulations à Pe_O variable avec Δ constant.

L'homogénéisation locale des températures quand $Pe_{F,s}$ diminue, c'est à dire quand Δ augmente, est illustrée très clairement dans le cas extrême Δ=1.5 ($Pe_{F,s}$ = 0.36). Les figures (5.28, 5.29) montrent qu'une description macroscopique en terme d'une seule température $\overline{T}(x)$ semble alors tout à fait justifiée.

Le cas le plus intéressant (et aussi le plus réaliste dans des applications pratiques) est celui avec Δ=0.2. C'est celui avec la plus grande valeur de $Pe_{F,s} = 2.7$, et celui pour lequel {OCP} donnait lieu à l'évasion d'une partie de l'oxygène. Ce reliquat d'O_2 dans le gaz en sortie est visible dans la figure 5.24. Rappelons que ceci est dû au rapprochement de X_F des isothermes $T = T_{r,p} = 200^{\circ}$C (au delà de laquelle la conversion du kérogène en carbone oxydable n'est pas encore effectuée) et $T = T_{r,O} = 300^{\circ}$C (au delà de laquelle la réaction d'oxydation du carbone ne peut pas s'amorcer). Pour {OCP} , ces isothermes coupent les parois du canal environ en $X_F + 3W/2$ et $X_F + W$, respectivement (figure 5.23), tandis que l'écoulement entraîne O_2 au delà de cette distance, au coeur de la veine fluide (figure 5.24).

Il est à noter que pour {OCP} , à la position $X_F + 3W/2$ où s'effectue la pyrolyse du kérogène et donc où des volatils sont relachés dans l'écoulement, le gaz contient encore environ 20% de $[O_2]_{in}$ au milieu de la veine, et que la température y excède 400°C. Les conditions semblent donc réunies pour qu'une flamme apparaîsse, qui consommerait une partie des gaz de pyrolyse.

On observe aussi dans la figure 5.24 un décalage d'environ $W/2$ entre les zones de forte décroissance (resp. croissance) de $[O_2]$ (resp. $[CO_2]$) pour {O} et {OC} d'une part et {OCP} d'autre part. Ce décalage était déjà visible dans la figure 5.21, ainsi que dans la figure 5.20 pour le taux de la réaction d'oxydation.

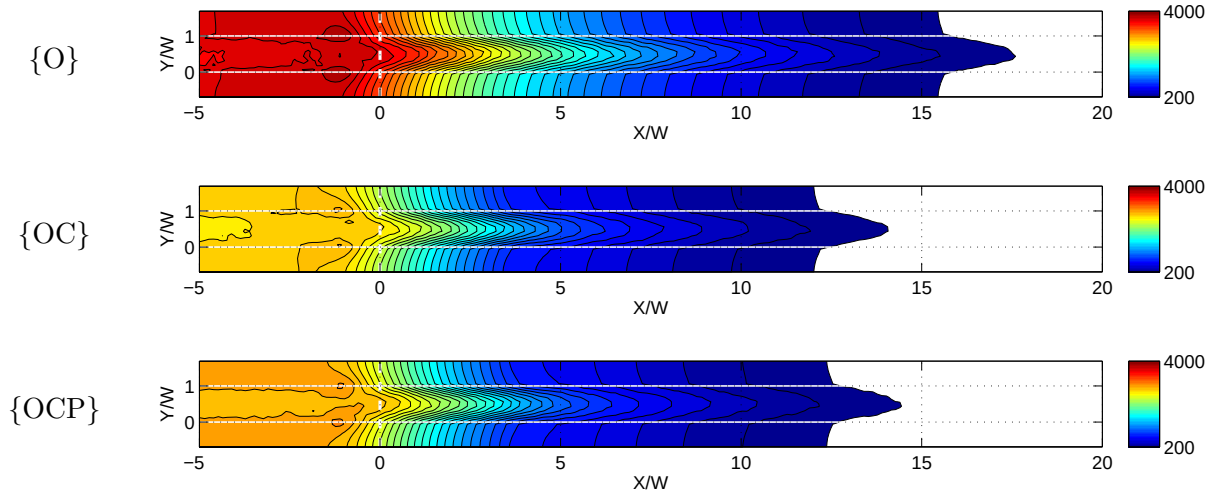


Figure 5.25. Champs de température dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.60$ et $Pe_O = 10$. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

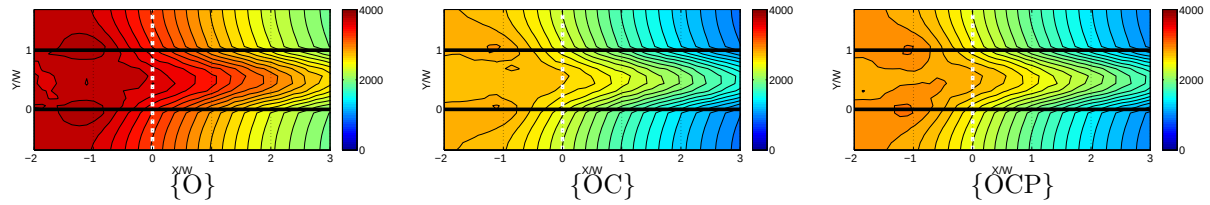


Figure 5.26. Agrandissements des parties centrales de la figure 5.25.

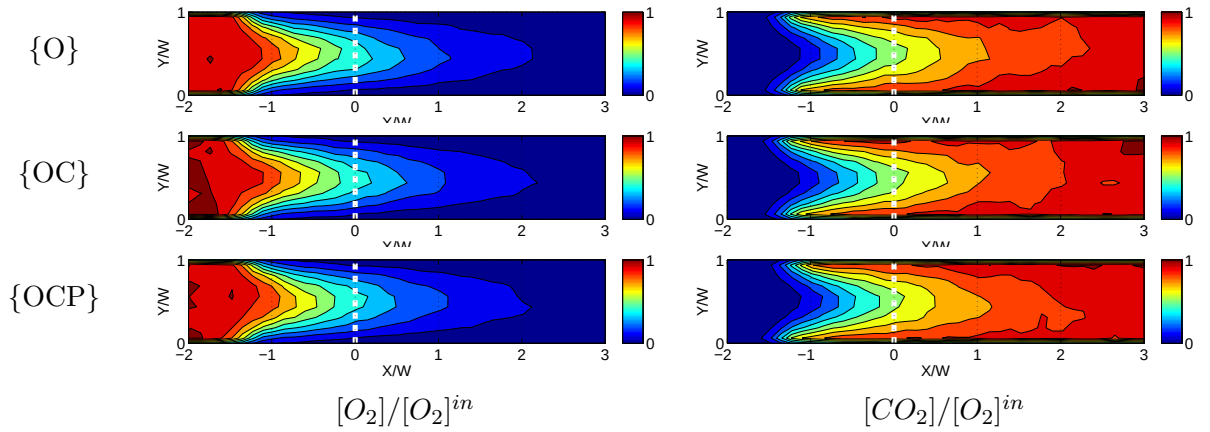


Figure 5.27. Champs de concentrations normées $[O_2]$ / $[O_2]^{in}$ et $[CO_2]$ / $[O_2]^{in}$ dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 0.60$ et $Pe_O = 10$.

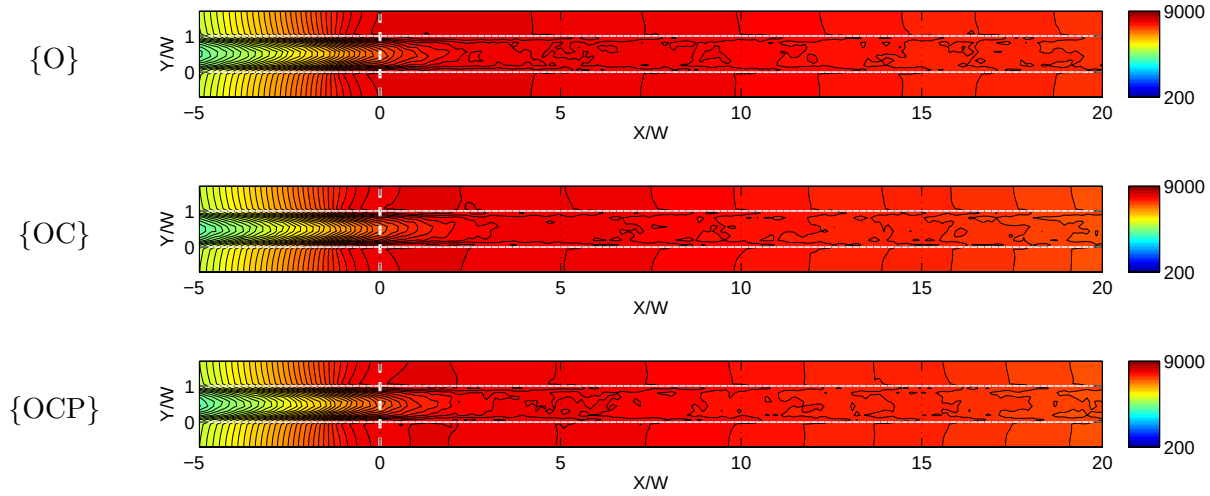


Figure 5.28. Champs de température dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 1.50$ et $Pe_O = 10$. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

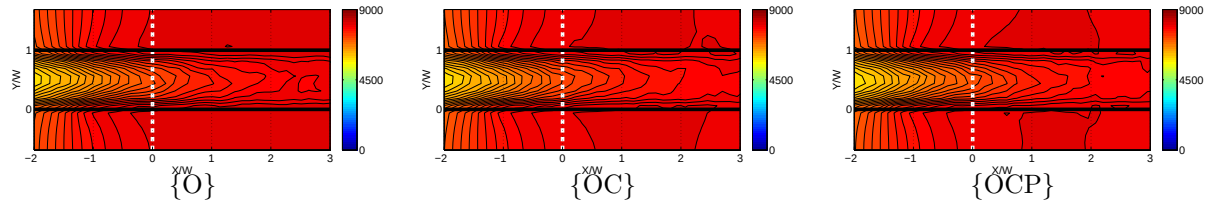


Figure 5.29. Agrandissements des parties centrales de la figure 5.28.

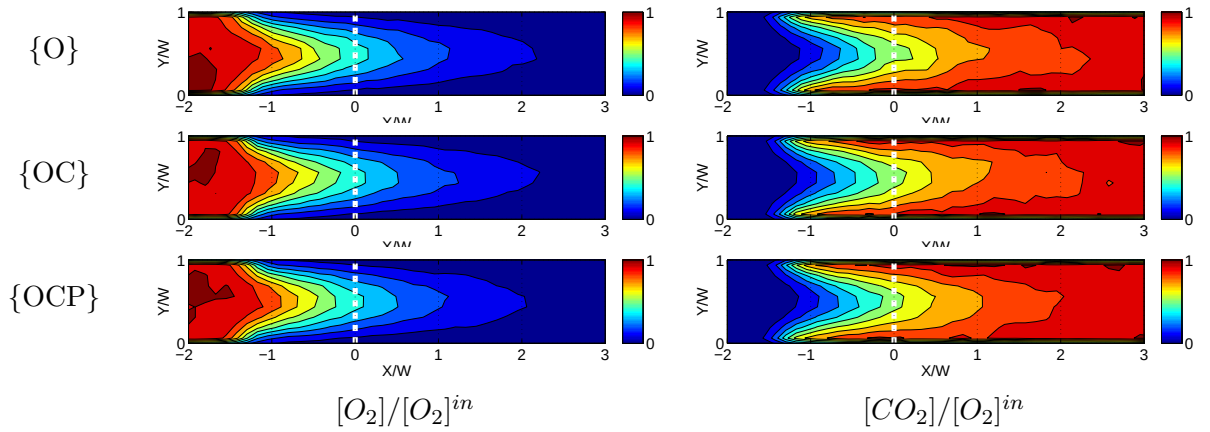


Figure 5.30. Champs de concentrations normées $[O_2]$ / $[O_2]^{in}$ et $[CO_2]$ / $[O_2]^{in}$ dans les 3 cas {O} , {OC} et {OCP} , pour $\Delta = 1.50$ et $Pe_O = 10$.

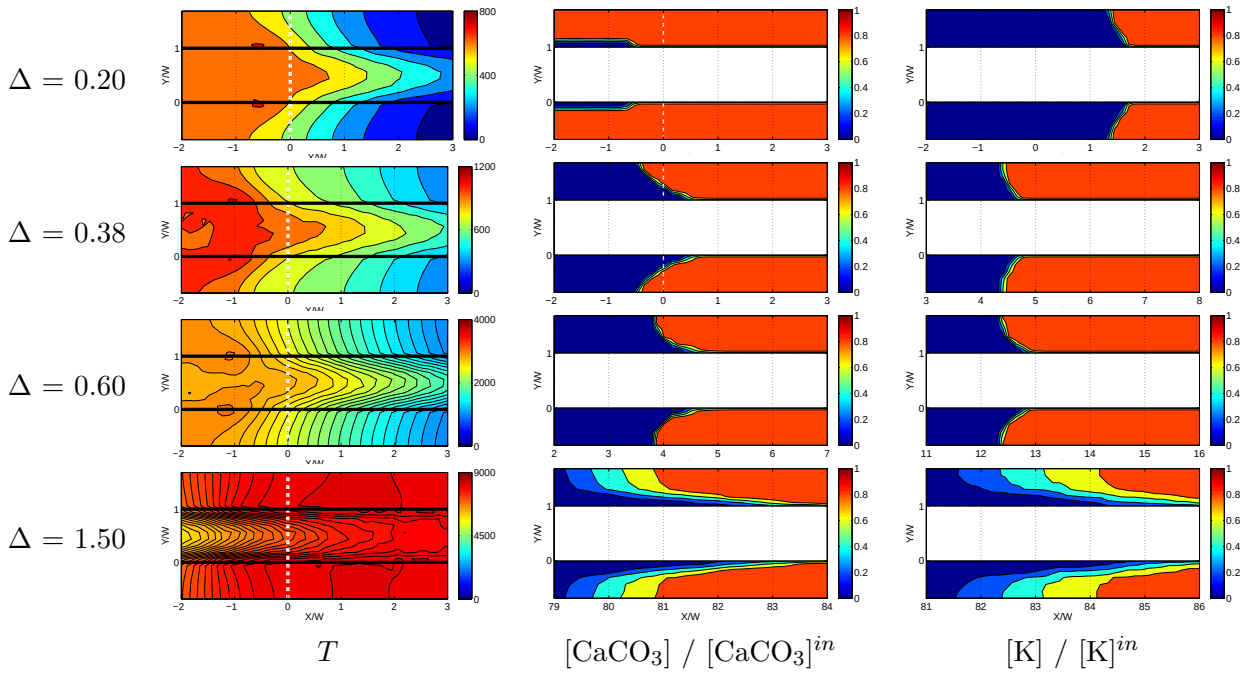


Figure 5.31. Champs de température T, de concentration en carbonate $[CaCO_3]$ / $[CaCO_3]^{in}$ et en kérogène [K] / $[K]^{in}$ dans le cas {OCP} , pour $\Delta = 0.20$, 0.38 ; 0.60 et 1.50, et $Pe_O = 10$. Les distances sont mesurées en ouverture W du canal par rapport à la position X_F du front, indiquée par la ligne verticale blanche.

Enfin, on a vu aussi que Δ=0.2 donne lieu pour {OC} et {OCP} à une décarbonatation partielle, de façon apparemment surprenante puisque T_p n'atteint pas le seuil $T_{r,c}$. L'explication réside dans l'hétérogénéité du champ de température dans le solide, du fait de la valeur élevée de $\mathrm{Pe}_{F,s}$. Il faut considérer pour l'observer les figures (5.22, 5.23), dans le cas sans calcination {O} . Un point chaud avec T_S nettement supérieur à $\overline{T_S}$ y est clairement visible dans le solide près du canal, à l'extrémité amont de la zone de réaction. Ce site vient d'être exposé au passage de toute la zone de réaction, mais la chaleur dégagée n'a pas encore eu le temps de diffuser dans l'épaisseur du solide. Quand la calcination est prise en compte, le seuil $T_{r,c}$ est dépassé en cet endroit, et donne donc lieu à une décarbonatation partielle. La chaleur absorbée par cette réaction provoque la disparition du point chaud dans les figures (5.22, 5.23) pour les cas {OC} et {OCP} .

La figure 5.31, contrepartie de la figure 5.16, regroupe les champs de température, de concentration en carbonates $[CaCO_3]$ et en kérogène [K] pour les quatre valeurs de Δ. La décarbonatation partielle dans une mince couche pariétale quand Δ=0.2 est nettement visible. Pour les autres valeurs de Δ, la décarbonatation est totale. Elle s'effectue en une position à l'aval de X_F, qui se stabilise d'autant plus loin que Δ est grand, tant qu'il reste inférieur à 1. Quand $\Delta > 1$, cette position ne se stabilise pas. La figure présente $[CaCO_3]$

quand $X_F = 150W$, et le front se trouve alors aux alentours de $X_F + 80W$.

Le front de cracking du kérogène se comporte de façon similaire, en se stabilisant de plus en plus loin de X_F quand Δ augmente mais reste inférieur à 1. Pour $\Delta = 1.5$, il s'éloigne indéfiniment. La figure présente [K] quand $X_F = 88W$, et le front se trouve alors aux alentours de $X_F + 83W$.

5.3 Réseau de cylindres

Les simulations dans le réseau de cylindre décrit par la figure 2.3 ont été conduites avec les concentrations du cas de référence, c'est à dire avec une quantité initiale $[\mathrm{K}]_{in}$ de kérogène fixée de façon à donner après dégradation complète un résidu charbonneux contenant $[\mathrm{C}]_{in} = 9190$ moles de C par m^3 de schiste, et $[\mathrm{O_2}]_{in} = 2.8125$ mol/m^3 (évaluée à $T = 1000$K). Les figures 5.32 et 5.33 résument les résultats obtenus pour Pe_O=5, 10 et 20. La Table 5.1 rappelle également les prédictions de T_{ad}, T_p et ω_{ca}, et donne les valeurs obtenues numériquement.

La figure 5.32 présente les champs de température obtenus dans le cas {OCP} , ainsi que les profils de températures moyennes transverses $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$, pour {O} et {OCP} . Dans le cas de Pe_O=5, le régime établi n'est pas tout à fait atteint, et les températures T_P courantes sont un peu inférieures à celles prédites (Table 5.1). Dans les deux autres cas, on a un très bon accord entre les prédictions et les résultats numériques. On observe également la baisse très sensible du niveau de température, par rapport à {O} , tout en restant au dessus de $T_{r,c}$, ce qui indique que la calcination des carbonates est totale, et que la chaleur dégagée par la combustion excède celle consommée par cette réaction pyrolytique.

La figure 5.33 décrit les champs de concentration des différentes espèces, et les profils longitudinaux de leurs valeurs moyennes transveres. On peut reprendre ici la plupart des commentaires énoncés dans la Section 5.2.1 pour le milieu stratifié. L'allongement de la zone de réaction quand Pe_O augmente est tout à fait nette au vu des profils de $\overline{[O_2]}$. Tout l'oxygène est consommé, et pour l'essentiel (99%) sur des distances d'environ L, $2L$ et $3L$, pour Pe_O=5, 10 et 20, respectivement. Il n'y a pas de rétrodiffusion notable de $\mathrm{CO_2}$.

Une différence importante par rapport à la figure 5.4 est l'étalement bien plus important des zones de réactions pyrolytiques. Le cracking du kérogène donnait lieu dans le milieu stratifié à des variations extrêmement brusques des courbes de [K] et [C] dans la figure 5.4, qui sont remplacées ici par des variations plus progressives, étalées sur les longueurs de l'ordre de la période L. Un constat similaire s'applique à la calcination, bien que sa plage tendait déjà à s'étaler pour Pe_O=20 dans le milieu stratifié. Une conséquence du début précoce (même partiel) du cracking, est qu'on n'observe ici aucune évasion d'oxygène, puisqu'il y a du carbone disponible, en quantité faible mais suffisante, assez loin à l'aval de X_F.

Cet étalement résulte de la moins grande régularité de la géometrie. Les isothermes

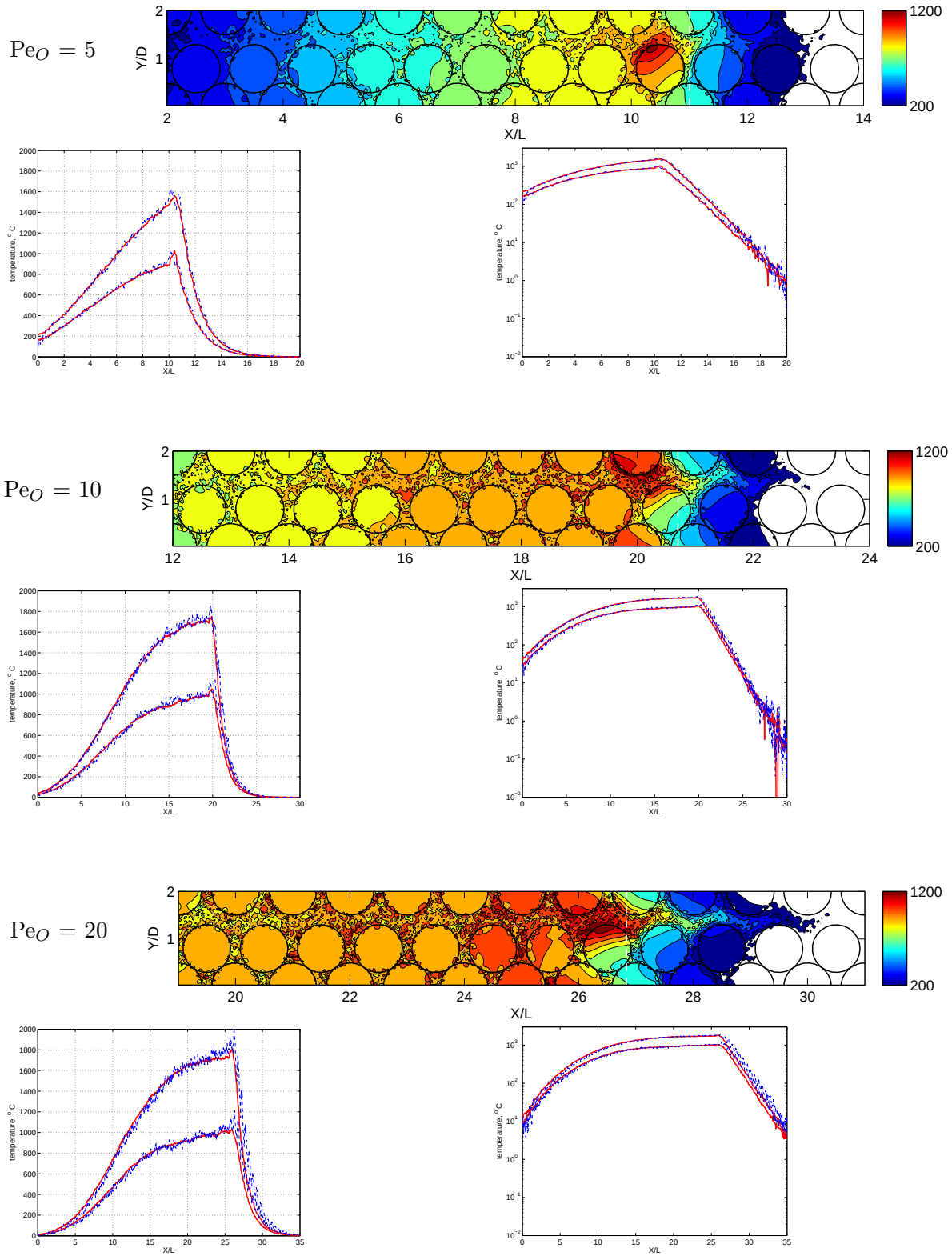


Figure 5.32. Champs de température obtenus dans le réseau de cylindres avec {OCP} , pour $\Delta = 0.38$ et Pe$_O$=5, 10 et 20, et profils de températures moyennes transverses $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$, pour {O} (courbes les plus élevées) et {OCP} (courbes les moins élevées). Les distances sont mesurées en période L du motif périodique.

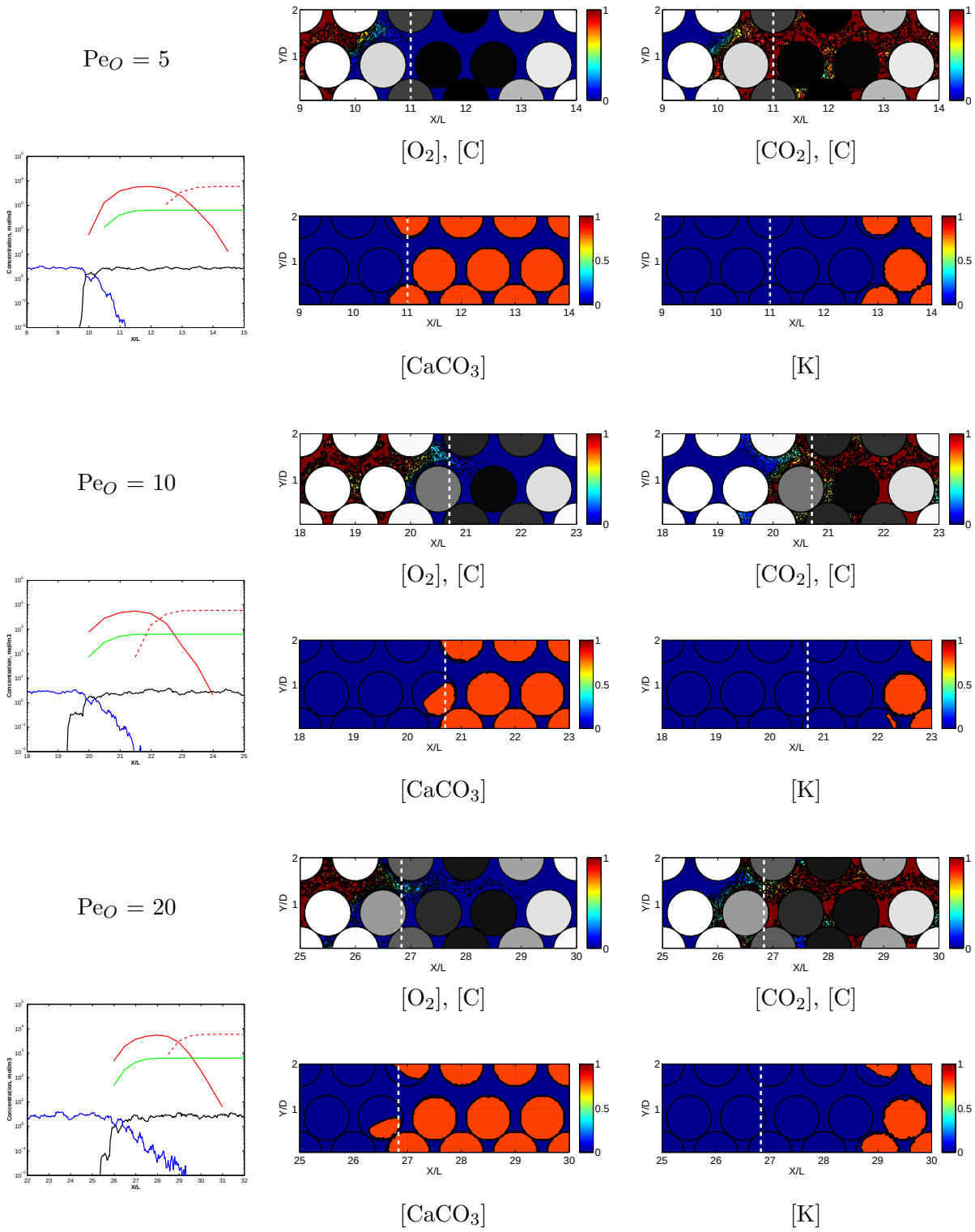


Figure 5.33. Champs des concentrations locales $[O_2]$, $[CO_2]$, $[C]$, $[CaCO_3]$ et $[K]$, et profils longitudinaux de leurs valeurs moyennes transverses, pour {OCP} avec $\Delta = 0.38$ et Pe_O=5, 10 et 20 (conventions de la fig. 5.4). Les distances sont mesurées en période L du motif périodique. La position X_F du front est indiquée par la ligne verticale blanche. Les concentrations sont normées par leurs valeurs initiales, ou par $[O_2]_{in}$ dans le cas de $[CO_2]$. La couleur des grains indique la teneur en carbone fixe (noir pour $[C]_{in}$, blanc pour zéro, soit parce que le carbone est entièrement consummé, soit parce qu'il n'a pas encore été produit par la pyrolyse).

$T = T_{r,p}$ et $T = T_{r,c}$ dans le solide étaient éventuellement obliques dans le milieu stratifié, mais restaient contenues dans une tranche d'abscisse bien inférieure à W (figures 5.7, 5.10 et 5.13), à l'exception de $T_{r,c}$ pour Pe_O=20 en raison du grand nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,s}$ associé. La situation est différente ici, car même avec un nombre $\mathrm{Pe}_{F,s}$ faible, l'irrégularité de la géométrie, du champ de vitesse, et également les variations dans le temps de la conformation de la zone de réaction oxydante perturbent la forme de ces isothermes.

Dans les deux cas $\mathrm{Pe}_O = 5$ et 10, le cracking du kérogène est achevé avant qu'une concentration significative en oxygène arrive. Ce n'est pas tout à fait le cas pour Pe_O=20, et il existe une position où $[\mathrm{O_2}]$ vaut environ 1% de $[\mathrm{O_2}]_{in}$, alors qu'il reste environ 10% de $[\mathrm{K}]_{in}$ dans le solide. Il y a donc un risque qu'une petite partie des produits volatils du cracking brûle dans le milieu avant d'être évacués par l'écoulement. On observait déjà cela dans le milieu stratifié. L'évasion de 1.5% (pour Pe_O=10) ou de 3% de l'oxygène (pour Pe_O=20) indiquait de cette quantité de O_2 avait atteint la région où le cracking n'était pas effectué, et risquait donc de rencontrer les volatils.

Avec les concentrations imposées ici, le contenu calorifique est suffisant pour aboutir à une décarbonatation complète, comme on l'observe effectivement. Elle s'effectue très près de l'oxydation, comme en témoigne la correspondance entre les grains "gris" dans les cartes de $[\mathrm{O_2}]$ (où le carbone est partiellement consommé) et des partiellement rouges dans les cartes de $[\mathrm{CaCO_3}]$ (où la calcination est déjà partiellement effectuée).

5.4 Discussion

5.4.1 Remarques générales

Les résultats des simulations ont mis en évidence le rôle important de deux paramètres, du point de vue du fonctionnement global et des performances du réacteur.

En premier lieu, le paramètre Δ, qui résulte des teneurs en combustible et en oxygène, influe beaucoup sur la raideur de la décroissance de la température à l'aval du front d'oxydation. Quand Δ diminue, la raideur de la décroissance augmente, et le front de cracking se rapproche dangereusement du front d'oxydation, risquant ainsi de faire se rencontrer l'oxygène et les produits volatils qu'on souhaite généralement préserver. Il importe d'en tenir compte quand on cherche à diminuer le niveau de température en mêlant le schiste avec un matériau inerte.

La réduction de Δ peut être vue comme un objectif souhaitable, pour diverses raisons, principalement liées à l'abaissement du niveau de température[10]. On peut le souhaiter pour des contraintes d'ordre thermomécanique concernant la conception et la tenue du réacteur (c'était le cas pour le dispositif expérimental de Martins (2008)), pour limiter

[10] Par deux mécanismes, si on réduit Δ en mêlant le schiste à du solide inerte : en abaissant T_{ad}, et en réduisant l'effet de superadiabaticité en accélérant la progression du front.

les pertes thermiques transverses, pour réduire les risques de production de NO_x, ou pour réduire le taux de calcination, qui absorbe une part substantielle de l'énergie dégagée par la combustion (et émet une grande quantité de CO_2). Il faut toutefois garder à l'esprit qu'elle augmente le risque de combustion des volatils, comme on vient de le voir. Par ailleurs, on verra dans le chapitre suivant où un schéma plus riche de réactions oxydantes est examiné, que l'abaissement de la température peut modifier fortement le fonctionnement, et conduire dans certains cas à une émission massive de monoxyde de carbone.

L'autre paramètre important est le débit d'air injecté, et il à deux effets distincts. Il détermine d'abord directement la valeur de Pe_O, qui on l'a vu (et on le confirmera dans un cadre plus général dans les deux chapitres suivants) influe sur l'étalement de la zone de réaction, et surtout dans le contexte qui nous intéresse ici sur l'entraînement de l'oxygène plus ou moins loin à l'aval de X_F. Les débits importants contribuent donc à augmenter le risque de rencontre de O_2 avec les produits volatils du cracking. Le critère est ici la compétition entre le taux de décroissance de la température et celui de $[O_2]$. On a estimé le premier, quantifié par la longueur Λ (5.13), qui est inversement proportionnelle à Pe_O. On donnera dans le chapitre suivant une estimation du second, quantifié par une longueur Λ_O (6.29) qui est proportionnelle à Pe_O. Le rapport Λ_O/Λ varie donc en première approximation comme Pe_O^2.

On peut se définir comme objectif que la concentration résiduelle en oxygène au niveau de la zone de pyrolyse soit par exemple inférieure à 1% de sa valeur initiale. La position où $[O_2]$ atteint ce niveau est $X_F + \ln(100)\Lambda_O$, tandis que la position de l'isotherme $T_{r,p}$ est de l'ordre de $X_F + \ln(T_p/T_{r,p})\Lambda$. La première devant idéalement précéder la seconde, on aboutit au critère

$$\frac{\Lambda_O}{\Lambda} \leq \frac{\ln(T_p/T_{r,p})}{\ln(100)} \tag{5.16}$$

le second membre ayant une valeur typique de 0.3.[11] La dépendance du rapport Λ_O/Λ à Pe_O^2 impose donc de considérer les débits importants avec une grande prudence.

L'autre effet d'un accroissement du débit est l'augmentation de $\mathrm{Pe}_{F,s}$, qui détermine si les conditions d'équilibre thermique local peuvent s'établir, ou si une forte hétérogénéité du champ de température existe à l'échelle locale. On a vu que des variations locales de températures peuvent causer l'initiation de réactions de calcination que la considération des températures moyennes attendues ne laisse pas prévoir. On a vu également que des déséquilibres locaux importants perturbent aussi de façon plus globale la forme des profils de température, faussant notamment l'estimation de Λ et le critère établit ci-dessus.

[11] Rappelons que T_p dépend de la composition, via T_{ad} et Δ, mais qu'elle est en principe indépendante de Pe_O.

5.4.2 Généralisation de la prédiction du taux de calcination

Nous avons donné dans la Section 5.1.2 une analyse approchée qui permet une estimation *a priori*, sur la base de paramètres globaux, du taux de calcination et du niveau de température T_p auquel on est en droit de s'attendre. Toutefois, cette analyse est conduite en termes du paramètre Δ, et aboutit par exemple à des critères comme (5.10a, 5.10b), dont l'expression diffère selon qu'on fait varier $[\mathrm{C}]_{in}$ ou $[\mathrm{O_2}]_{in}$ (ou les deux). Nous généralisons ici ce calcul en faisant explicitement référence aux deux teneurs qui interviennent.

La température adiabatique s'écrit, en fonction du taux de calcination ω_{ca} à déterminer

$$T_{ad} = \frac{[C]\ \Delta H_O - \omega_{ca}[CaCO_3]\ \Delta H_c}{C_s} \tag{5.17}$$

On a supposé ici une consommation totale du carbone (*i.e.*, $\delta[\mathrm{C}]=[\mathrm{C}]_{in}$), qui est toujours observée en pratique, et on omet pour simplifier l'écriture les indices "in", toutes les concentrations qui apparaissent représentant les valeurs initiales dans les constituents.

En injectant ceci dans (5.6c), et en remplaçant Δ par son expression (5.5), on peut écrire

$$T_p = \frac{[C]\ \Delta H_O - \omega_{ca}[CaCO_3]\ \Delta H_c}{C_s[O_2] - C_g[C]}\ [O_2] \tag{5.18}$$

En supposant que ω_{ca} est strictement compris entre 0 et 1, ce qui impose que $T_p = T_{r,c}$, on peut l'exprimer [C] en fonction de [C] et $[\mathrm{O_2}]$

$$\omega_{ca} = \frac{[C]\ \Delta H_O + C_g[C]T_{r,c}/[O_2] - C_s T_{r,c}}{[CaCO_3]\ \Delta H_c} \tag{5.19}$$

Dans le cas où (5.19) donne un résultat négatif, il signifie qu'en réalité ω_{ca}=0. Si le résultat est supérieur à 1, on est limité par le contenu initial de carbonate, et ω_{ca} vaut en réalité 1. Dans tous les cas, T_p peut alors être calculé en injectant la valeur (éventuellement corrigée) de ω_{ca} dans (5.17).

Nous donnons dans la figure 5.34 une illustration de ceci, pour les valeurs des paramètres physico chimiques et la teneur initiale en carbonate utilisées dans ce travail. Il apparaît notamment que la décarbonatation partielle se produit dans une bande assez étroite, et dépend principalement de la teneur en carbone.

Cette figure illustre aussi un effet qui peut ne pas être totalement intuitif. La température de plateau T_p diminue, à contenu de carbone et à débit d'air constant, quand on augmente la richesse de l'air en oxygène. Ceci résulte de l'invariance de la température adiabatique, et de l'accélération de la vitesse U_F de progression du front.

5.4.3 Comparaison avec les données expérimentales

Nous avons fixé le contenu initial de carbonates et la chaleur de la réaction de calcination aux valeurs mesurées par Martins (2008). En revanche, notre teneur en carbone

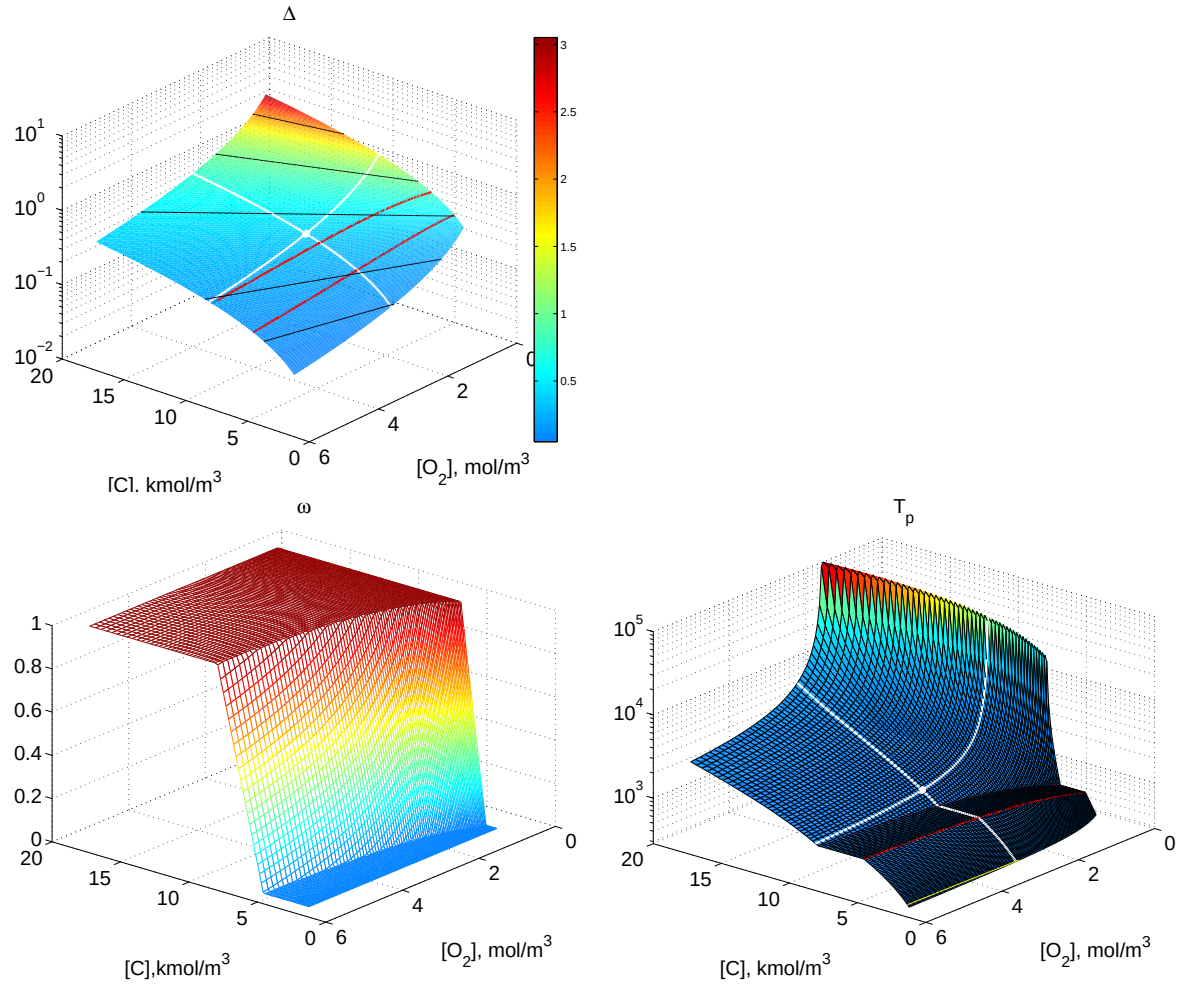


Figure 5.34. Valeur de Δ, et prédictions (5.19, 5.18) de ω_{ca} et T_p en fonction des teneurs en carbone fixe et en oxygène dans l'air injecté. Les lignes blanches correspondent à des variations indépendantes de [C] et [O_2], autour du cas de référence [C] = 9190 moles de C par m^3 de schiste, et [O_2] = 2.8125 mol/m^3 (évaluée à T = 1000K). Les lignes rouges délimitent le domaine de calcination partielle, $0 < \omega_{ca} < 1$.

initiale est un peu supérieure à celle qu'il mesure, de 8840 mol C / m^3 de schiste. En outre, ses tests ont été conduits avec un mélange de 75%/25% (en masse) de schiste et de sable inerte, ce qui ramène $[C]_{in}$ dans les conditions de l'expérience à 6630 mol / m^3. Toutefois, le sable est siliceux, dépourvu de carbonate. La teneur initiale réelle en carbonate dans le solide est donc réduite dans les mêmes proportions.

On peut estimer Δ à l'aide de (5.5), et obtenir $\Delta \approx 0.28$. Ceci se situe entre les deux seuils (5.10a, 5.10b), et on s'attend à une calcination partielle. L'application de (5.10c) donne alors ω_{ca} =0.73, tandis que les mesures sur les échantillons avant et après expérience donne 0.83. L'écart peut aisément s'expliquer par les différences entre les valeurs approximatives des masses volumiques et capacités calorifiques utilisées dans les simulations ou

dans les prédictions théoriques et celles des matériaux réels. Il faut aussi se souvenir que la plage de décarbonatation partielle est relativement étroite (figure 5.34), et que l'accord obtenu est donc assez satisfaisant.

Martins (2008) aboutit aussi à la conclusion que les volatils s'échappent du réacteur sans jamais être soumis à une oxydation. Ceci corrobore nos observations. On pouvait s'y attendre dans la mesure où Pe_O dans les expériences est plus faible que dans les simulations (d'ordre 1). Cependant, l'empilement réel de grains est beaucoup plus irrégulier que nos modèles géométriques, et probablement hétérogène dans une certaine mesure. Il peut donc exister une chenalisation de l'écoulement et des déformations locales du front. On pourrait imaginer qu'elles puissent amener l'oxygène et les volatils en contact (par diffusion transverse), mais cela ne semble pas se produire.

En revanche, les profils de température relevés au cours des expériences ne présentent pas le plateau à $T = T_{r,c}$ prédit dans notre modèle dans le cas d'une calcination partielle. Ceci suggère que la loi cinétique adoptée, supposée uniquement limitée par les apports de chaleur, est trop rapide. C'est très probablement le cas, mais il faut nuancer un peu.

En effet, il est difficile d'estimer exactement quelles parts les températures T_s du solide et T_g du gaz représentent dans les réponses des thermocouples. On verra dans le chapitre suivant que T_g peut excéder très largement T_s, quand le CO produit par l'oxydation primaire du carbone brûle dans l'écoulement. Il est donc très possible que les thermocouples indiquent une température sensiblement supérieure à celle du solide, qui seule régit la décarbonatation et doit selon notre modèle présenter un plateau à $T_{r,c}$. Les observations expérimentales ne sont donc pas en contradiction formelle avec notre modèle.

Si l'on mettait en place une loi cinétique de calcination moins rapide, il en résulterait en décalage vers l'amont de la région où elle se produit (qui dans nos simulations est entièrement à l'aval de X_F, à la possible exception de situations où $\mathrm{Pe}_{F,s}$ serait très grand, et où le coeur des grains ne s'échaufferait qu'avec un retard important ; mais ce cas ne correspond pas aux conditions expérimentales). Ceci n'affecte pas les bilans globaux, et ne modifierait probablement pas significativement les comportements, du moins tant que les pertes thermiques transversales ne sont pas importantes au point de refroidir le lit trop rapidement à l'amont de X_F pour que la calcination ait le temps de s'effectuer.

Chapitre 6

Milieu stratifié - Modèle à trois réactions d'oxydo-réduction

6.1 Introduction

6.1.1 Cadre de l'étude

Nous considérons dans ce chapitre les milieux stratifiés illustrés dans la figure 2.3a, et utilisons le modèle chimique d'oxydation qui fait intervenir les espèces C, O_2, CO et CO_2 (voir Section 3.4). Rappelons que ce modèle ne comprend que les trois réactions (3.46), l'oxydation directe du carbone en CO_2 ayant été écartée.

Le milieu poreux est constitué de couches solides parallèles entre elles, séparées par des canaux plans. On oriente l'axe x dans le sens de l'écoulement, et l'axe y dans la direction transverse parallèle aux strates. L'axe z est donc perpendiculaire aux canaux et aux couches solides.

L'ouverture des canaux $W = 160\mu$m est prise comme longueur de référence dans la définition du nombre de Péclet et pour la normalisation des distances. La porosité est égale à $\epsilon = 0.40$. La géométrie est discrétisée en éléments de volume cubiques de taille $a = W/8 = 20\mu$m, c'est-à-dire que l'ouverture du canal est $8a$ et l'épaisseur des couches de solide est de $12a$. Dans les simulations, on considère un seul canal entre deux demi-couches solides, et des conditions de périodicité sont appliquées dans la direction z. Comme toujours, les calculs sont effectués avec le code de calcul 3d, mais comme le problème est en réalité bidimensionnel, on opère dans un domaine de faible épaisseur ($W/4$) dans la direction transverse y, en appliquant également des conditions de périodicité. Les résultats présentés correspondent toujours à des moyennes prises sur cette épaisseur transversale.

Ce modèle est bien sûr une simplification extrême sur le plan géométrique. Il présente toutefois de nombreux avantages. On peut citer notamment la possibilité de visualiser directement les champs locaux, du fait du caractère bidimensionnel, le gain notable de temps de calcul résultant de l'évaluation des vitesses à partir de l'expression analytique du profil parabolique de Poiseuille, et la possibilité de quelques développements analytiques, pour guider l'analyse des résultats numériques.

Comme toujours, les propriétés physiques des matériaux sont fixées selon les données de la Table 4.1. On considère dans un premier temps un cas de référence, avec les concentrations habituelles $[\mathrm{C}]_{in} = 9190$ mol/m^3 et $[\mathrm{O_2}]_{in} = 2.8$ mol/m^3 (évaluée à 1000K), qui correspond à un nombre Δ=0.384, et un débit de gaz qui correspond à un nombre de Péclet Pe_O=10. Ensuite, on examine l'influence de la variations de ces paramètres, en jouant sur la teneur en combustible ou en oxydant et sur l'intensité du débit. On fait également varier les paramètres de certaines lois cinétiques.

6.1.2 Schéma réactionnel, taux de réactions globaux

Rappelons que le modèle chimique fait intervenir à l'échelle locale les trois réactions

$$(1) \qquad C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H_{c1} = \text{-110,6 kJ/mol} \tag{6.1a}$$

$$(2) \qquad C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta H_{c2} = 172{,}5 \text{ kJ/mol} \tag{6.1b}$$

$$(3) \qquad CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_{c3} = \text{-281,3 kJ/mol} \tag{6.1c}$$

Les deux premières se produisent à la paroi solide, et la troisième en phase gazeuse. La seconde réaction est endothermique. Les taux de réactions, en l'absence de limitations par les apports de réactifs, sont donnés par les lois cinétiques suivantes[1]

$$(1) \qquad \xi_1 = 3,007 \times 10^5 e^{-17966/Ts}[O_2]_s \qquad \text{mol m}^{-2}\text{ s}^{-1} \tag{6.2a}$$

$$(2) \qquad \xi_2 = 4,016 \times 10^8 e^{-29790/Ts}[CO_2]_s \qquad \text{mol m}^{-2}\text{ s}^{-1} \tag{6.2b}$$

$$(3) \qquad \xi_3 = 1.42 \times 10^8 e^{-15098/T}\,[CO]\,[O_2]^{1/2} \qquad \text{mol m}^{-3}\text{ s}^{-1} \tag{6.2c}$$

où les indices "s" dénotent les concentrations dans le gaz contre la paroi solide, ou la température dans le solide près de sa surface. Les concentrations sont en mol/m^3. Les dépendances de ces taux de réaction à la température sont illustrées dans la figure 6.1, en supposant que toutes les concentrations sont de l'ordre de $[\mathrm{O_2}]_{in}$. Elles sont exprimées par unité de surface le long du canal, c'est à dire en cumulant les deux parois pour ξ_1 et ξ_2, et en multipliant par l'épaisseur W pour le taux ξ_3 de la réaction volumique.

D'un point de vue global, les quantités observables sont les concentrations dans le gaz en sortie en oxygène résiduel $[\mathrm{O_2}]_{out}$, et en monoxyde $[\mathrm{CO}]_{out}$ et dioxyde $[\mathrm{CO_2}]_{out}$ de carbone. On pourrait également mentionner une teneur résiduelle en carbone $[\mathrm{C}]_{out}$, mais il apparaît en pratique qu'elle est toujours nulle.

On peut définir des taux effectifs globaux R_1, R_2 et R_3, pour les réactions (6.1) dans l'ensemble du système. On pourrait les exprimer en moles pas unité de temps et par unité

[1] Ces lois cinétiques correspondent à (3.47), directement pour les deux premières, et en faisant une hypothèse quant au taux d'humidité pour la troisième. Ce point est discuté dans la Section 6.3.1, page 128.

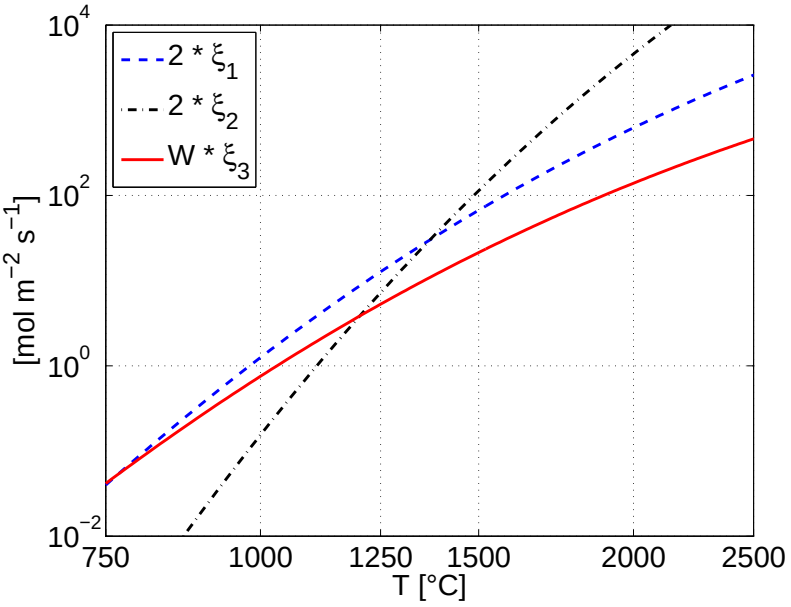


Figure 6.1. Dépendance à la température des coefficients cinétiques (6.2), rapportés à l'unité de surface le long du canal.

de section du milieu poreux traversé par le front [mol m^{-2} s^{-1}], mais il est plus commode pour l'analyse de les rapporter simplement au taux d'injection d'oxygène, $\epsilon v^\star$ $[\mathrm{O_2}]_{in}$ (lui même en mol m^{-2} s^{-1}). Ainsi, les taux R_i sont adimensionnels, et peuvent être comparés par exemple entre des situations avec des débits de gaz différents.

Les concentrations en sortie peuvent bien sûr être déduites de ces taux de réactions. Ceci est illustré dans la figure 6.2. La représentation est symbolique, et ne prétend pas rendre compte de la position où s'effectuent effectivement les réactions. Il s'agit uniquement d'un bilan global, qui indique par exemple qu'une fraction $R_1/2$ de l'oxygène est consommé par la réaction (1), une fraction $R_3/2$ par la réaction (3), et que le reste $1 - R_1/2 - R_3/2$ s'échappe du système.

Il importe de noter que la relation entre les taux de réaction et les concentrations en sortie n'est pas inversible. Il suffit pour s'en convaincre de noter que ces dernières ne sont pas indépendantes, puisque le bilan global d'oxygène impose que $[\mathrm{CO_2}]_{out} + 1/2\ [\mathrm{CO}]_{out} + [\mathrm{O_2}]_{out} = [\mathrm{O_2}]_{in}$. Ceci a deux conséquences.

En premier lieu, deux paramètres suffisent pour décrire la composition des gaz en sortie, et nous utiliserons pour cela la fraction ω_C de carbone qui n'est pas entièrement oxydée, et la fraction ω_O de l'oxygène injecté qui n'est pas consommée dans le réacteur

$$\omega_c = \frac{[CO]_{out}}{[CO_2]_{out} + [CO]_{out}}\ , \qquad \omega_O = \frac{[O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \tag{6.3}$$

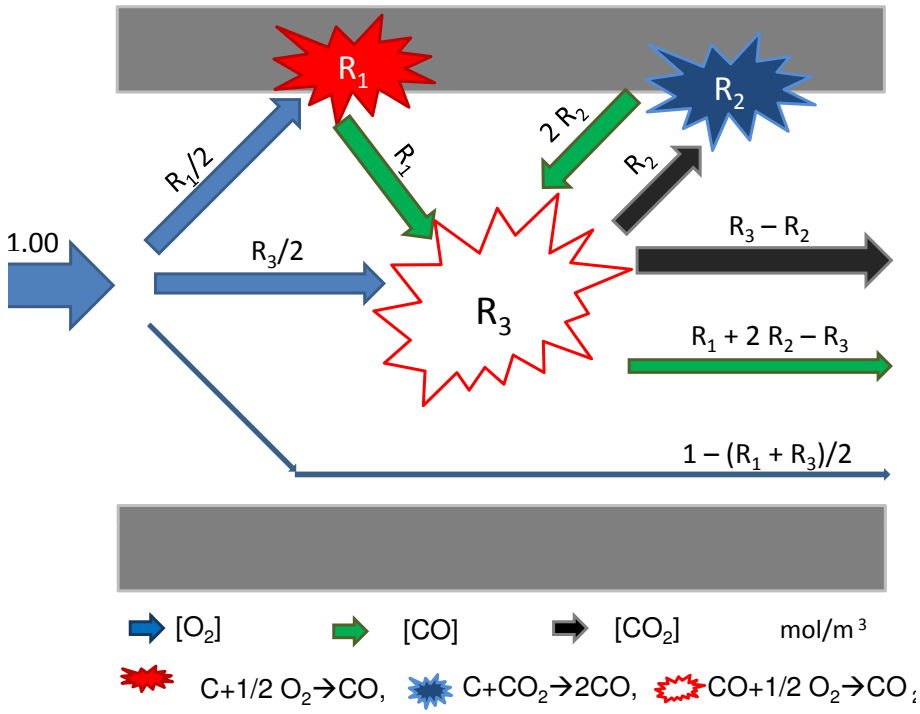


Figure 6.2. Schéma réactionnel global, figure de référence. Les flèches symbolisent les flux des diverses espèces chimiques, selon leur couleur. Ils sont rapportés, de même que les taux globaux R_1, R_2 et R_3 des réactions (6.1), au taux d'injection d'oxygène.

La réaction apparente globale peut s'écrire

$$C + \left(1 - \frac{\omega_C}{2}\right) O_2 \rightarrow \omega_C \; CO + (1 - \omega_C) \, CO_2 \tag{6.4a}$$

avec

$$\Delta H_{eff} = \Delta H_{c1} + (1 - \omega_C) \Delta H_{c3} \tag{6.4b}$$

D'autre part, ceci implique que la composition des gaz produits ne permet en aucune façon de préjuger des mécanismes réactionnels qui se sont effectivement déroulés dans le réacteur. Ceux-ci résultent d'une compétition complexe entre les cinétiques des réactions et les processus de transport, et dépendent *a priori* de la géométrie du milieu poreux. Ceci explique l'incertitude qui règne dans la détermination expérimentales des lois cinétiques élémentaires (voir Section 3.3), puisque dans l'impossibilité de mesurer directement les taux de réactions locaux, il est la plupart du temps nécessaire d'interpréter dans le cadre d'un modèle les taux de production globaux, qui sont les seuls observables.

Pour illustration, la figure 6.3 donne trois scénarios possibles (parmi une infinité d'autres), dans le cas le plus simple d'une réaction complète (pas d'oxygène résiduel, carbone entièrement oxydé, c'est à dire $\omega_O = \omega_C$=0).

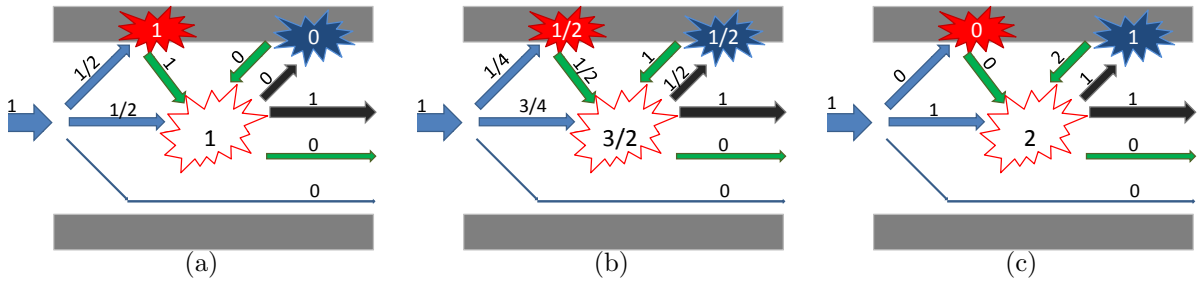


Figure 6.3. Trois schémas réactionnels globaux possibles qui délivrent les mêmes produits, dans le cas d'une oxydation totale, $\omega_O = \omega_C$=0. Les notations sont définies dans la figure 6.2.

6.2 Analyse préliminaire

6.2.1 Paramètres et comportements globaux

Les prédictions simples basées sur des bilans globaux en régime établi présentées dans la Section 2.3.2 doivent être généralisées pour tenir compte du plus grand nombre de degrés de libertés dans le modèle chimique.

Quand le carbone qui réagit est totalement oxydé en CO_2, le simple bilan stoechiométrique global (2.17) fournit une la relation entre la vitesse U_F de propagation du front de réaction et celle $V^\star$ du gaz en écoulement

$$U_F = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[C]_{in} - [C]_{out}} v^\star \tag{6.5}$$

Il en découle la définition (2.23) du paramètre Δ. On peut également évaluer la température adiabatique T_{ad} selon (2.21). Elle dépend en principe du taux de combustible résiduel $[C]_{out}$, mais celui est toujours nul dans nos simulations. Comme par ailleurs la fraction d'oxygène qui s'échappe est toujours faible, on dispose donc d'une assez bonne estimation *a priori* des paramètres qui déterminent les comportements globaux à partir de la seule connaissance des teneurs initiales $[C]_{in}$ et $[O_2]_{in}$.

Il n'en va pas de même quand l'oxydation du carbone est incomplète (c'est à dire avec émission d'un taux ω_C non nul de monoxyde), dans une mesure qui n'est pas prévisible *a priori*. Le bilan (2.17) doit être corrigé pour tenir compte de la stoechiométrie de la réaction globale apparente (6.4a), et il en découle que

$$U_F = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[C]_{in} - [C]_{out}} \frac{V^*}{1-\frac{\omega_C}{2}} \tag{6.6}$$

Il en résulte une expression modifiée du paramètre Δ

$$\Delta = \frac{(1-\epsilon)\ C_g\ \left(1-\frac{\omega_C}{2}\right)}{\widehat{C}} \frac{[C]_{in} - [C]_{out}}{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}} \approx \frac{\left(1-\frac{\omega_C}{2}\right)\ C_g}{C_s} \frac{[C]_{in} - [C]_{out}}{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}} \tag{6.7}$$

Le température adiabatique est également modifiée, en tenant compte de (6.4b)

$$T_{ad} = \frac{(1-\epsilon)\ ([C]_{in} - [C]_{out})\ \Delta H_{eff}}{\widehat{C}} \tag{6.8}$$

On peut admettre sans perte de généralité en pratique que tout le carbone est consommé dans le processus ($[C]_{out}$=0), ce qui permet de simplifier les expressions (6.6, 6.7) en

$$U_F = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{1-\omega_O}{1-\omega_C/2} \frac{[O_2]_{in}}{[C]_{in}} V^* \tag{6.9}$$

$$\Delta = \frac{1-\omega_C/2}{1-\omega_O} \frac{C_g}{C_s} \frac{[C]_{in}}{[O_2]_{in}} \tag{6.10}$$

La dernière équation peut s'écrire

$$\Delta_r = \frac{1-\omega_C/2}{1-\omega_O} \Delta_n \tag{6.11}$$

où Δ_r est la valeur réelle qui ne peut être déterminée qu'à posteriori, et Δ_n la valeur nominale (simplement notée Δ dans la suite et utilisée pour désigner les cas traités numériquement), attendue dans le cas d'une consommation exhaustive des réactifs, avec $\omega_C = \omega_O = 0$.

Le reste de l'analyse de la Section 2.3.2, concernant la solution de l'équation de transport de la chaleur, la forme du profil longitudinal de température moyenne et en particulier la valeur de la température de plateau T_p, s'applique sans modification, en y injectant simplement les valeurs ci-dessus de Δ_r et de T_{ad}.

Mentionnons pour finir le nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,S}$, qui quantifie la faculté du système à maintenir ou rétablir rapidement des conditions d'équilibre thermique local (quand il est inférieur à 1) et dont l'importance a été confirmée dans le chapitre précédent. Sa définition (5.11a) conduit à la même expression que (5.11b), où Δ_r doit être substitué à Δ.

6.2.2 Flamme de diffusion près d'une paroi

La situation décrite dans la figure 6.3c constitue un cas de référence qui se prête à un traitement analytique approché dans une vision monodimensionnelle. Elle correspond au modèle à deux films décrit par Turns (1996), et s'apparente à des flammes de diffusion, telles que celles qui peuvent apparaître dans des feux de nappes. Nous en proposons ici une modélisation extrêmement simplifiée, schématisée dans la figure 6.4.

Le problème est considéré comme quasi-stationnaire et exclusivement diffusif. On ne considère pas l'écoulement (qui serait parallèle à la paroi solide), ce qui conduit à une description unidimensionnelle. On ne fait pas de distinction entre les coefficients de diffusion des différentes espèces, simplement notés D. On admet également que la cinétique de la combustion en phase gazeuse de CO en CO_2 est très rapide ($\xi_3 \to \infty$). Cette réaction se déroule donc dans une zone de flamme mince, à une distance δ_f de la paroi. Le taux de réaction est limité par les apports en réactifs, et les concentrations $[O_2]_f$ et $[CO]_f$ s'annulent en ce lieu. En revanche, la réaction 6.1b qui se produit à la paroi est controlée par la loi cinétique (6.2b), notée ici simplement $\xi_2 = k(T_S)[CO_2]_s$ (les indices "f" et "s" font référence aux valeurs dans la flamme et à la paroi, respectivement).

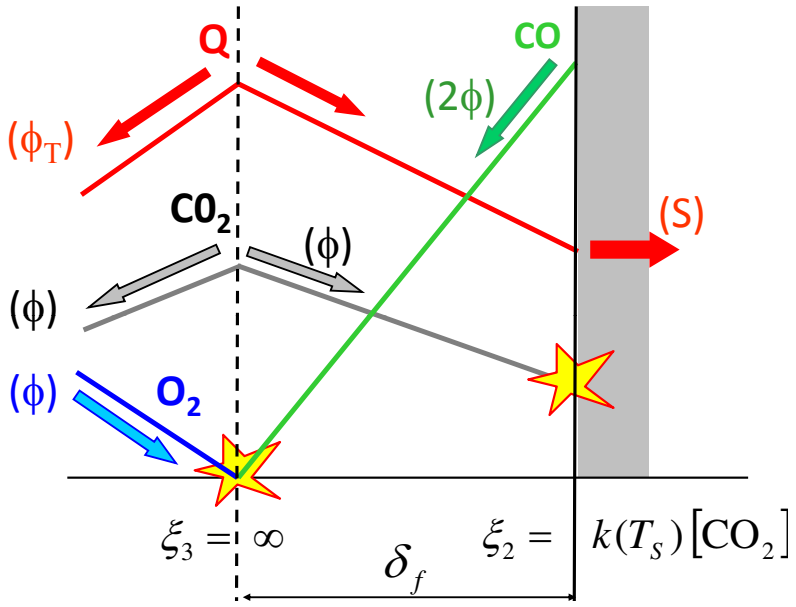


Figure 6.4. Modèle unidimensionnel pour une flamme de diffusion à proximité d'une paroi. Les flux des espèces O_2, CO, CO_2 et chaleur (Q) sont indiqués entre parenthèses, en fonction du flux entrant Φ d'oxygène. La flamme mince (réaction 6.1c) se trouve à la distance δ_f de la paroi. Φ_T et S représentent les flux thermiques en direction du gaz et du coeur du solide, respectivement.

Les courbes de la figures 6.1 ne semblent pas soutenir l'hypothèse d'une réaction volumique (3) plus rapide que la réaction surfaciques (2). Il faut toutefois tenir compte du fait que (3), très exothermique, se déroule dans une région du gaz où la température est très supérieure à la température du solide en vis à vis où la réaction endothermique (2) se produit (près de 1000°C dans notre cas de référence). Ceci rétablit la hiérarchie des taux de réaction que nous supposons ici.

Le flux incident Φ d'oxygène [mol m^{-2} s^{-1}] est pris comme unité des flux massiques. Les flux thermiques sont en W m^{-2}. Les flux des espèces chimiques découlent de la stoechiométrie des réactions. Ils sont indiqués dans la figure 6.4, et sont identiques à ceux mentionnés dans la figure 6.3c. Par exemple, puisque la réaction globale revient à une conversion de O_2 en CO_2, le flux sortant de CO_2 est égal à Φ. La chaleur dégagée par les réactions d'oxydation est évacuée par conduction vers le gaz (flux Φ_T), mais aussi vers le coeur du solide (flux S).

Comme on va le voir dans la section suivante, ce modèle élémentaire est destiné à être inclus dans un modèle à plus grande échelle qui décrit les transports longitudinaux, en tant que module rendant compte des processus qui se déroulent près de la paroi. Le flux Φ d'O_2 depuis le gaz (ou de CO_2 vers le gaz), les flux de chaleur Φ_T et S ainsi que les températures T_f et T_s et la concentration $[CO_2]_f$ sont donc des variables de couplages.

D'un autre côté, δ_f, et les concentrations $[\mathrm{CO}]_s$ et $[\mathrm{CO_2}]_s$ sont des variables internes, dans la mesure où elles n'interviennent pas dans le modèle de transport longitudinal. Comme on va le voir, nous disposons de cinq équations, on peut donc tout exprimer en fonction de quatre variables indépendantes. Le choix n'est pas unique, mais par commodité pour la suite nous utilisons pour celà Φ, S, T_s et $[\mathrm{CO_2}]_f$. Les autres variables externes et les variables internes vont être déterminées en fonction de celles-ci.

Les équations dont nous disposons sont les suivantes. A partir des flux d'oxydes de carbone entre la flamme et la paroi,

$$\Phi = D\ \frac{[CO_2]_f - [CO_2]_s}{\delta_f} \tag{6.12a}$$

$$2\Phi = D\ \frac{[CO]_s}{\delta_f} \tag{6.12b}$$

A partir de la cinétique de la réaction à la paroi,

$$\Phi = k(T_S)\ [CO_2]_s \tag{6.13}$$

A partir des bilans thermiques dans la flamme et à la paroi,

$$2\Phi\ \Delta H_{c3} = \Phi_T + \lambda_g \frac{T_f - T_s}{\delta_f} \tag{6.14a}$$

$$\Phi\ \Delta H_{c2} = S - \lambda_g \frac{T_f - T_s}{\delta_f} \tag{6.14b}$$

L'injection de (6.13) dans (6.12a) permet d'obtenir la distance δ_f de la flamme à la paroi

$$\delta_f = D\ \left(\frac{[CO_2]_f}{\Phi} - \frac{1}{k(T_s)} \right) \tag{6.15}$$

On voit que cette distance est maximale quand la réaction pariétale est très rapide, c'est à dire quand la température T_s est grande. Il existe une condition pour que la solution soit physique, c'est à dire $\delta_f \geq 0$. Elle exprime simplement qu'à une température trop faible, la réaction pariétale est trop lente pour absorber le flux d'oxygène Φ. Une fois δ_f connu, on obtient directement les deux concentrations à la paroi à partir de (6.12a,b)

$$[CO]_s = \frac{2\Phi\delta_f}{D}\ , \qquad [CO_2]_s = [CO_2]_f - \frac{\Phi\delta_f}{D} \tag{6.16}$$

Enfin, tout étant connu par ailleurs, (6.14a,b) permettent de déterminer Φ_T et T_f. En particulier, la somme de (6.14a) et (6.14b) donne le bilan global de chaleur

$$\Phi_T + S = (2\Delta H_{c3} + \Delta H_{c2})\ \Phi = \Delta H_{c,T}\ \Phi \tag{6.17}$$

La quantité $\Delta H_{c,T} = (2\Delta H_{c3} + \Delta H_{c2})$ (équivalente à $\Delta H_{c1} + \Delta H_{c3}$) correspond à l'oxydation totale du carbone en $\mathrm{CO_2}$.

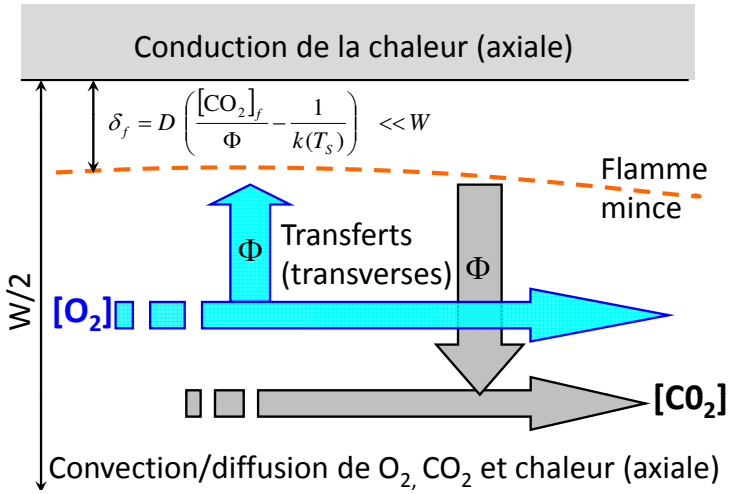


Figure 6.5. Modèle unidimensionnel dans le milieu stratifié, qui inclut la conduction axiale de chaleur dans le solide, le transport axial par convection-diffusion de O_2, CO_2 et de la chaleur dans le canal, et les échanges entre ces deux domaines, par l'intermédiaire d'une couche limite où se déroulent les réactions chimliques.

Notons qu'il serait possible de généraliser ce modèle en prenant en compte simultanément les deux réactions (1) et (2) à la paroi. Toutefois, cela imposerait de renoncer à l'hypothèse d'une réaction homogène infiniment rapide. En effet, si l'oxygène réagit instantanément avec CO, il lui est impossible de parvenir jusqu'à la paroi solide. Formellement, cela reviendrait à remplacer deux équations ($[O_2]_f = [CO]_f = 0$) par deux autres (les lois cinétiques des réactions (1) et (3)). Mais cela contraindrait aussi à renoncer à la grande simplification que constitue l'hypothèse d'une zone de flamme mince. Il faudrait donc résoudre un problème continu, ou le taux de la réaction (3) dépend d'un champ de température distribué, à calculer en prenant en compte le couplage non linéaire avec la cinétique. Même si le problème est facile à poser, il est peu probable qu'on puisse établir des prédictions générales compte tenu du grand nombre de paramètres.

6.2.3 Modèle unidimensionnel dans un canal plan

Nous allons greffer ici ce qui précède dans un modèle unidimensionnel plus global, tentant de décrire le processus dans un canal plan. A nouveau, la description est extrêmement simplifiée. On reste notamment dans le cadre précédent, où seule la réaction (2) intervient à la paroi. Même ainsi, le problème étant non linéaire, il n'est pas tenté d'en donner une solution. L'objectif est donc seulement de présenter une approche envisageable, d'illustrer comment les compétitions entre échelles de temps peuvent déterminer la morphologie de la flamme à l'échelle du pore, et éventuellement de dégager des tendances.

Le modèle est illustré dans la figure 6.5. Il repose sur la combinaison d'hypothèses de quasi-stationarité de de lubrification. La quasi-stationarité admet que les résultats du paragraphe précédent s'appliquent localement, près de la paroi du canal, compte tenu des conditions qui règnent dans le gaz et dans le solide à cette position. On suppose aussi que la paroi est réactive ($[\mathrm{C}] > 0$) dans tout le domaine d'étude. La lubrification admet que tous les processus chimiques se déroulent dans une couche d'épaisseur δ_f faible devant l'ouverture W du canal, et que les transferts y sont essentiellement diffusifs et dans la direction normale à la paroi. L'épaisseur de la couche de réaction est un des résultats du modèle. L'hypothèse $\delta_f \ll W$ est donc sujette à vérification *a posteriori*.

On quantifie l'état du gaz dans le canal par des moyennes locales $\overline{T_g}$, $\overline{[O_2]}$ et $\overline{[CO_2]}$. Le monoxyde CO n'existe que dans la couche entre la paroi et la flamme.

Transport de masse Le transport de l'oxygène est décrit par une équation de convection-dispersion, avec un terme puits Φ qui correspond à la consommation par les réactions chimiques

$$\frac{\partial \overline{[O_2]}}{\partial t} = D^\star \, \frac{\partial^2 \overline{[O_2]}}{\partial x^2} - v^\star \frac{\partial \overline{[O_2]}}{\partial x} - 2\frac{\Phi}{W} \tag{6.18}$$

$D^\star$ et $v^\star$ sont le coefficient de dispersion et la vitesse interstitielle moyenne du gaz, respectivement. Formellement, il faudrait tenir compte du fait que la couche entre la paroi et la flamme ne contient pas d'oxygène, et corriger ces coefficients. Nous ne le faisons pas, toujours en raison de l'hypothèse que la couche limite est mince. Le transport du CO_2 obéit à une équation similaire, avec un terme de production opposé au terme puits de l'oxygène. Schématiquement, chaque molécule O_2 consommée dans la flamme est remplacée par une molécule de CO_2. On en déduit donc simplement que

$$\overline{[O_2]} + \overline{[CO_2]} = \text{constante} = \overline{[O_2]}_{in} \tag{6.19}$$

Cette propriété écrite ici en moyenne s'applique en réalité localement, ce qui permet d'écrire qu'a la position de la flamme

$$[O_2]_f = 0 \qquad\qquad [CO_2]_f = \overline{[O_2]}_{in} \tag{6.20}$$

D'autre part, en supposant la consommation d'oxygène est modérée[2], on peut relier le flux Φ à la concentration moyenne, compte tenu de la condition $[O_2]_f = 0$ (Békri, 1995a, pour le cas PeDa=∞)

$$\Phi(x) = \frac{\pi^2 D}{2W} \, \overline{[O_2]}(x) \tag{6.21}$$

En injectant ceci dans (6.15), on obtient une expression explicite de l'épaisseur δ_f en fonction des condition locales

$$\delta_f(x) = \frac{2W}{\pi^2} \, \frac{\overline{[O_2]}_{in}}{\overline{[O_2]}(x)} - \frac{D}{k(T_s(x))} \tag{6.22}$$

[2] C'est à dire que la concentration ne s'épuise pas sur une distance de l'ordre de W.

Il peut surprendre que $\delta_f(x)$ dépende des conditions d'entrée $\overline{[O_2]}_{in}$ en plus des valeurs locales $\overline{[O_2]}(x)$ et $T_s(x)$, mais il faut se souvenir que sa présence dans (6.22) traduit en réalité la concentration en CO_2 dans la flamme, du fait de (6.20). On peut également obtenir à partir de (6.16) les concentrations à la paroi en oxydes de carbone,

$$[CO]_s = 2\overline{[O_2]}_{in} - \frac{\pi^2 D\overline{[O_2]}(x)}{Wk(T_s(x))}\,, \qquad [CO_2]_s = \frac{\pi^2 D\overline{[O_2]}(x)}{2Wk(T_s(x))} \tag{6.23}$$

Transport de la chaleur Le transport de la chaleur dans le gaz et dans le solide est régi par les deux équations

$$\frac{\partial \overline{T}}{\partial t} = D^\star\,\frac{\partial^2 \overline{T}}{\partial x^2} - v^\star \frac{\partial \overline{T}}{\partial x} + \frac{2\Phi_T}{WC_g} \tag{6.24a}$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = D_{T,s}\,\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{2\epsilon S}{(1-\epsilon)WC_s} \tag{6.24b}$$

où l'on utilise le fait que l'épaisseur de la lame solide est $(1-\epsilon)W/\epsilon$. On ne distingue pas ici les coefficients de dispersion pour O_2 et pour la chaleur, puisque leurs coefficients de diffusion sont très semblables. D'autre part, on peut relier le flux thermique transverse Φ_T à la différence entre la température moyenne du canal et la température à la flamme par une équation de la même forme que (6.21)

$$\Phi_T = \frac{\pi^2 DC_g}{2W}\,\left(T_f - \overline{T}\right) \tag{6.25}$$

Nous disposons donc avec (6.25) et (6.14a,b) de trois équations pour déterminer T_f, Φ_T et S en fonction de $\overline{T}$, $\overline{[O_2]}$ et T_s, qui donnent, tout calculs faits[3]

$$T_f = T_s + \frac{\overline{T} - T_s}{1 + \frac{2W}{\pi^2\delta_f}} - \frac{2\Delta H_{c,2}\overline{[O_2]}}{(1 + 2W/\pi^2\delta_f)C_g} \tag{6.26a}$$

$$\Phi_T = \frac{D}{\delta_f(1 + \frac{2W}{\pi^2\delta_f})}\left\{-C_g(\overline{T} - T_s) + \frac{\pi^2\delta_f \Delta H_{c,3}}{W}\overline{[O_2]}\right\} \tag{6.26b}$$

$$S = \frac{D}{\delta_f(1 + \frac{2W}{\pi^2\delta_f})}\left\{C_g(\overline{T} - T_s) + (\Delta H_{c,T} + \frac{\pi^2\delta_f \Delta H_{c,2}}{2W})\overline{[O_2]}\right\} \tag{6.26c}$$

Synthèse A ce stade, nous avons donc exprimé en fonction de $\overline{T}$, $\overline{[O_2]}$ et T_s toutes les autres variables du système, c'est à dire l'épaisseur de la couche limite δ_f (via 6.22), les concentrations en oxydes de carbones à la paroi $[CO]_s$ et $[CO_2]_s$ (via 6.23), les valeurs dans la flamme de T_f et $[CO_2]_f$ (via 6.26a et 6.20, respectivement), et les flux thermiques Φ_T vers le gaz et S le solide (via 6.26b,c). Ces relations sont non linéaires, du fait de la forme exponentielle de $k(T_s)$, mais explicites. Il apparaît donc assez naturellement que la

[3] On peut vérifier que la somme de (6.26b) et (6.26c) donne bien (6.17) compte tenu de (6.21).

description de l'ensemble du problème peut être formulée en fonction des seules variables moyennes locales $\overline{T}$, $\overline{[O_2]}$ et T_s. Les équations qui les relient sont

$$\frac{\partial\overline{[O_2]}}{\partial t} = D^\star \frac{\partial^2\overline{[O_2]}}{\partial x^2} - v^\star\frac{\partial\overline{[O_2]}}{\partial x} - \frac{\pi^2 D}{2W^2}\overline{[O_2]} \tag{6.27a}$$

$$\frac{\partial\overline{T}}{\partial t} = D^\star \frac{\partial^2\overline{T}}{\partial x^2} - v^\star\frac{\partial\overline{T}}{\partial x} + \frac{2D}{\delta_f(1+\frac{2W}{\pi^2\delta_f})}\left\{-\frac{\overline{T}-T_s}{W} + \frac{\pi^2\delta_f\Delta H_{c,3}}{W^2C_g}\overline{[O_2]}\right\} \tag{6.27b}$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = D_{T,s}\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{2\epsilon C_g D}{(1-\epsilon)C_s\delta_f(1+\frac{2W}{\pi^2\delta_f})} \left\{\frac{\overline{T}-T_s}{W} + \left[\frac{\Delta H_{c,T}}{WC_g} + \frac{\pi^2\delta_f\Delta H_{c,2}}{2W^2C_g}\right]\overline{[O_2]}\right\} \tag{6.27c}$$

Les deux équations pour $\overline{T}$ et T_s sont couplées, et dépendent également de $\overline{[O_2]}$. Les termes de couplage sont non linéaires, du fait notamment de la dépendance de δ_f à T_s via le coefficient cinétique k. En revanche, l'équation pour $\overline{[O_2]}$ est autonome et peut être résolue séparément. Ceci résulte de l'hypothèse d'une réaction très rapide dans la flamme, qui entraîne la condition-limite (6.20), indépendante de la température.

En supposant l'existence d'un régime établi, avec une zone de réaction qui se propage à une vitesse U_F négligeable devant la vitesse du gaz (ou de façon équivalente dans un repère mobile dont l'origine est à l'entrée de la zone de réaction), l'équation (6.27a) possède pour solution le profil exponentiel décroissant

$$\overline{[O_2]} = \overline{[O_2]}_{in}\ \mathrm{e}^{-x/\Lambda_O} \tag{6.28}$$

avec

$$\frac{\Lambda_O}{W} = \frac{Pe}{\pi^2}\left[1+\sqrt{1+\frac{2\pi^2}{PePe^\star}}\right] \approx \frac{2Pe}{\pi^2} \tag{6.29}$$

où Pe et Pe* désignent les nombres de Péclet $v^\star W/D$ et $v^\star W/D^\star$, respectivement. Compte tenu de l'estimation du coefficient de dispersion $D^\star = D(1+Pe^2/210)$ (Wooding, 1960), l'approximation à droite de (6.29) est valide à mieux que 10% près dès que Pe$\geq$8.

Ceci fournit un premier critère d'applicabilité du présent modèle. Pour appliquer une approximation de lubrification (*i.e.*, négliger les variations de $\overline{[O_2]}$ quand on applique les résultats du paragraphe 6.2.2 à l'intérieur de la couche limite), il faut que $\overline{[O_2]}$ varie lentement. Il en va de même pour la validité de (6.21) et (6.25). On peut considérer que celà est raisonnablement satisfait pour Pe$\geq$10, puisqu'on a alors $\Lambda_O \geq 2W$.

Le second critère d'applicabilité est la condition $\delta_f \ll W$. Au vu de (6.22), cela nécessite que $k(T_s)$ ne soit pas trop élevé, pour que le second terme compense le premier, qui vaut environ 0.2 à l'entrée de la zone de réaction et atteint 1/2 après une distance Λ_O.

Sans résoudre le problème thermique pour déterminer T_s, il est possible de procéder à une simple estimation, sur la base des niveaux de températures attendus (voir paragraphe 6.2.1 et Table 6.4) ou observés numériquement (Table 6.6). Supposons par exemple que T_p, et donc T_s, sont de l'ordre de 1400°C. Il en découle d'après (6.2b) que k=7.39 m/s. Par conséquent, avec $D = 2\ 10^{-4}$ m^2/s et $W = 1.6\ 10^{-4}$m, $\delta_f/W \approx 0.03$ à l'entrée de la zone de réaction, et $\delta_f/W \approx 0.24$ quand $\overline{[O_2]}$ a décru de moitié par rapport à sa valeur initiale. La condition $\delta_f \ll W$ est donc grossièrement satisfaite dans une région où la moitié de l'oxygène est consommé, et on peut donc s'attendre à voir une flamme près de la paroi solide, dans une zone dont la longueur augmente avec le nombre de Péclet (de l'ordre de W pour Pe=10, et proportionnelle à Pe pour les valeurs supérieures).

Ceci sera confirmé par les résultats des simulations présentés dans la section suivante. A l'inverse, on verra également se produire des situations où le présent modèle ne s'applique pas, soit parce que la zone de réaction est trop courte ($\Lambda_O < W$, Pe faible), soit parce la couche limite devient vite très épaisse et recouvre l'épaisseur du canal ($\delta_f \sim W$, T_s et k grand).

Bien entendu, les simulations ne donnent jamais lieu à des schémas purement de la forme de la figure 6.3, sans aucune contribution de la réaction (6.1a) d'oxydation du carbone en monoxyde, ne serait-ce que parce qu'il est nécessaire d'initier le processus, ce qui requiert au moins la production d'une certaine quantité de CO en amont de la zone de réaction. Néanmoins, on verra que l'analyse qui précède, pour approximative et simplifiée qu'elle soit, prédit des tendances qui sont effectivement vérifiées en pratique.

Pour fixer les idées, il est maintenant possible au vu de (6.29) d'estimer les niveaux de températures requis pour entretenir un régime de fonctionnement. Notons que la validité de (6.29) n'est pas limitée au cas considéré ici où la réaction (2) est supposée absente, mais que (6.18) et (6.28, 6.29) s'appliquent dès que l'oxygène est consommé aux parois avec un taux limité par la diffusion.

Dans le milieu stratifié, on injecte par canal et par unité de largeur un flux d'O_2 égal à $Wv^\star\ [O_2]_{in}$. Pour fonctionner par exemple dans le mode de la figure 6.3a, avec R_1=1/2, et que l'oxygène soit consommé sur une longueur de l'ordre de Λ_O (en supposant le taux constant sur cette longueur, ce qui est une approximation grossière), il faut que $2\Lambda_O\xi_1$ excède R_1 fois ce flux (il y a deux parois). Ceci conduit à $\xi_1 \geq (\pi^2 D/4W)\ R_1\ [O_2]_{in} \approx 4.2$ dans les conditions de nos simulations ($D = 2\ \ 10^{-4}$ m^2/s, $W = 1.6\ 10^{-4}$ m et $[O_2]_{in} = 2.8$ mol/m^3, à 1000K). On peut faire la même estimation pour tous les taux de réaction de tous les régimes de la figure 6.3, et les résultats en sont présentés dans la figure 6.6. On observe notamment que des températures plus basses sont requises dans le cas intermédiaire (avec les deux réactions pariétales) que dans les cas extrêmes (avec une seule réaction pariétale, dont le taux doit être plus grand).

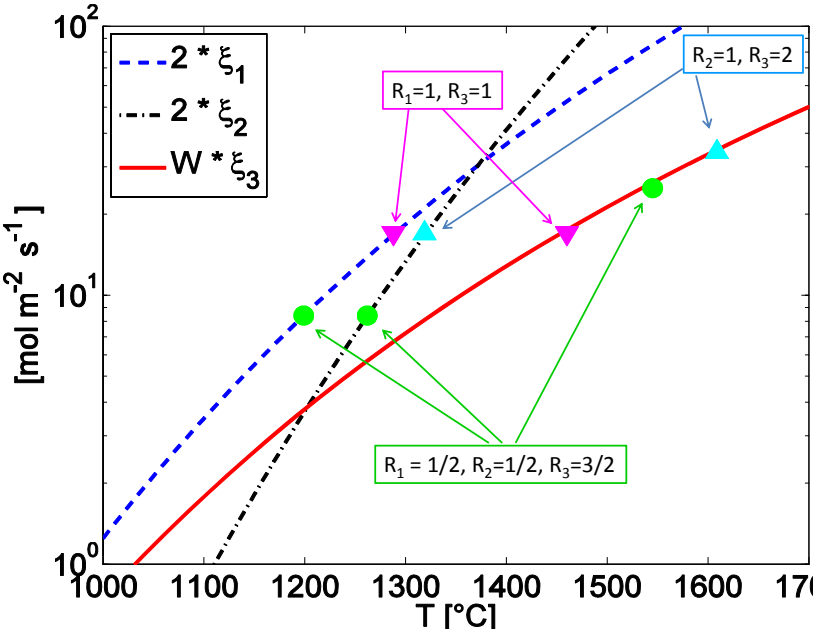


Figure 6.6. Taux de réaction minimaux pour absorber le flux injecté d'oxygène, dans les trois régimes de fonctionnement de la figure 6.3, si on étale la réaction sur une longueur Λ_O.

6.3 Simulations - Généralités

6.3.1 Plage des situations explorées

Comme nous l'avons déjà signalé, nos simulations sont organisées autour d'un cas de référence, pour lequel Pe_O=10 et Δ=0.384. Rappelons qu'il s'agit d'une valeur nominale de Δ, dans le cas d'une oxydation complète du carbone avec consommation totale de l'oxygène ($\omega_C = \omega_O = 0$), et que sa valeur réelle Δ_r est ré-évaluée *a posteriori*. Ceci correspond à une alimentation en air standard $[\mathrm{O_2}]_{in} = 2.8$ mol/m^3 d'$\mathrm{O_2}$, à 1000K, avec un contenu en carbone $[\mathrm{C}]_{in} = 9190$ mol/m^3. Ce cas est étudié en premier lieu (paragraphe 6.4).

L'influence des paramètres Pe et Δ a ensuite été étudiée en les faisant varier autour de la situation de référence. Notons qu'on peut faire varier Δ en jouant sur la teneur en carbone $[\mathrm{C}]_{in}$, ou sur la teneur en oxygène $[\mathrm{O_2}]_{in}$ (voir éqs. 6.7 ou 6.10), avec des résultats attendus très différents puisque le pouvoir calorifique du combustible change dans le premier cas et pas dans le second.

L'ensemble des situations considérées est résumé dans la Table 6.1. Dans le cas Pe_O=10, on a fait varier Δ en modifiant les deux paramètres $[\mathrm{C}]_{in}$ et $[\mathrm{O_2}]_{in}$. Dans tous les autres cas, les variations de Δ résultent de modifications de la teneur en carbone. Les concentrations adoptées pour fixer Δ de ces deux façons sont données dans les Tables 6.2 et 6.3.

Pe_O →	2	3	5	10		20	40
↓ Δ	[C]	[C]	[C]	[C]	[O]	[C]	[C]
0.28	-	-	-	(1)	(1)	-	-
0.32	-	-	-	(3)	(1)	(1)	(1)
0.35	-	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
0.38	(1)	(3)	(1)	(3)		(1)	(1)
0.45	-	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
0.60	-	-	-	(3)	(1)	(1)	(1)
1.50	-	-	-	(3)	-	(1)	-

Table 6.1. Résumé des situations considérées dans le milieu stratifié. Les paramètres du cas (Pe_O=10, Δ=0.38) sont pris comme référence. Les variations de Δ ont été imposées en général en jouant sur le taux de combustible $[C]_{in}$ (voir Table 6.2), mais également dans le cas Pe_O=10 en jouant sur la teneur en oxygène $[O_2]_{in}$ (voir Table 6.3). Pour les cas notés (1), on a utilisé la valeur (3.47b) du taux de la réaction (3.46b). Pour les cas notés (3), on a aussi considéré cette valeur divisée par 20, et une valeur nulle (réaction neutralisée).

Dans certains cas, (indiqués par (3) dans la table 6.1), trois calculs ont été effectués, avec la valeur habituelle (6.2b) de ξ_2 ou en diminuant ce taux de réaction, d'abord en le divisant par 20 puis en l'annulant complètement. Il est en effet apparu dans certains cas que (6.2b) conduisait à des résultats peu réalistes.

Δ	0.28	0.32	0.35	0.38	0.45	0.60	1.5
$[C]_{in}$ [mol/m^3]	6710	7630	8360	9190	10750	14340	35660
$[C]_{in}/[C]_{ref}$	0.73	0.83	0.91	1	1.17	1.56	3.88
T_{ad}	784	891	977	1074	1256	1675	4166

Table 6.2. Teneurs en combustibles utilisées pour imposées les différentes valeurs de Δ, en conservant $[O_2]_{in}$ = 2.8 mol/m^3, à 1000K. La température adiabatique est donnée dans l'hypothèse d'une oxydation totale du carbone en CO_2 (ω_C=0).

Δ	0.28	0.32	0.35	0.38	0.45	0.60
$[O_2]_{in}$ [mol/m^3]	3.84	3.38	3.09	2.8	2.40	1.80
$[O_2]_{in}/[O_2]_{ref}$	1.37	1.207	1.103	1	0.858	0.644

Table 6.3. Teneurs en oxygène à 1000K utilisées pour imposées les différentes valeurs de Δ, en conservant $[C]_{in}$ = 9190 mol/m^3.

Les prédictions des vitesses de front U_F, du nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,S}$, des températures adiabatiques T_{ad} et de plateau T_p en supposant une oxydation totale ($\omega_C = \omega_O = 0$) sont données dans la Table 6.4. Notons qu'elles ne sont pas affectées par les modifications du taux de réaction ξ_2.

Il est à signaler que nos toutes premières simulations, qui ne sont pas décrites ici, ont été conduites avec une valeur plus faible du taux de la réaction homogène

$$\xi_3 = 0.474 \times 10^8 e^{-15098/T} \, [CO] \, [O_2]^{1/2} \tag{6.30}$$

déduite du résultat (3.15) de Howard *et al* (1973), en adoptant une concentration $[H_2O]$=0.133 mol/m^3. Cette valeur correspond, après élévation à 1000K, au contenu en eau d'air à 50% d'hygrométrie à température ambiante. Toutefois, il s'est avéré que ce taux de réaction n'était pas suffisant pour entretenir le processus. En effet, tout l'oxygène était consommé par l'oxydation C + 1/2 O_2 → CO, au dépend de CO + 1/2 O_2 → CO_2 qui ne pouvait plus se produire. Du fait de cette combustion incomplète, le dégagement de chaleur était diminué par un facteur de l'ordre de 1/3 (voir éq. 6.4b, avec ω_C=1), et toutes les simulations aboutissaient à une extinction. Nous avons donc successivement doublé, puis triplé ξ_3, aboutissant ainsi à (6.2c). Nous avons ensuite conservé cette valeur pour tous nos calculs, puisqu'elle donnait des résultats satisfaisants dans le cas de référence, notamment concernant le rapport [CO]/[CO_2] des espèces produites.

6.3.2 Conduite des simulations

Pour des raisons techniques, les simulations sont toujours conduites en plusieurs phases successives. L'objectif est de parvenir au régime établi, qui seul nous intéresse ici, mais ceci peut être relativement couteux en temps de calcul. Nous usons donc d'artifices pour réduire ce coût dans la mesure du possible.

Il n'est bien entendu pas possible de démarrer les simulations dans un système froid. Ceci traduit la situation réelle, où un dispositif d'allumage (flamme de chalumeau pour Ahd *et al* , 2000, chauffage par rayonnement pour Martins *et al* , 2007) doit être prévu pour initier le processus, avant qu'il soit capable de s'auto-entretenir quand un niveau suffisant de température est atteint.

Suivant la technique de Debenest (2003), nos simulations débutent donc toujours par une phase ou le modèle chimique est réduit à la seule réaction d'oxydation complète

$$C + O_2 \rightarrow CO_2. \tag{6.31}$$

De plus, aucune condition de température n'est imposée pour qu'une réaction se produise quand une particule oxydante frappe une paroi qui contient du carbone. Ceci permet de démarrer la simulation dans un système froid, mais assez rapidement, la température s'élève suffisamment pour dépasser le seuil $T_{r,o} = 300$ °C, et la simulation devient *de facto*

U_F [mm/s]

Pe_O → ↓ Δ	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	3.48	3.5	-	-
0.32	-	-	-	3.06	3.07	6.13	12.3
0.35	-	0.84	1.4	2.8	2.8	5.6	11.2
0.38	0.51	0.76	1.27	2.54		5.08	10.2
0.45	-	0.65	1.09	2.18	2.18	4.36	8.71
0.60	-	-	-	1.63	1.63	3.26	6.52
1.50	-	-	-	0.65	-	1.31	-

$\mathrm{Pe}_{F,S}$

Pe_O → ↓ Δ	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	1.92	1.93	-	-
0.32	-	-	-	1.69	1.69	3.38	6.76
0.35	-	0.463	0.772	1.54	1.54	3.09	6.18
0.38	0.281	0.419	0.701	1.40		2.80	5.61
0.45	-	0.359	0.601	1.20	1.20	2.41	4.81
0.60	-	-	-	0.899	0.899	1.80	3.60
1.50	-	-	-	0.359	-	0.723	-

T_{ad} [°C]

Pe_O → ↓ Δ	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	784	1074	-	-
0.32	-	-	-	891	1074	891	891
0.35	-	977	977	977	1074	977	977
0.38	1074	1074	1074	1074		1074	1074
0.45	-	1256	1256	1256	1074	1256	1256
0.60	-	-	-	1675	1074	1675	1675
1.50	-	-	-	4166	-	4166	-

T_p [°C]

Pe_O → ↓ Δ	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	1089	1491	-	-
0.32	-	-	-	1311	1579	1311	1311
0.35	-	1503	1503	1503	1652	1503	1503
0.38	1732	1732	1732	1732		1732	1732
0.45	-	2283	2283	2283	1952	2283	2283
0.60	-	-	-	4188	2684	4188	4188
1.50	-	-	-	8332	-	8332	-

Table 6.4. Prédictions des vitesses de front U_F, du nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,S}$, des températures adiabatiques T_{ad} et de plateau T_p en supposant une oxydation totale ($\omega_C = \omega_O = 0$).

équivalente à l'application de la loi cinétique à seuil (3.43). Cette phase est poursuivie jusqu'à établissement d'un régime établi, ou (l'expérience aidant) simplement jusqu'à ce que l'on juge qu'un niveau suffisant de température est atteint pour assurer le démarrage et l'entretien de la phase suivante.

Celle-ci consiste à opérer une transition graduelle entre le modèle à une seule réaction appliqué jusqu'ici et le modèle à trois réactions (6.1, 6.2) auquel on veut parvenir. Pendant un temps, on gérera donc simultanément les quatre réactions (6.31) et (6.1). Le basculement doit s'étaler sur une période assez longue. Les premiers essais avec une transition trop brusque donnaient lieu à de fortes instabilités (extinctions ou réactions divergentes), du fait des lois cinétiques non linéaires (6.2) appliquées trop loin d'une situation d'équilibre. On l'opère en pratique sur une durée de 20 à 100 τ_{exp}, qui dans le cas du milieu stratifié correspond à un avancement du front de l'ordre de W à $6W$. Au cours de cet intervalle de temps, on diminue linéairement de 1 à 0 la probabilité que la réaction (6.31) se produise lors d'un choc d'une particule oxydante sur une paroi. Dans le même temps, on applique les lois cinétiques (6.2), multipliées par un coefficient qui augmente linéairement de 0 à 1.

A l'issue de cette transition, la simulation est poursuivie dans le cadre du modèle à trois réactions (6.1, 6.2). Il faut en général attendre encore un certain temps pour que le régime établi se mette en place.

Suivant la même idée, qui est de faire l'économie d'une couteuse étape de préchauffage du système si l'on devait conduire une simulation *ab initio*, une grande partie des calculs est opéré en prenant comme état initial le régime établi antérieurement pour d'autres valeurs (pas trop différentes) des paramètres. Par exemple, on peut faire varier Pe_O en modifiant simplement le débit à partir d'une situation préalablement établie, comme le ferait un expérimentateur en ouvrant ou fermant une vanne. De même, on peut augmenter ou diminuer Δ en modifiant $[\mathrm{O}_2]_{in}$, teneur en oxygène dans l'air injecté. Il faut un temps pour que le nouvel état stationaire s'établisse, mais bien plus faible que si l'on redémarrait à partir d'un système froid. Il est même possible de modifier ainsi le contenu en carbone $[\mathrm{C}]_{in}$ (et donc Δ). Plutôt que de modifier le nombre de particules q_c contenues dans les éléments de volume solide, ce qui poserait des problèmes de gestion, on peut modifier leur valeur (en moles), sans oublier de modifier simultanément les autres quantas q_O, q_T, etc. en accord avec la stoechiometrie (voir éq. 4.4).

Ces étapes techniques sont de peu d'intérêt sur le fond, et ne sont généralement pas évoquées dans la présentation des résultats, qui se concentre sur le régime établi. Toutefois, on peut parfois en observer cetaines traces, par exemple dans les profils axiaux de températures, qui peuvent conserver dans leur partie à l'amont du front de réaction une mémoire de l'état dans lequel fonctionnait antérieurement le système.

6.4 Résultats dans le cas de référence : $\mathbf{Pe_O = 10}$, $\mathbf{\Delta_n = 0.38}$

Nous examinons ici en détail les résultats des simulations numériques dans la situation de référence, $\mathrm{Pe}_O = 10$, $\Delta_n = 0.38$, en commençant par le cas où ξ_2 est donné par (6.2b), sans modification.

Les premiers résultats, globaux, sont les concentrations en monoxyde, dioxyde et oxygène dans les gaz en sortie du réacteur. Ces observables sont accessibles à un observateur sans connaissance du détail des processus dans le système. Elles sont tracées en fonction du temps dans la figure 6.7a. Le temps est mesuré par l'avancement de la position X_F du front (définie comme l'abscisse où la quantité de carbone a diminué de moitié), normée par l'ouverture W du canal. Un régime établi est visiblement installé, avec de faibles fluctuations autour de valeurs moyennes, qui sont données dans la Table 6.5, en termes de ω_O et ω_C.

Comme dans tous les cas considérés, tout le carbone est consommé lors du passage du front de réaction ($[\mathrm{C}]_{out}$=0). Il ne s'échappe quasiment par d'oxygène, avec $\omega_O \approx 0.004$, et 17% (resp. 83%) du carbone est oxydé en CO (resp. CO_2).

On peut en déduire les valeurs effectives de Δ_r et ΔH_{eff}, et les valeurs de T_{ad} et T_p qui devraient en résulter (voir Section 6.2.1). Elles sont données dans la Table 6.5. Du fait de l'oxydation incomplète du carbone, Δ_r est un peu inférieur à la valeur nominale, de même que ΔH_{eff} et par conséquent T_{ad}. La baisse de T_p est plus sensible, puisqu'elle résulte à la fois de la diminution de T_{ad} et de l'augmentation de 1-Δ (respectivement en numérateur et dénominateur de l'éq. 2.25).

La figure 6.7b présente des résultats d'un caractère un peu moins global. Ce sont les profils longitudinaux des températures $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$, moyennes volumiques transversales dans les phases solide et gaz, en chaque position le long de l'axe x. Ces profils sont donnés en une série d'instants successifs, régulièrement espacés, et confirment l'établissement du régime, puisqu'ils sont simplement translatés sans déformation. On peut en déduire la vitesse de propagation du front, par une méthode qui diffère du bilan stoechiométrique mais qui donne le même résultat que la valeur donnée dans la Table 6.5. Elle est un peu plus rapide que la valeur nominale, puisque le carbone n'est pas totalement oxydé. Une même quantité d'oxygène injecté permet donc de brûler le contenu en carbone d'une épaisseur plus importante de milieu poreux.

La température du solide présente en amont du front un plateau, dont la valeur correspond bien à ce qu'on attend d'après les prédictions corrigées (Table 6.5). Dans le gaz, un pic important de température existe, qui résulte du dégagement de chaleur consécutif à l'oxydation du monoxyde en phase gazeuse. Toutefois, la capacité calorifique du gaz est négligeable devant celle du solide, et c'est bien $\overline{T_s}$ qui doit être comparée à la prédiction de T_p.

Plus loin en amont du front (au moins $30W$), on observe une valeur un peu supérieure de $\overline{T_s}$. Il s'agit d'un reliquat d'événements antérieurs dans l'histoire de la simulation,

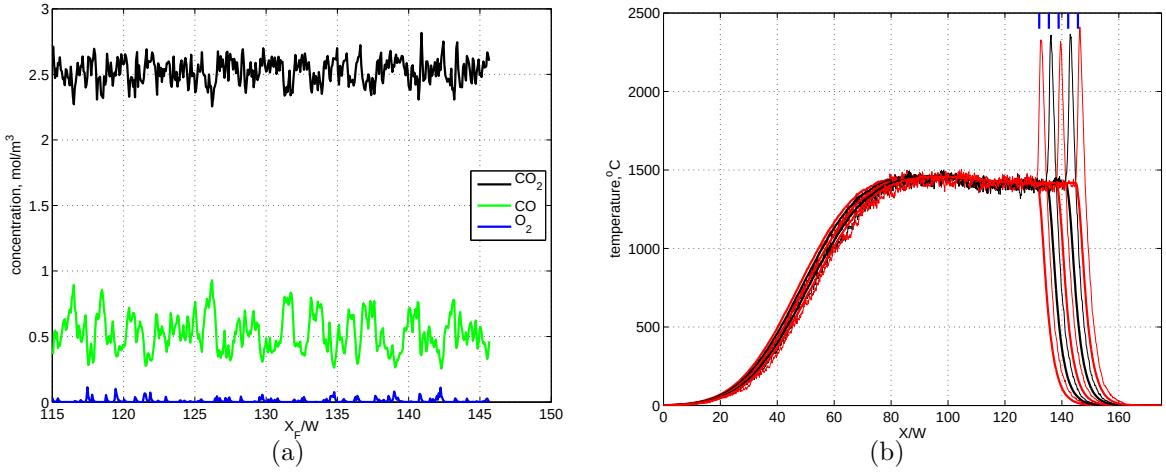


Figure 6.7. (a) Concentrations dans les gaz en sortie, en fonction du temps quantifié par la position du front de réaction X_F. (b) Profils longitudinaux de températures moyennes transverses (traits épais pour le solide, traits fins pour le gaz), en quelques instants successifs régulièrement espacés.

notamment la phase initiale avec une seule réaction d'oxydation (qui donne lieu à une oxydation complète et donc à une valeur de T_p supérieure). Toutefois, cette mémoire dans le profil de $\overline{T_s}$ n'a pas d'effet sensible sur le fonctionnement au cours de la période considérée.

Le schéma réactionnel global est illustré dans la figure 6.8.[4] Il apparaît que l'attaque du carbone fixe est réalisée pour des parts sensiblement équivalentes par l'oxygène et par le dioxyde qui est produit dans le canal. L'oxygène est consommé pour environ 70% dans la réaction en phase gazeuse. On peut décomposer le dégagement de chaleur comme suit (par mole de O_2 injectée) :

– A la paroi : $\Delta H_{eff,s} = -\left(R_1 \Delta H_{c1} + R_2 \Delta H_{c2}\right) = -21$ kJ ;
– Dans le canal : $\Delta H_{eff,g} = -R_3 \Delta H_{c3} = +396$ kJ ;

Le bilan des deux réactions pariétales est donc légèrement endothermique, et la production nette de chaleur se situe dans le canal, par la seconde oxydation du carbone. Le solide

[4] Une petite discordance doit être signalée et expliquée. Les données de simulations dans la Table 6.5 (et dans toutes les tables du même type qui sont présentées par la suite) sont déduites de la mesure des concentrations $[O_2]_{out}$, $[CO]_{out}$ et $[CO_2]_{out}$ dans le gaz en sortie de réacteur, à l'exception de R_1, R_2, R_3, qui rappelons le ne peuvent pas se déduire de ces concentrations et doivent donc être mesurées indépendamment. En revanche, les flux indiqués dans la figure 6.8 sont déduits de R_1, R_2, R_3, selon les relations données dans la figure 6.2, de même que $\Delta H_{eff,s}$ et $\Delta H_{eff,g}$ dont l'évaluation nécessite la connaissance des R_i. Dans un régime parfaitement établi et en l'absence de bruit statistique, les deux estimations des flux devraient bien sûr être en parfait accord. Toutefois, ces deux procédures distinctes, avec des périodes de mesure et des pondérations temporelles qui peuvent différer, ne donnent pas toujours en pratique exactement les mêmes résultats. Par exemple, dans le cas présent, on obtient $\omega_C = 0.168$ et $\omega_O = 0.004$ (table 6.5), ou $\omega_C = 0.153$ et $\omega_O = 0.005$ (figure 6.8). Il se trouve que ces écarts sont les plus grand observés parmi tous les cas couverts par nos simulations.

	Prédictions	Résultats numériques		
		(ξ_2)	($\xi_2/20$)	$\xi_2 = 0$
U_F [mm/s]	2.54	2.8	2.5	2.3
Δ_n, Δ_r	0.384	0.355	0.391	0.43
T_{ad} [°C]	1074	944	1035	1031
T_p [°C]	1732	1464	1700	1816
ω_C	0	0.17	0.051	0.055
ω_O	0	0.0039	0.038	0.13
R_1		0.58	0.58	0.89
R_2		0.50	0.41	0.00
R_3		1.42	1.35	0.85
ΔH_{eff} [kJ/mol]	395	347	380	379
$Pe_{F,S}$	1.40	1.54	1.38	1.27

Table 6.5. Principaux paramètres pour le cas de référence Pe_O=10, Δ=0.38. Valeurs prédites pour $\omega_O = \omega_C = 0$, et valeurs obtenues dans les simulations, avec ξ_2 donné par (6.2b), en le divisant par 20 ou en l'annulant.

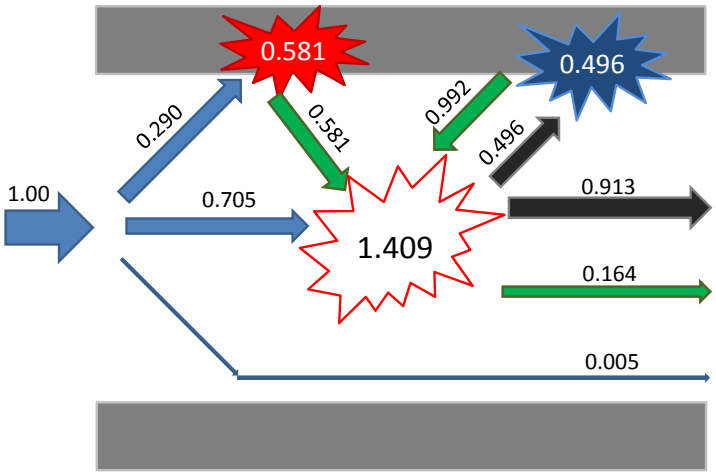


Figure 6.8. Schéma réactionnel global, dans le cas de référence,Pe_O=10, Δ=0.38, avec ξ_2 donné par (6.2b). Les notations sont définies dans la figure 6.2.

n'est chauffé que par l'intermédiaire de la conduction depuis cette source dans le gaz.[5]

Ceci est une différence importante par rapport au cas du modèle à une seule réaction, utilisé par Debenest (2003) ou dans la phase initiale de nos simulations, où toute l'énergie est libérée à la surface du solide et immédiatement transférée pour l'essentiel dans son volume (voir éq. 2.15). Dans le cas présent, un pic de température très marqué existe dans

[5] Il est probable que la prise en compte des échanges radiatifs serait ici nécessaire. Ce point est abordé dans un travail séparé dans l'équipe (Roudani, 2008) mais n'est pas considéré ici.

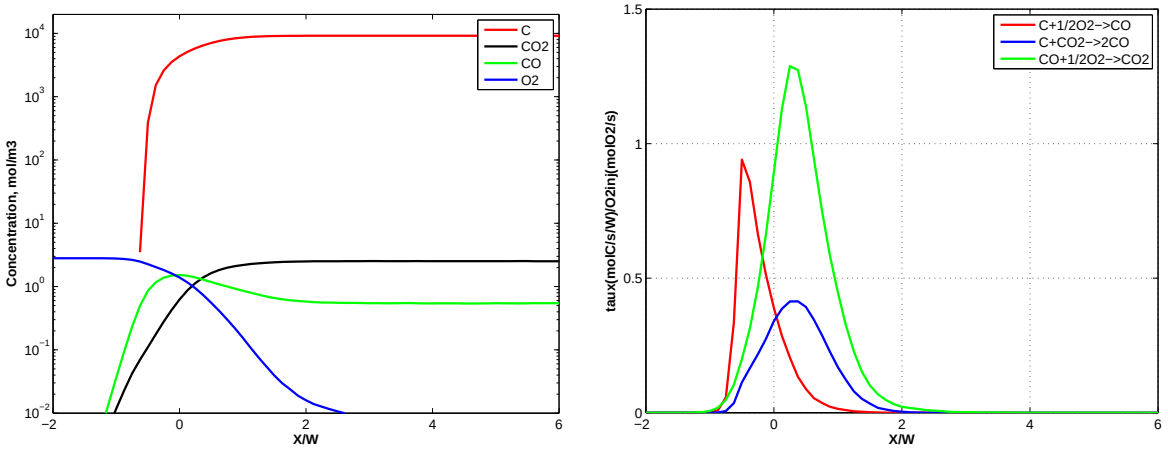


Figure 6.9. Profils longitudinaux de concentrations (a) et de taux de réactions (b). Les abscisses sont mesurées par rapport à la position du front X_F et normées par W. Les taux de réactions sont mesurés par mole de O_2 injectée et par longueur W de canal.

le gaz, et $\overline{T_g}$ est nettement supérieure à $\overline{T_s}$ à partir de X_F et sur une grande distance à l'aval (figure 6.7b). Dans le modèle à une seule réaction, ce pic n'existe pas, et l'écart entre $\overline{T_g}$ et $\overline{T_s}$ est beaucoup plus modéré (voir par exemple figure 5.2, pour $\{O\}$).

L'existence d'un régime établi permet de présenter les résultats dans un repère mobile lié à la position du front, et d'en prendre des moyennes sur une période assez longue. Ceci a l'avantage de réduire sensiblement le bruit statistique, toujours présent dans ces simulations qui reposent sur des algorithmes stochastiques. Les résultats qui suivent sont présentés en ces termes.

Les profils de concentrations (moyennes par section transversale) des différentes espèces sont tracés dans la figure 6.9a. D'après le profil de $\overline{[O_2]}$, la zone de réaction s'étend sur environ $3W$, au cours desquels $\overline{[O_2]}$ diminue et $\overline{[CO_2]}$ augmente de façon monotone. $\overline{[CO]}$ passe par un maximum, avant de décroître vers sa valeur en sortie de réacteur. Ces comportements s'expliquent clairement en considérant les taux des trois réactions, dont les profils sont tracés dans la figure 6.9b. Ils sont ramenés aux taux d'injection de l'oxygène, et exprimés par longueur W de canal.

L'oxygène produit du CO sur la paroi (réaction 1) sur une longueur environ W en amont de X_F, puis cette réaction cesse pratiquement. L'oxydation du CO (réaction 3) commence immédiatement, et une partie du CO_2 produit réagit à nouveau avec le carbone à la paroi (réaction 2). La production de CO (réactions 1 + 2) est maximale aux alentours de X_F, ce qui explique le pic observé dans le profil de sa concentration. Elle cesse vers $X_F + W$, tandis que son oxydation (réaction 3) se poursuit un peu plus loin.

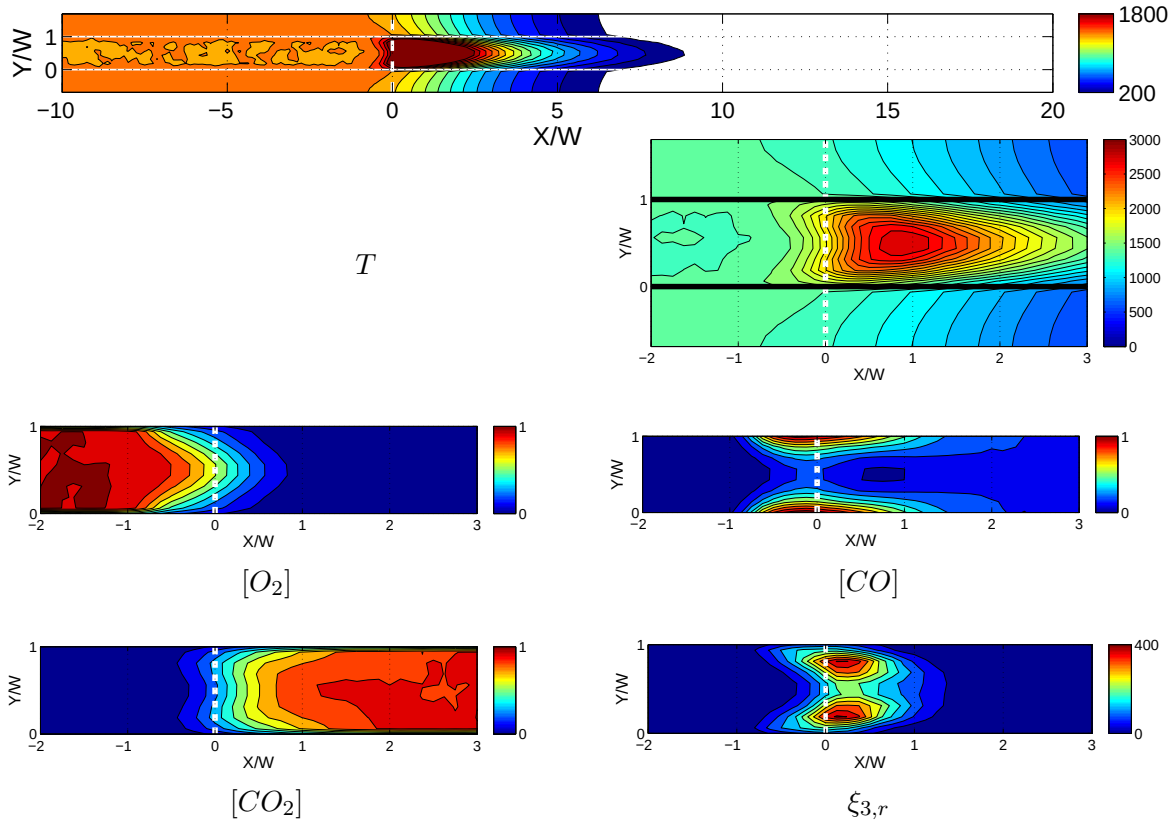


Figure 6.10. Champs de température (vue globale et zoom sur la zone de réaction), champs de concentration (normées par la concentration $[O_2]_{in}$), et taux $\xi_{3,r}$ de la réaction homogène (en kmol de CO oxydé par m^3 et par seconde), dans le cas de référence.

Enfin, l'information complète et détaillée fournie par les simulations (et visualisable grâce au caractère 2d de la configuration) est donnée dans la figure 6.10, sous la forme de cartes de champs de température, de concentrations et de taux de réaction. Cette figure confirme tous les éléments déduits des profils moyens vu précédemment, en termes par exemple d'étendue axiale pour les zones des différentes réactions.

Elle montre également que la réaction (3) d'oxydation du CO se produit dans deux zones qui sans être minces, possèdent une morphologie rappelant les flammes pariétales évoquées dans le modèle de la Section 6.2.3. Elles sont allongées, sur une distance de l'ordre de W, et parallèles aux parois. Puisqu'elles sont le siège de toute la production nette de chaleur, un point chaud très marqué est visible dans le canal, dans la partie centrale entre les deux flammes.

Il convient de ne pas confondre le taux de réaction ξ_3 prédit par la loi cinétique (6.2c) et le taux réel $\xi_{3,r}$ présenté dans la figure. Ce dernier est le taux effectivement observé dans les simulations, au maximum égal à ξ_3 et éventuellement inférieur quand les flux diffusifs

sont limitants. Dans le cas présent, la carte du champs ξ_3, évalué à partir des champs de T, $[O_2]$ et [CO] dans la figure 6.10, est quasiment identique à celle de $\xi_{3,r}$, et l'intégrale de $\xi_{3,r}$ sur tout le domaine n'est inférieure que de 1% à l'intégrale de ξ_3. Cette différence n'est pas significative, puisque qu'elle s'explique aisément par une différence du mode d'évaluation : ξ_3 est calculé en utilisant la concentration [CO] moyenne sur un élément de volume de la discrétisation, tandis que les simulations évaluent la probabilité de réaction pour chaque particule q_{CO}, ce qui revient à utiliser la concentration strictement locale de monoxyde.

Dans le reste de cette Section, nous considérons deux variantes du cas de référence précedent, où la loi cinétique de la réaction (6.1b) est modifiée (ralentie), en divisant par 20 le taux ξ_2 donné par (6.2b), ou en l'annulant complètement.

La figure 6.11 fait le pendant de la figure 6.7. Elle donne les concentrations dans le gaz en fonction du temps (a,c), et les profils longitudinaux de température en des instants successifs (b,d). Les simulations ont été conduites en partant du régime établi dans le cas considéré précédemment, en modifiant la valeur de ξ_2, et en attendant qu'un nouveau régime stationnaire s'établisse. Le front se trouvait à X_F un peu inférieur à $200W$ quand la modification est intervenue. Le système se trouvant subitement très loin de sa nouvelle position d'équilibre, une phase un peu chaotique s'en suit, visible dans les courbes de la figure 6.7a,c pour les concentrations en sortie. Le front doit progresser d'environ $15W$ avant qu'une nouvelle situation stable soit atteinte, au cours de laquelle les données peuvent être recueillies. Les profils de températures font apparaître un nouveau plateau, plus élevé que précédemment, mais conservent dans leur partie amont la mémoire de l'épisode précédent. On note également que le pic de température dans le gaz est très atténué dans le cas $\xi_2 = 0$, ce qui sera expliqué par la suite.

Les paramètres pour les deux nouvelles situations sont regroupés dans la Table 6.5, en comparaison avec les précédents. Globalement, la quantité de monoxyde émise diminue d'un facteur 3. Cette oxydation plus complète du carbone augmente le contenu calorifique, et donc T_{ad}. Il s'avère aussi qu'une partie de l'oxygène s'échappe sans réagir, surtout dans dans le cas où $\xi_2 = 0$ (13%). Ces deux faits concourrent à diminuer la vitesse du front et à augmenter Δ_r, et donc à augmenter sensiblement T_p. Ceci correspond bien à l'augmentation de $\overline{T_s}$ observée dans la figure 6.7b,d.

Les nouveaux schémas réactifs sont donnés dans la figure 6.12. Quand $\xi_2 = 0$, le schéma se simplifie puisque R_2 est nécessairement nul. Du coup, R_3 est de l'ordre de R_1, légèrement inférieur puisqu'une partie du monoxyde s'échappe du système. En revanche, quand on divise ξ_2 par 20, les taux effectifs de réaction changent très peu par rapport au cas où ξ_2 reste conforme à (6.2b). Ceci démontre que dans la situation de référence, le taux effectif de la réaction (2) est limité en premier lieu par les apports diffusifs, et non par la loi cinétique. Ceci implique que les conditions d'applicabilité du modèle de flamme

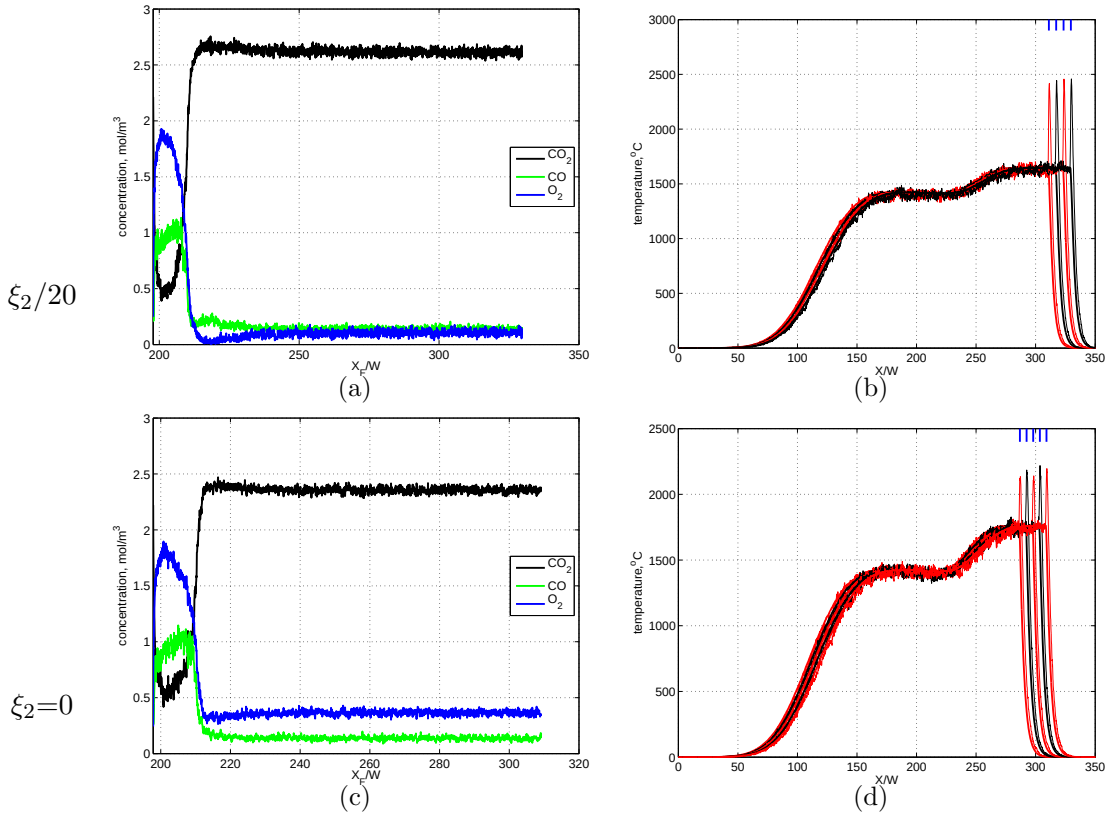


Figure 6.11. Concentrations dans les gaz en sortie, en fonction du temps quantifié par la position du front de réaction X_F (a,c), et profils longitudinaux de températures moyennes transverses (traits épais pour le solide, traits fins pour le gaz), en quelques instants successifs régulièrement espacés (b,d), pour le cas de référence Pe_O=10, Δ=0.38, avec un taux de réaction ξ_2 divisé par 20 (en haut) ou annulé (en bas). Les courbes en (a,c) sont tracées à partir du moment ou la modification de ξ_2 est effectuée, à partir du régime précédemment établi avec sa valeur (6.2b).

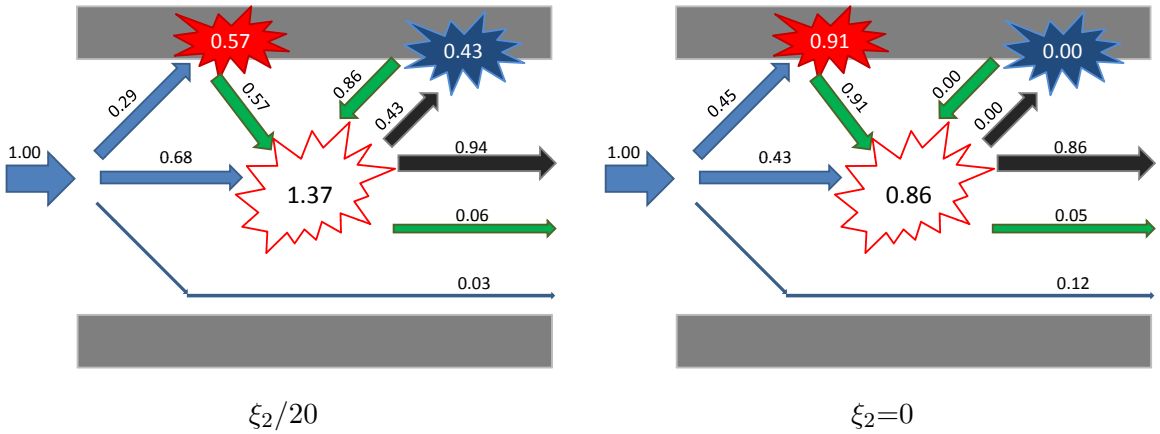
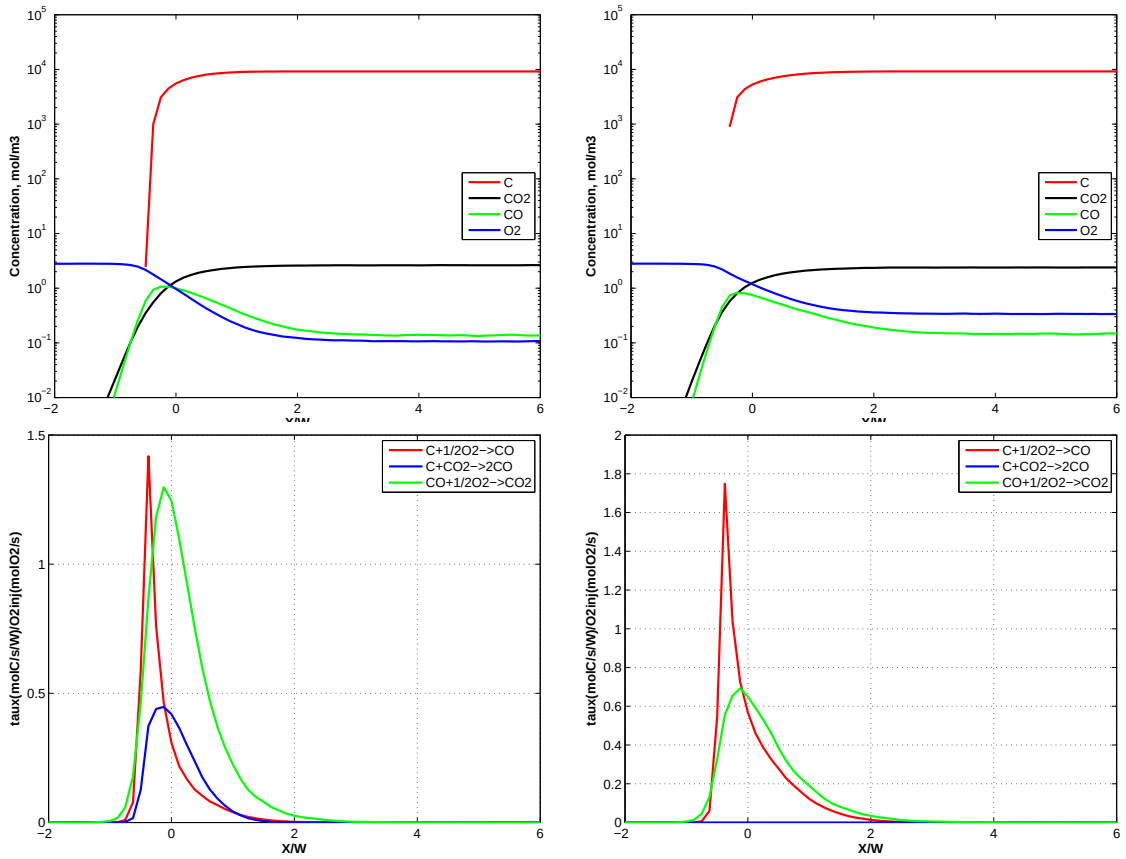


Figure 6.12. Schémas réactionnels globaux, dans le cas de référence Pe_O=10, Δ=0.38, avec un taux de réaction ξ_2 divisé par 20 ou annulé. Les notations sont définies dans la figure 6.2.



$\xi_2/20$ ξ_2=0

Figure 6.13. Profils longitudinaux de concentrations (en haut) et de taux de réactions (en bas), dans le cas de référence Pe_O=10, Δ=0.38, avec un taux de réaction ξ_2 divisé par 20 ou annulé. Mêmes conventions que dans la figure 6.9.

mince proche de la paroi de la Section 6.2.3 ne peuvent pas être satisfaites, puisqu'une forte valeur de k ne permet pas de maintenir $\delta_f \ll W$.

Quand ξ_2 est divisé par 20, l'oxygène est toujours consommé à près de 70% par l'oxydation du CO, et les bilans de chaleur changent peu : $\Delta H_{eff,s}$ = -7 kJ à la paroi et $\Delta H_{eff,g}$ = +380 kJ dans le canal par mole de O_2 injecté. En revanche, l'oxygène se répartit de façon à peu près égale entre les oxydations primaires et secondaires du carbone, quand ξ_2 est annulé, et le bilan à la paroi est cette fois exothermique, $\Delta H_{eff,s}$ = +98 kJ, pour $\Delta H_{eff,g}$ = +239 kJ dans le canal.

Les profils longitudinaux de concentration et de taux de réaction sont donnés dans la figure 6.13. Ils présentent quelques différences avec le cas précédent (figure 6.9). La principale est bien sûr la disparition de la réaction (2) quand ξ_2=0. Mais même dans le cas de ξ_2 divisé par 20, pour lequel les taux globaux R_1, R_2 et R_3 sont peu affectés, la localisation des réactions est un peu différente, avec un étalement axial un peu plus faible. Les pics des courbes pour les trois taux de réaction sont presque à la même position, au

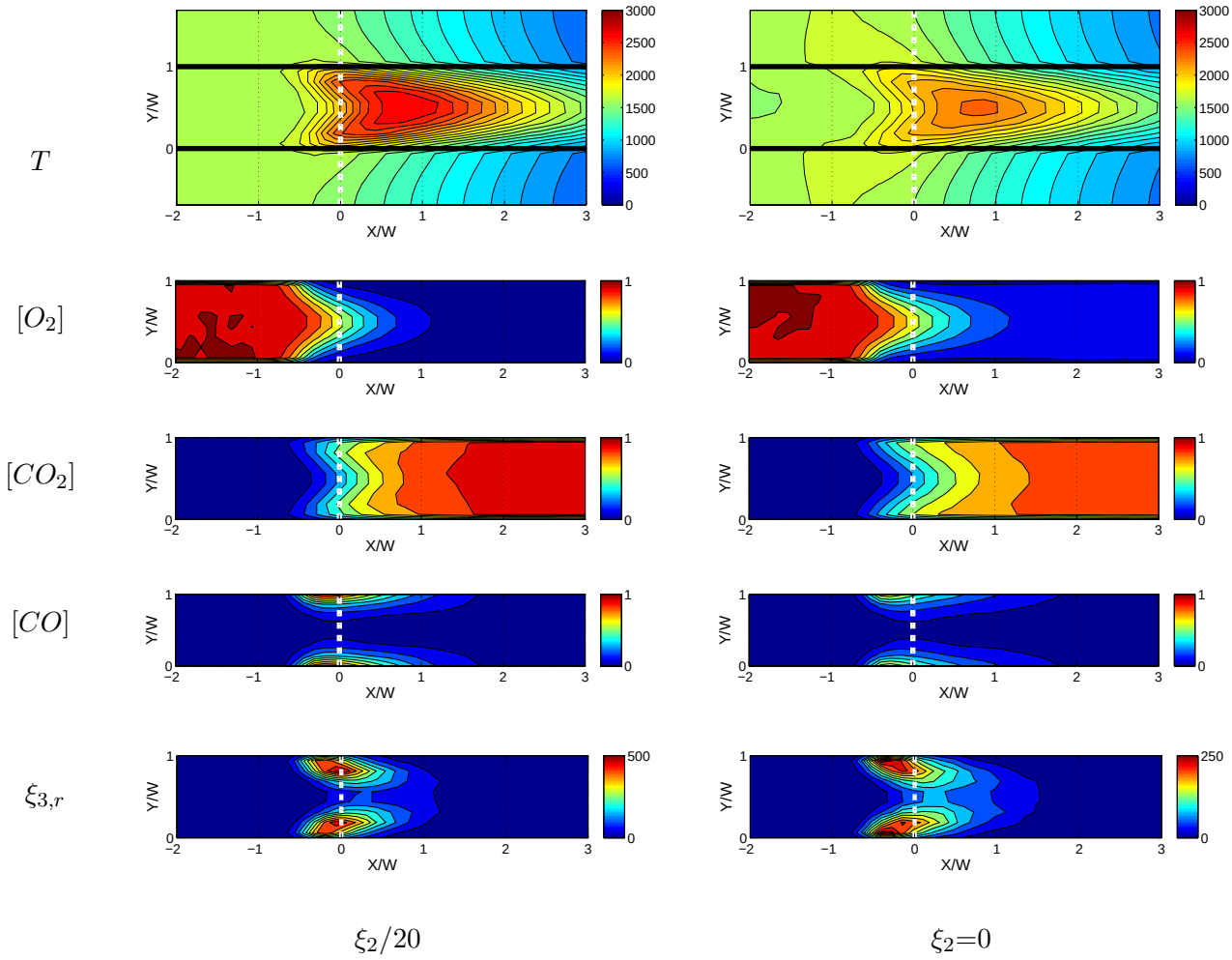


Figure 6.14. Champs de température, de concentrations (normées par la concentration $[O_2 1]_{in}$), et taux $\xi_{3,r}$ de la réaction homogène (en kmol de CO oxydé par m^3 et par seconde), dans le cas de référence Pe_O=10, Δ=0.38, avec un taux de réaction ξ_2 divisé par 20 ou annulé.

lieu de s'étager sur une distance de l'ordre de W dans le cas précédent. Quand ξ_2=0, les formes des deux courbes pour les taux de réaction différent un peu (pic plus aigu pour la production de CO), mais elles s'étalent sur la même plage, suggérant que le CO est oxydé en CO_2 dans le gaz très peu en aval de son lieu de production (et sans la possibilité dans ce cas de revenir réagir sur le solide pour reformer du CO).

Finalement, les champs locaux de température, concentrations et taux de la réaction homogène sont présentés dans la figure 6.14, et ils présentent plusieurs différences significatives par rapport à ceux de la figure 6.10.

En premier lieu, la paroi solide reçoit pour ξ_2=0 un bilan net positif de chaleur (+ 98 kJ/mole de O_2). Le champ de température présente maintenant un point chaud

dans le solide, un peu en amont de X_F, correspondant au pic de la réaction d'oxydation qui produit CO (voir figure 6.13). Quand ξ_2 est divisé par 20 mais non nul, le bilan du solide est presque athermique (-7 kJ/mol O_2), l'apport de chaleur de la réaction (1) est contrebalancé par la consommation qu'en fait presque au même endroit la réaction (2), et le point chaud n'existe pas. Du côté du gaz, le dégagement de chaleur est beaucoup plus faible quand ξ_2=0 (+239 kJ/mol O_2 au lieu de près de 400), et le point chaud est beaucoup moins marqué. Ceci se traduit par le pic moins élevé dans la figure 6.11d.

Les champs de concentrations montrent un reliquat d'oxygène à l'aval quand ξ_2=0, et en conséquence, un déficit en CO_2. L'oxygène résiduel est réparti sensiblement uniformément dans le canal, ce qui indique qu'il n'est pas entraîné par l'écoulement au centre du canal sans avoir le temps de diffuser vers la paroi pour réagir, mais plutôt que la température du solide est insuffisante pour assurer un taux de réaction (1) important.

La concentration en monoxyde diminue quand on divise ξ_2 par 20, et devient presque invisible dans la figure 6.14 quand ξ_2=0, ce qui confirme que le CO produit à la paroi est presque immédiatement oxydé dans le gaz environnant. Ces diminutions se traduisaient également par la baisse sensible du pic de $\overline{[CO]}$ dans la figure 6.13.

Enfin, la flamme dans le canal, révélée par le taux de la réaction homogène, se rapproche de la paroi quand on divise ξ_2 par 20, ce qui est conforme à ce qu'on attend, puisque dans le cadre du modèle de la Section 6.2.3 δ_f diminue quand ce taux de réaction diminue. Le cas où le CO_2 n'attaque pas du tout la paroi (ξ_2=0) sort bien sûr complètement du cadre de ce modèle, et ne peut pas être interprété en ces termes.

Il est intéressant de noter que le couplage entre les réactions (2) et (3), et les flux diffusifs de CO_2 (canal → paroi) et de CO (paroi → canal) "pompent" le carbone du solide pour l'amener dans la zone de réaction en phase gazeuse. Mais dans le même temps, ils pompent également de la chaleur, en déplaçant son taux de production de la paroi (où le bilan net est presque athermique) vers le canal (où tout le pouvoir calorifique du combustible est libéré). On verra dans la Section suivante que ce transfert est parfois encore plus important, avec un bilan d'énergie de réaction fortement négatif pour le solide.

6.5 Remarques générales pour l'ensemble des cas considérés

6.5.1 Présentation synthétique des résultats

Un grand nombre de simulations a été effectué, et il est malheureusement impossible de décrire ici en détail tous les résultats obtenus. Dans le premier paragraphe de cette section, nous allons donc tenter de dégager certaines tendances générales et grandes classes de comportements. Ensuite, nous considérerons certains cas de façon plus spécifique.

En ensemble complet d'indicateurs globaux, pour toutes les simulations effectuées, est donné dans les tableaux regroupés dans l'Appendice B. On peut y trouver

– les vitesses de front U_F effectivement obtenues ;

– le nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,s}$ qui en résulte ;
– la fraction molaire ω_C de CO dans les oxydes de carbone en sortie du réacteur ;
– la fraction ω_O d'oxygène qui s'échappe sans avoir réagi ;
– les valeurs réelles Δ_r de Δ et les chaleurs effectives de réaction ΔH_{eff} qui en résultent, ré-évaluées *a posteriori* ;
– les températures adiabatiques T_{ad} et de plateau T_p ;
– les taux de réaction effectifs R_1, R_2 et R_3 ;
– les bilans nets $\Delta H_{eff,s}$ et $\Delta H_{eff,g}$ pour le solide et le gaz.

Un examen de ces résultats montre que les simulations avec un taux de réaction ξ_2 divisé par 20 sont toujours très comparables à ceux obtenus avec sa valeur déduite de la loi cinétique (6.2b) non modifiée. En termes des paramètres globaux listés ci-dessus, les différences les plus notables surviennent dans le cas Pe_O=10, Δ=0.38 (notamment concernant le taux ω_C de production de monoxyde), que nous venons d'examiner en détail. Nous allons donc dans la suite considérer essentiellement les deux cas où la réaction (2) obéit à la loi cinétique (6.2b) et où cette réaction est totalement inhibée ($\xi_2 = 0$). Les Tables 6.6 et 6.7 résument les résultats globaux obtenus dans ces deux situations. Certains indicateurs un peu redondants n'y sont pas repris, comme par exemple ΔH_{eff} qui résulte directement de ω_C via l'éq. 6.4b.

6.5.2 Tendances générales

Un examen de la Table 6.6 permet de dégager deux grandes familles de situations, qui se regroupent dans les parties au dessus (zone A) et en dessous (zone B) de la ligne de séparation tracée dans les tableaux (les deux zones sont délimitées plus clairement dans la figure 6.15a). On peut en effet observer les effets suivants.

- La valeur réelle Δ_r est très supérieure à Δ_n dans la zone A, alors que les différences sont modérées dans la zone B.
- Ceci résulte d'un taux très important de production de monoxyde dans la zone A ($\omega_C > 1/2$) alors qu'il est généralement beaucoup plus modéré dans la zone B, et d'un très fort taux d'oxygène qui ne réagit pas ($\omega_O > 1/2$), alors qu'il n'y a quasiment pas de O_2 dans les gaz en sortie dans la zone B (ω_O toujours inférieur à 10% et généralement moins que 1%).
- En conséquence, ΔH_{eff} et donc T_{ad} sont beaucoup plus faibles dans la zone A (T_{ad} de l'ordre de $300 \sim 500^\circ$) que dans la zone B (T_{ad} de l'ordre de $800 \sim 1200^\circ$) ; cette différence va bien au delà de ce qu'on attend au vu de la seule différence en teneur $[\mathrm{C}]_{in}$ en carbone (cf. Table 6.4). [6]

[6] Notons toutefois que malgré des valeurs de T_{ad} beaucoup plus faibles, les températures de plateau T_p ne sont pas beaucoup plus faibles dans la zone A que dans la zone B. Ceci tient à la forte diminution du dénominateur de (2.25), quand Δ_r se rapproche de 1.

	$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
Δ_r	0.28	-	-	-	0.78	1.54	-	-
	0.32	-	-	-	0.71	0.31	0.70	0.64
	0.35	-	0.65	0.67	0.65	0.33	0.37	0.38
	0.38	0.55	0.61	0.35	0.355	0.355	0.365	0.37
	0.45	-	0.35	0.36	0.373	0.40	0.386	0.392
	0.60	-	-	-	0.421	0.495	0.437	0.44
	1.50	-	-	-	0.75	-	0.77	-
ω_C	0.28	-	-	-	0.85	0.81	-	-
	0.32	-	-	-	0.80	0.099	0.70	0.51
	0.35	-	0.83	0.80	0.73	0.13	0.035	0.023
	0.38	0.77	0.79	0.24	0.17	0.17	0.11	0.088
	0.45	-	0.46	0.40	0.34	0.25	0.285	0.26
	0.60	-	-	-	0.6	0.42	0.55	0.53
	1.50	-	-	-	0.998	-	0.98	-
ω_O	0.28	-	-	-	0.79	0.89	-	-
	0.32	-	-	-	0.73	0.0079	0.70	0.63
	0.35	-	0.68	0.68	0.65	0.0046	0.078	0.097
	0.38	0.57	0.62	0.0156	0.0039	0.0039	0.0043	0.0052
	0.45	-	0.007	< 0.001	< 0.001	0.003	< 0.001	< 0.001
	0.60	-	-	-	< 0.001	0.043	< 0.001	< 0.001
	1.50	-	-	-	< 0.001	-	0	-
T_{ad} [°C]	0.28	-	-	-	303	446	-	-
	0.32	-	-	-	377	997	441	562
	0.35	-	396	411	466	972	949	957
	0.38	479	461	886	944	944	986	1006
	0.45	-	839	890	943	884	995	1017
	0.60	-	-	-	950	746	1014	1039
	1.50	-	-	-	1174	-	1231	-
T_p [°C]	0.28	-	-	-	1289	819	-	-
	0.32	-	-	-	1298	1438	1456	1559
	0.35	-	1152	1244	1336	1448	1512	1551
	0.38	1064	1187	1351	1464	1464	1553	1601
	0.45	-	1290	1391	1504	1465	1621	1672
	0.60	-	-	-	1640	1478	1800	1867
	1.50	-	-	-	4723	-	5272	-

Table 6.6. Résumé des résultats globaux des simulations numériques, quand ξ_2 obéit à la loi cinétique (6.2b). (suite de la Table page suivante)

	$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
R_1	0.28	-	-	-	0.37	0.18	-	-
	0.32	-	-	-	0.44	0.3	0.45	0.48
	0.35	-	0.55	0.52	0.51	0.49	0.63	0.6
	0.38	0.69	0.62	0.6	0.58	0.58	0.53	0.53
	0.45	-	0.51	0.49	0.47	0.7	0.43	0.42
	0.60	-	-	-	0.34	0.89	0.31	0.30
	1.50	-	-	-	0.049	-	0.073	-
R_2	0.28	-	-	-	0.002	0.002	-	-
	0.32	-	-	-	0.006	0.65	0.014	0.029
	0.35	-	0.005	0.007	0.014	0.58	0.31	0.3
	0.38	0.012	0.010	0.52	0.50	0.50	0.53	0.51
	0.45	-	0.77	0.76	0.73	0.44	0.74	0.73
	0.60	-	-	-	1.09	0.32	1.1	1.07
	1.50	-	-	-	1.93	-	1.9	-
R_3	0.28	-	-	-	0.058	0.04	-	-
	0.32	-	-	-	0.09	1.6	0.15	0.29
	0.35	-	0.11	0.11	0.15	1.5	1.22	1.19
	0.38	0.17	0.14	1.36	1.42	1.42	1.46	1.46
	0.45	-	1.47	1.51	1.53	1.29	1.57	1.58
	0.60	-	-	-	1.66	1.02	1.7	1.71
	1.50	-	-	-	1.94	-	1.93	-
$\Delta H_{eff,s}$	0.28	-	-	-	40.6	19.6	-	-
	0.32	-	-	-	47.6	-78.9	47.4	48.1
	0.35	-	60.0	56.3	54.0	-45.9	16.2	14.6
	0.38	74.2	66.7	-23.3	-21.4	-21.4	-32.8	-29.4
	0.45	-	-76.4	-76.9	-73.9	1.5	-80.1	-79.5
	0.60	-	-	-	-150	43.2	-156	-151
	1.50	-	-	-	-328	-	-320	-
$\Delta H_{eff,g}$	0.28	-	-	-	16.3	11.3	-	-
	0.32	-	-	-	25.3	450	42.2	81.6
	0.35	-	30.9	30.9	42.2	422	343	335
	0.38	47.8	39.3	383	396	396	411	411
	0.45	-	414	425	430	363	442	445
	0.60	-	-	-	467	287	478	481
	1.50	-	-	-	546	-	543	-

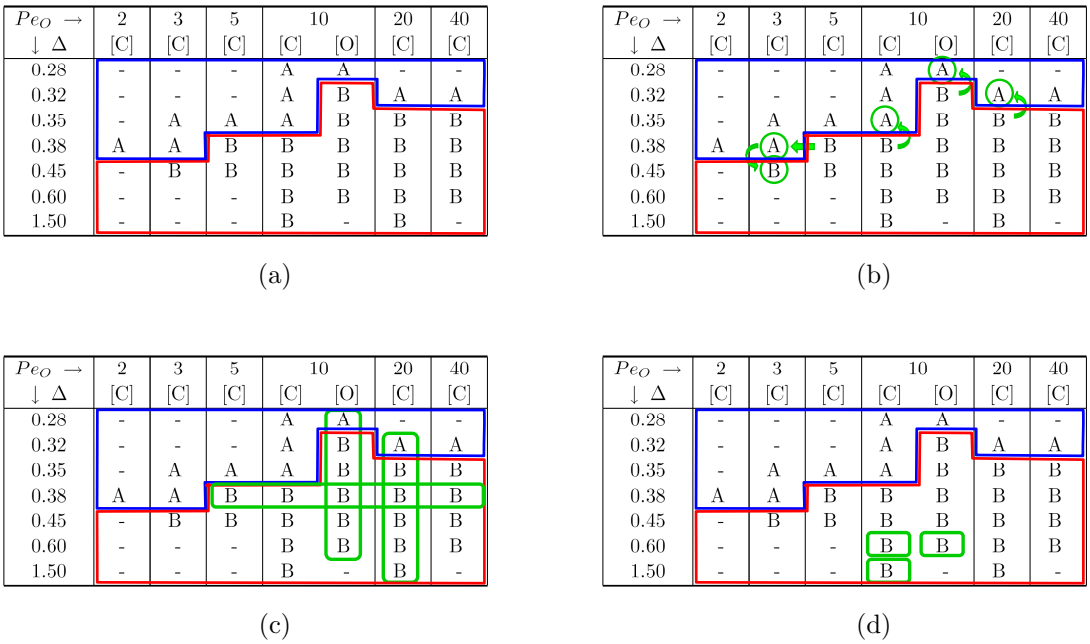
Table 6.6. (suite) Résumé des résultats globaux des simulations numériques, quand ξ_2 obéit à la loi cinétique (6.2b).

	$Pe_O \rightarrow$ $\downarrow \Delta_n$	3 [C]	10 [C]
Δ_r	0.32	-	0.72
	0.38	0.61	0.43
	0.60	-	0.60
	1.50	-	1.50
ω_C	0.32	-	0.77
	0.38	0.77	0.055
	0.60	-	0.015
	1.50	-	0.000
ω_O	0.32	-	0.73
	0.38	0.60	0.13
	0.60	-	0.002
	1.50	-	0.000
T_{ad} [°C]	0.32	-	398
	0.38	477	1031
	0.60	-	1655
	1.50	-	4165
T_p [°C]	0.32	-	1427
	0.38	1213	1816
	0.60	-	4116
	1.50	-	8367

	$Pe_O \rightarrow$ $\downarrow \Delta_n$	3 [C]	10 [C]
R_1	0.32	-	0.445
	0.38	0.64	0.89
	0.60	-	1.01
	1.50	-	1.00
R_2	0.32	-	0
	0.38	0	0
	0.60	-	0
	1.50	-	0
R_3	0.32	-	0.103
	0.38	0.15	0.85
	0.60	-	0.99
	1.50	-	0.999
$\Delta H_{eff,s}$	0.32	-	49.2
	0.38	70.8	98.4
	0.60	-	112
	1.50	-	111
$\Delta H_{eff,g}$	0.32	-	28.9
	0.38	42.2	239
	0.60	-	278
	1.50	-	281

Table 6.7. Résumé des résultats globaux des simulations numériques, quand la réaction (2) est inhibée ($\xi_2 = 0$).

- La différence la plus criante concerne le taux de réaction R_2, qui est quasiment nul dans la zone A, alors qu'il est généralement de l'ordre de R_1 dans la zone B ; il n'y a quasiment pas d'attaque du carbone par CO_2.
- Ceci tient à la très faible production de CO_2 dans le canal, démontrée par les faibles valeurs de R_3 dans la zone A ; elles atteignent au maximum 0.3, et sont généralement inférieures à 0.2, alors qu'elles sont toujours supérieures à 1 dans la zone B.
- En conséquence, le bilan net $\Delta H_{eff,s}$ de production de chaleur aux parois est positif dans la zone A, alors qu'il est toujours négatif et parfois très fortement dans la zone B. Simultanément, avec un faible taux d'oxydation de CO en CO_2, la production de chaleur $\Delta H_{eff,g}$ dans le gaz est faible dans la zone A, alors qu'elle est très importante dans la zone B. En pratique, la production de chaleur est localisée majoritairement à la paroi pour la zone A, et quasi exclusivement dans le gaz pour la zone B.



(a)

$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	A	A	-	-
0.32	-	-	-	A	B	A	A
0.35	-	A	A	A	B	B	B
0.38	A	A	B	B	B	B	B
0.45	-	B	B	B	B	B	B
0.60	-	-	-	B	B	B	B
1.50	-	-	-	B	-	B	-

(b)

$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	A	A	-	-
0.32	-	-	-	A	B	A	A
0.35	-	A	A	A	B	B	B
0.38	A	A	B	B	B	B	B
0.45	-	B	B	B	B	B	B
0.60	-	-	-	B	B	B	B
1.50	-	-	-	B	-	B	-

(c)

$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	A	A	-	-
0.32	-	-	-	A	B	A	A
0.35	-	A	A	A	B	B	B
0.38	A	A	B	B	B	B	B
0.45	-	B	B	B	B	B	B
0.60	-	-	-	B	B	B	B
1.50	-	-	-	B	-	B	-

(d)

$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	A	A	-	-
0.32	-	-	-	A	B	A	A
0.35	-	A	A	A	B	B	B
0.38	A	A	B	B	B	B	B
0.45	-	B	B	B	B	B	B
0.60	-	-	-	B	B	B	B
1.50	-	-	-	B	-	B	-

Figure 6.15. Domaines où sont observés les modes de fonctionnenment A et B (a). Situations examinées dans les Sections 6.6.1 (b), 6.7 (c) et 6.7.4 (d).

Cette organisation générale présente quelques exceptions, dans des cas extrêmes. Par exemple, le cas Pe_O=10, Δ=1.5, où le solide est extrêmement riche en carbone, ne produit pratiquement que du CO. Le cas Pe_O=10 avec Δ amené à la valeur 0.6 en diminuant la teneur $[\mathrm{O}_2]_{in}$ en oxygène dans l'air injecté produit aussi beaucoup de CO, bien que le taux R_2 soit relativement faible (avec $\Delta H_{eff,s}$ positif). Ces deux cas ont également des valeurs atypiques de R_1, très faible (0.048) ou très forte (0.89), en dehors de la gamme $0.3 \sim 0.7$ habituelle. Ils seront examinés spécifiquement.

En caricaturant à peine, on peut définir un mode de fonctionnement A présentant très peu de variabilité, et semblant pouvoir représenter toute la zone A. On peut le définir par les taux de réactions effectifs[7]

$$\text{Mode A :} \qquad R_1 = 0.3 \sim 0.7\,, \qquad R_2 \approx 0\,, \qquad R_3 = 0 \sim 0.2 \tag{6.32}$$

Ces valeurs donnent $\omega_C \sim 0.8$ et $\omega_O \sim 0.7$ (voir figure 6.2), en bon accord avec les observations. Au vu de (6.32), on peut s'attendre à $\Delta_r \sim \Delta_n$. En l'absence de réaction (2), le solide est siège de production nette de chaleur et avec R_3 faible, la réaction en phase gazeuse en produit assez peu. On a donc $0 < \Delta H_{eff,g} < \Delta H_{eff,s}$. La Table 6.6 ne

[7] Le cas Pe_O=10 avec Δ_n=0.28 obtenu en modifiant $[\mathrm{O}_2]_{in}$ est un peu particulier, comme on le verra dans la Section 6.6.1.

fait pas apparaître de dépendance évidente au nombre de Péclet. En revanche, R_1 et R_3 augmente avec Δ_n (donc avec $[C]_{in}$) dans la plage (6.32).

La zone B ne se prête pas à la formulation d'un modèle aussi défini, mais on peut tenter de la représenter par modèle B, caractérisé par

$$\text{Mode B :} \qquad R_1 = 0.4 \sim 0.6\,, \qquad R_2 = 0.5 \sim 0.7\,, \qquad R_3 = 1.3 \sim 1.7 \tag{6.33}$$

Ces valeurs donnent $\omega_O \ll 1$, mais laissent une assez large plage de variation possible pour ω_C. Néanmoins, comme le rapport entre Δ_r et Δ_n est plus sensible à ω_O qu'à ω_C, on peut s'attendre à ce qu'il ne s'écarte pas trop de l'unité. Avec R_2 supérieur à R_1 et R_3 très important, les taux de productions de chaleur se répartiront comme $\Delta H_{eff,s} < 0 < \Delta H_{eff,g}$. Enfin, il ne semble toujours pas y avoir d'influence importante du nombre de Péclet sur ces paramètres globaux, mais les variations de composition sont déterminantes. Il importe de noter que ce n'est pas le paramètre Δ_n qui intervient, comme en témoignent les variations opposées observées quand Δ_n augmente en augmentant $[C]_{in}$ ou en diminuant $[O_2]_{in}$. La Table 6.6 montre que dans la zone B

- R_1 diminue quand $[C]_{in}$ ou $[O_2]_{in}$ augmentent ;
- R_2 augmente quand $[C]_{in}$ ou $[O_2]_{in}$ augmentent ;
- R_3 augmente quand $[C]_{in}$ ou $[O_2]_{in}$ augmentent ;
- ω_C augmente quand $[C]_{in}$ ou quand $[O_2]_{in}$ diminue ;
- ω_O reste toujours proche de zéro.

Le modèle (6.33) est donc un peu réducteur. Du reste, il ne s'applique pas dans certaines conditions extrêmes, quand Δ_n est très grand. Nous reviendrons plus en détail sur les variations de comportement dans ce mode de fonctionnement (Sections 6.7 et 6.8).

Au moins deux questions s'imposent au vu de ce qui précède.

- Pourquoi la réaction (3) ne produit-elle pas plus de CO_2 dans le mode A, en présence d'autant d'oxygène et de CO dans le canal ?
- Qu'est ce qui détermine le mode de fonctionnement du système ?

La seconde question est particulièrement intriguante, au vu de la transition très brusque qui peut se produire pour des variations faibles des conditions de fonctionnement (considérer par exemple les deux cas avec Pe_O=5 et $\Delta_n = 0.35$ et 0.38, le premier ne différant du cas de référence que par une teneur en carbone inférieure de 8%).

Considérons maintenant les données de la Table 6.7, qui concernent le cas où la réaction (2) est inhibée. Il apparaît que la frontière entre les deux zones A et B précédentes délimitent encore deux domaines de comportements très différents, et semblables à ceux observés dans le cas où les trois réactions sont autorisées. Toutes les comparaisons et oppositions listées au début de cette Section s'appliquent à nouveau, avec une seule différence.

Puisque la réaction (2) est interdite, le bilan thermique net des réactions chimiques à la paroi est nécessairement positif.

Il est bien sûr naturel de retrouver la zone A et ses comportements, puisque ceux-ci incluaient que $R_2 \approx 0$. En imposant comme une contrainte *a priori* ce qui faisaient auparavant parti des résultats, on guide simplement le système vers l'état où il tendait naturellement à parvenir de lui même. En revanche, on frustre le comportement dans la zone B en interdisant une réaction. Le système adopte finalement un comportement avec $R_1 \approx R_3 \approx 1$, c'est à dire ce schéma illustré dans la figure 6.3a. L'aspect surprenant et paradoxal, c'est qu'en inhibant une réaction qui consomme du CO_2 et produit du CO, on passe d'un état où le taux de production de monoxyde était important (environ 60% voire presque 100% pour Pe_O=10 avec Δ_n=0.60 et 1.50) à un autre où il est pratiquement nul.

6.6 Mode A, et transitions entre modes A et B

6.6.1 Examen de quelques cas typiques

Nous examinons dans cette section plusieurs situations qui conduisent au mode de fonctionnement A. Elles sont indiquées dans la figure 6.15b, de même que l'état du système à partir duquel elles ont été atteintes. Il est important de noter que dans tous les cas, on est parti d'une situation établie dans le mode B, où une flamme puissante existait dans le canal. Une modification de certains paramètres (débit de gaz, teneur en oxygène ou en carbone), d'amplitude très modérée, a ensuite provoqué la quasi extinction de cette flamme, et un établissement dans le mode A.

Les résultats détaillés des simulations sont présentés dans les figures 6.16 à 6.19. On donne également dans la figure 6.20 les résultats pour une situation dans le mode B, atteinte à partir d'un état initialement dans le mode A.

Notons que les situations considérées représentent un échantillonnage assez large de la zone A, et conduisent à des résultats très similaires. Les autres cas du type A ne sont donc pas présentés en détail. De même, les deux cas où la réaction (2) est inhibée *a priori* qui conduisent à un fonctionnement du type A (voir Table 6.7) ne sont pas examinés. En effet, ils sont quasiment identiques aux régimes spontanément atteint pour les mêmes valeurs des paramètres Pe_O et Δ sans modification de la loi cinétique pour ξ_2 ($R_2 \leq 0.01$ et valeurs presque identiques des résultats dans les Tables (6.6 et 6.7).

Pe_O=10, Δ_n=0.35 : Ce cas a été simulé en diminuant légèrement (-9%) la teneur en carbone $[\mathrm{C}]_{in}$ (voir Table 6.2), à partir du régime établi dans la situation de référence. Cela peut correspondre physiquement à l'entrée du front de réaction dans une zone du lit de grains moins riche en combustible. La situation de départ a été décrite en détail dans la Section 6.4 et présentait des flammes pariétales dans le canal où brûlait une grande quantité de CO. Le nouvel état du système est présenté dans la figure 6.16.

La figure présente en premier lieu l'évolution au cours du temps (mesuré par l'avancement de la position X_F du front de réaction) des concentrations dans le gaz en sortie de réacteur. Après un transitoire consécutif au changement du paramètres $[C]_{in}$, un nouvel état stationnaire s'établit, caractérisé par un fort taux d'évasion de l'oxygène, et une prédominance du monoxyde dans les produits de la combustion. Les profils de températures (moyennes transverses $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$) sont montrés en une série d'instants successifs. Une mémoire des conditions antérieures subsiste en amont de la zone de réaction, mais il est visible qu'une température de plateau plus basse s'établit. On note également la disparition du très fort pic de température dans le gaz en X_F.

Les profils de concentrations des espèces chimiques sont présentés dans la zone de réaction, de même que les taux des trois réactions d'oxydo-réduction. Le contraste avec la figure 6.9 (qui correspond au régime établi avant la modification de $[C]_{in}$) est frappant. Le taux d'oxydation primaire en CO est globalement du même ordre (R_1=0.51 vs. 0.58), mais sa distribution spatiale est différente, avec un étalement plus grand mais un pic bien moins élevé. La courbe de [CO] ne présente pas de maximum aux alentours de X_F, puisque son taux de combustion dans le canal est très faible. Il est produit peu de CO_2, qui ne peut donc pas attaquer le carbone solide.

La réaction (1) d'oxydation primaire peut s'étaler sur une plus grande distance que dans le cas de référence parce qu'il y a de l'oxygène disponible. Ce n'était pas le cas quand une flamme existait dans le canal. Toutefois, le taux de cette réaction est considérablement limité par un niveau de température bien plus bas. Il est environ deux fois inférieur au cas précédent à l'entrée de la zone de réaction, et finit par s'annuler vers $X_F + 3W$, en laissant échapper une fraction considérable (70%) de l'oxygène.

Les cartes de la température et des concentrations confirment ce qu'indiquent les profils moyens. Le point chaud dans le canal est très modéré, en l'absence de flamme ; une concentration élevée de O_2 et CO et très faible de CO_2 s'échappe de la zone de réaction. Le peu de combustion du CO qui s'opère se fait de façon diffuse, comme le montre la carte de $\xi_{3,r}$. Avec un coefficient cinétique très faible, du fait de la température basse, le CO a tout le temps de diffuser dans toute l'épaisseur du canal avant de réagir avec O_2, ou pour sa plus grande partie d'être emporté par l'écoulement.

Pe_O=3, Δ_n=0.38 : Ce cas illustre une autre transition du mode B vers le mode A, provoquée par une réduction de 40% du débit de d'air. La situation de départ, avec Pe_O=5 et Δ_n=0.38, ressemble beaucoup au cas de référence décrit dans la Section 6.4, et le nouvel état est décrit dans la figure 6.17.

Cette figure présente les mêmes éléments que la précédente, à commencer par l'illustration de la transition entre les états à Pe_O=5 et Pe_O=3, en terme de composition des gaz en sortie et d'évolution des profils de température. Toutes les observations qui ont été faites dans le paragraphe précédent s'appliquent également ici, bien que les deux situations diffèrent un peu par leur teneur en carbone et beaucoup par l'intensité du débit

(Pe_O trois fois plus faible). Cette dernière différence explique l'aspect un peu différent du champ de température. Les isothermes sont moins déportées vers l'aval dans le canal, et de façon générale les variations transversales de température sont plus faibles. Ceci est une conséquence directe de la diminution de $\mathrm{Pe}_{F,s}$ (0.26 ici, vs. 0.77 dans la figure 6.16), qui contrôle la faculté du système à revenir rapidement en état d'équilibre thermique local, comme il a été rappelé et démontré dans les Sections 5.2.1 et 5.2.2 (voir par exemple page 83 et suivantes).

Pe_O=20, Δ_n=0.32 : A nouveau, on a affaire à une transition du mode B vers le mode A consécutive à une diminution de 9% de la teneur en carbone, à partir du cas où Pe_O=20, Δ_n=0.35. Le nouvel état est présenté dans la figure 6.18. On peut trouver dans la Section 6.7.3 des éléments concernant la situation de départ.

Toutes les remarques formulées pour les deux cas précédents s'appliquent. A nouveau, la seule différence notable résulte de la valeur différente de Pe_O, et donc de $\mathrm{Pe}_{F,S}$ (1.54 dans le cas présent). On s'écarte sensiblement plus de l'équilibre thermique local, avec des gradients transverses plus importants et un décalage vers l'aval plus marqué de la zone chaude dans le canal. En conséquence, la combustion de CO en CO_2 s'étale aussi un peu plus en aval de X_F dans le canal.

Pe_O=10, Δ_n=0.28 : Cette transition du mode B vers le mode A est observée quand Δ_n est diminué de 0.32 à 0.28, mais en augmentant cette fois le taux d'O_2 dans l'air injecté (+14%), plutôt qu'en diminuant la teneur en carbone. Le nouvel état est présenté dans la figure 6.19.

Les résultats concernant ce cas doivent être considérés avec prudence. La transition depuis l'état antérieur s'est effectuée de façon très chaotique, comme le montre l'évolution des concentrations dans le gaz en sortie, et il n'est pas certain que l'état final est destiné à se maintenir indéfiniment. Cette situation est probablement très proche du seuil de basculement entre les modes A et B, et l'état du système est instable. Les profils longitudinaux de température sont donnés en deux instants, correspondant à $X_F/W = 248.7$ et 251.3. Un pic de $\overline{T_g}$ en X_F est observé dans le premier cas, qui date d'un épisode antérieur où une flamme existait, avec émission majoritaire de CO_2. Cet épisode à duré de X_F/W environ 248 à 250. Puis, l'état décrit dans la figure 6.19 s'est installé, où les profils de concentrations et de taux de réaction, ainsi que les cartes des champs des variables thermochimiques ressemblent bien à ceux observés dans les cas précédents en mode A, avec un taux d'évasion de O_2 encore supérieur. Les figures sont un peu plus bruitées car la prise de moyenne temporelle porte sur une période plus brève. Du fait de l'importance de $[O_2]_{out}$, la valeur courante de Δ_r (≈ 1.5) est supérieure à 1. Ceci confirme que l'état actuel est amené à évoluer, puisque le profil longitudinal de température y correspond à $\Delta < 1$, avec le plateau à l'amont du front.

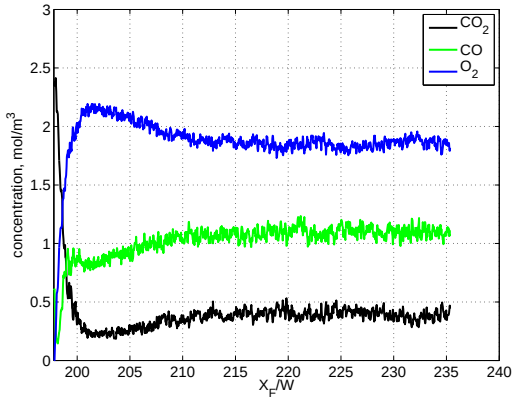
Les quatre cas qu'on vient d'examiner, où la flamme qui existait dans le canal s'est éteinte suite à la modification d'un paramètre opératoire, présentent donc de grandes similarités, avec par exemple des profils longitudinaux des taux de réaction de formes pratiquement identiques. Les raisons qui déterminent ce changement de comportement ne sont pas élucidées à ce stade, mais il est gratifiant de constater que les simulations numériques sont capables d'en rendre compte. Il reste toutefois à vérifier si elles peuvent également prédire le phénomène inverse, quand on franchit dans l'autre sens la frontière qui délimite les zones A et B. Ceci va être confimé immédiatement avec le cas suivant.

Pe_O=3, Δ_n=0.45 : A partir de l'état (en mode A) décrit dans la figure 6.17, avec Pe_O=3 et Δ_n=0.38, la teneur $[\mathrm{C}]_{in}$ en carbone a été augmentée de 9%, pour revenir à Δ_n=0.45. Les résultats sont présentés dans la figure 6.20.

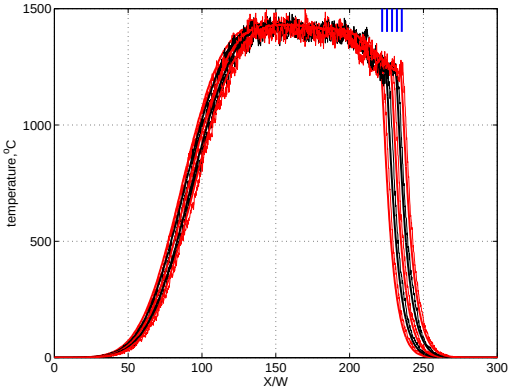
Après de nouveau un transitoire où les concentrations en sortie fluctuent fortement, on observe une remontée du niveau de température, la réapparition du pic de $\overline{T_g}$ en X_F, et l'établissement dans un régime typique du mode B. Les profils de concentration et de taux de réactions ressemblent de nouveau à ceux du cas de référence (Pe_O=10, Δ_n=0.38) dans la figure 6.9. Le pic de [CO] en X_F n'est pas visible, mais la courbe y présente une inflexion. La carte de température révèle la présence d'un point chaud très marqué au centre du canal. L'aspect des cartes des concentration et du taux de réaction $\xi_{3,r}$ diffère de ceux de la figure 6.10, mais celà est une conséquence du nombre de Péclet plus faible qui permet une meilleure uniformisation transversale des concentrations. Nous reviendrons sur ce point quand nous étudierons l'effet des paramètres opératoires dans le mode B (Section 6.7.1).

Il apparaît donc que les simulations peuvent également prédire l'allumage d'une flamme dans le canal, à partir d'une situation initiale où elle ne pouvait pas se maintenir.

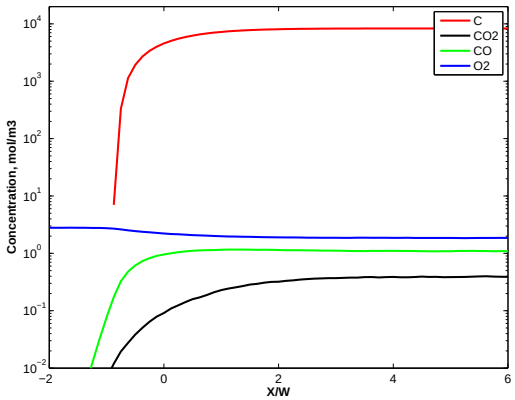
Nous reviendrons plus tard (Section 6.8.2) sur les critères qui conditionnent le mode de fonctionnement adopté par le système. Mais pour cela, nous devons en premier lieu caractériser en détail le mode B, qui présente une bien plus grande variété de comportements.



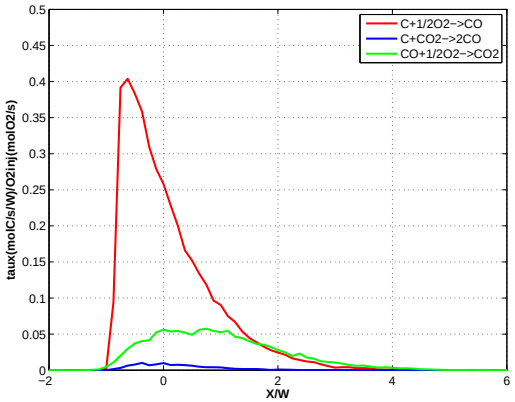
$[X]$



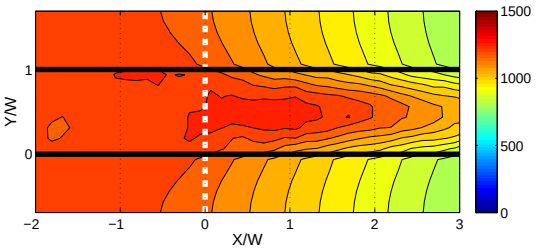
T



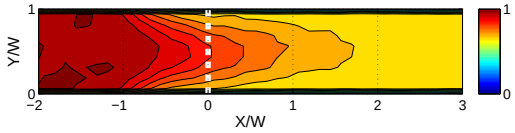
$[X]$



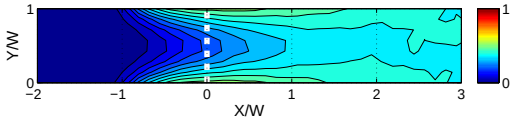
$\xi_{i,r}$



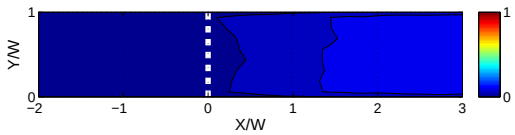
T



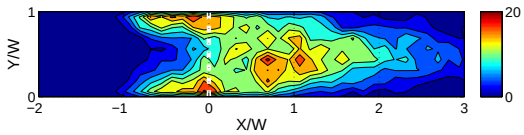
$[O_2]$



$[CO]$

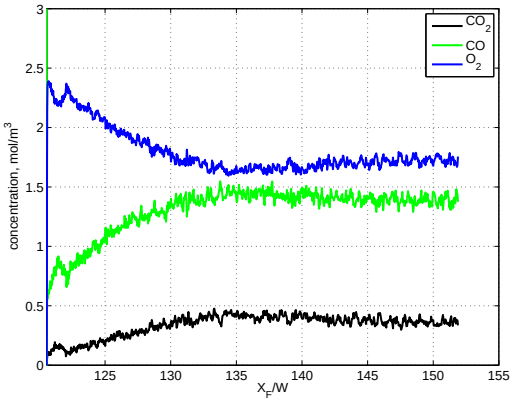


$[CO_2]$

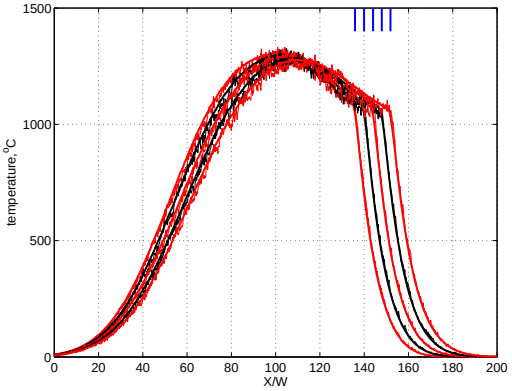


$\xi_{3,r}$

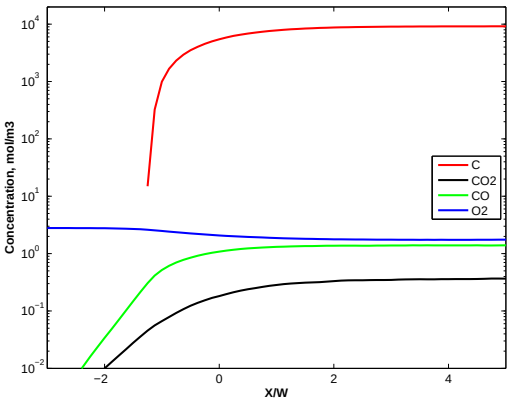
Figure 6.16. Pe$_O$=10, Δ=0.35 (atteint à partir de Δ_n=0.38 en diminuant [C]$_{in}$). Evolution des concentrations en sortie et profils de $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ (conventions de la figure 6.7). Profils des concentrations et des taux de réaction (conventions de la figure 6.9). Cartes de T, des concentrations et de $\xi_{r,3}$ (conventions de la figure 6.10).



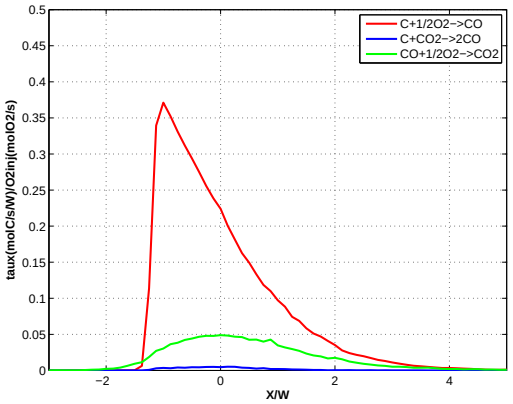
$[X]$



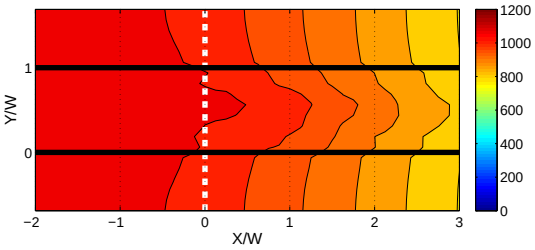
T



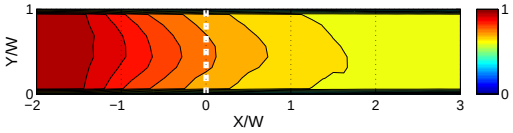
$[X]$



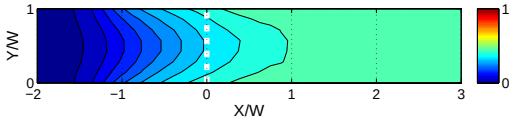
$\xi_{i,r}$



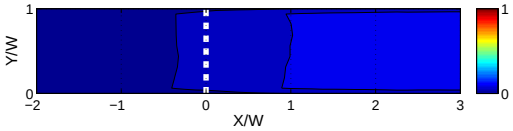
T



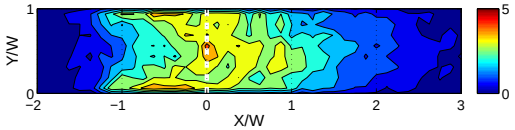
$[O_2]$



$[CO]$

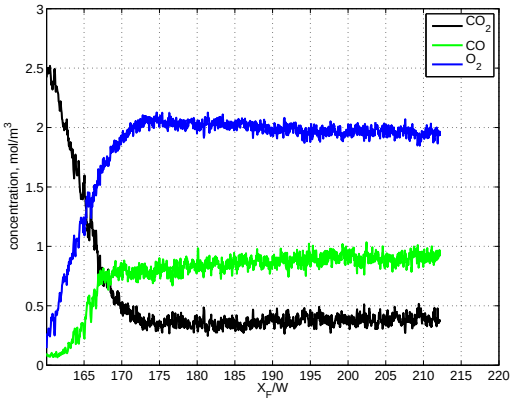


$[CO_2]$

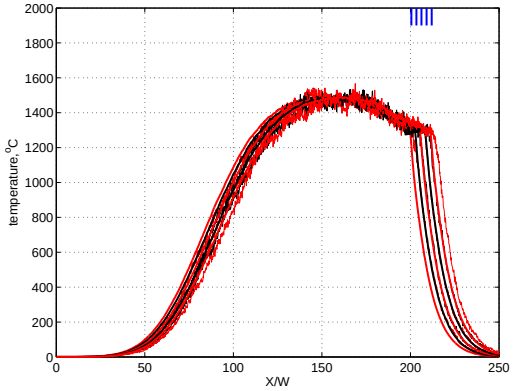


$\xi_{3,r}$

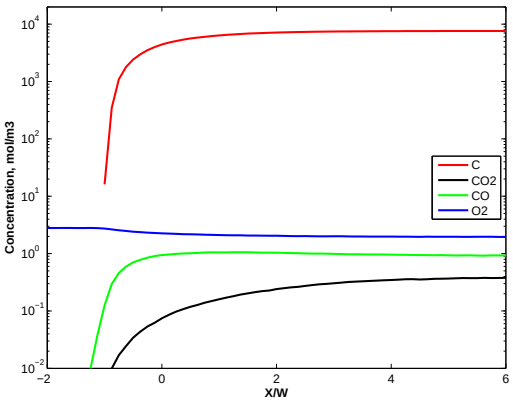
Figure 6.17. Pe$_O$=3, Δ=0.38 (atteint à partir de Pe$_O$=5, en diminuant le débit). Evolution des concentrations en sortie et profils de $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ (conventions de la figure 6.7). Profils des concentrations et des taux de réaction (conventions de la figure 6.9). Cartes de T, des concentrations et de $\xi_{r,3}$ (conventions de la figure 6.10).



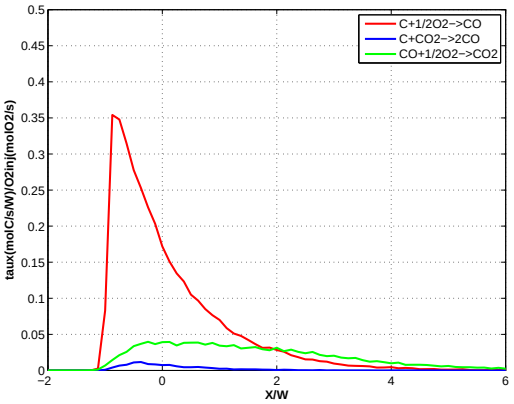
$[X]$



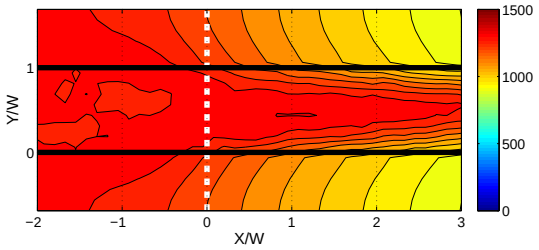
T



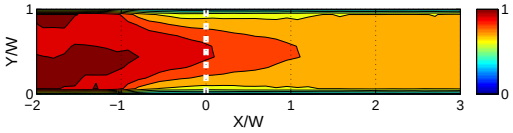
$[X]$



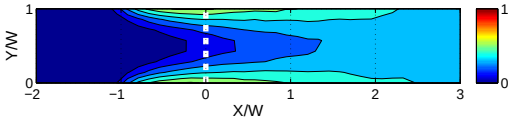
$\xi_{i,r}$



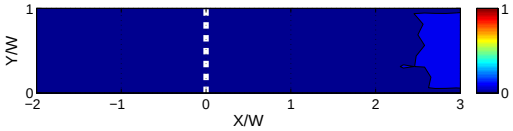
T



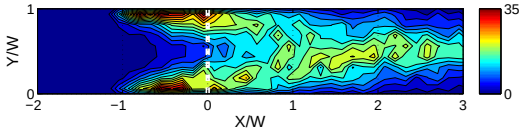
$[O_2]$



$[CO]$

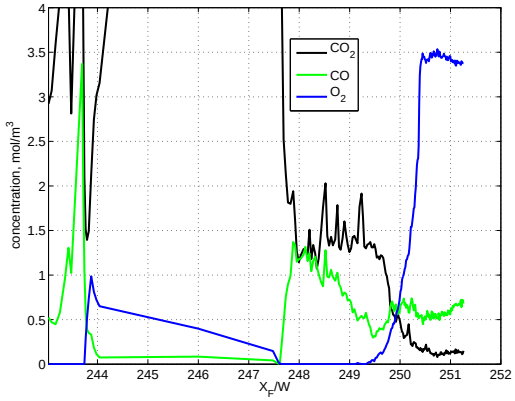


$[CO_2]$

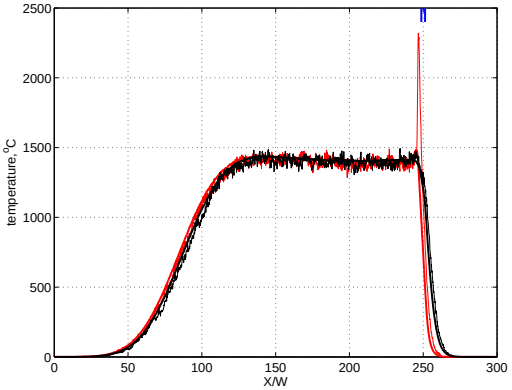


$\xi_{3,r}$

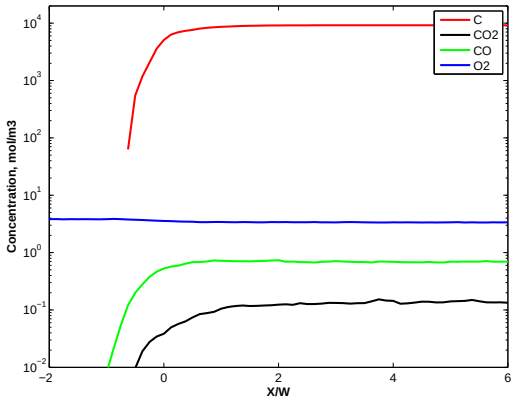
Figure 6.18. Pe$_O$=20, Δ=0.32 (atteint à partir de Δ_n=0.35 en diminuant [C]$_{in}$). Evolution des concentrations en sortie et profils de $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ (conventions de la figure 6.7). Profils des concentrations et des taux de réaction (conventions de la figure 6.9). Cartes de T, des concentrations et de $\xi_{r,3}$ (conventions de la figure 6.10).



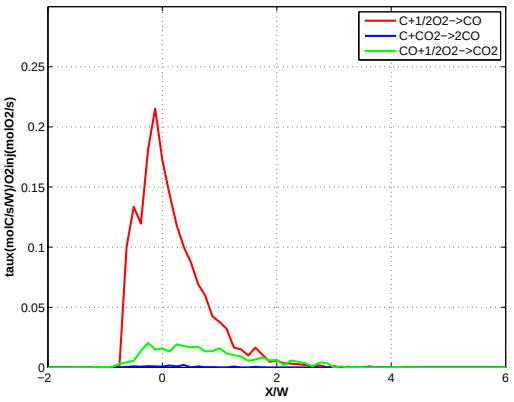
$[X]$



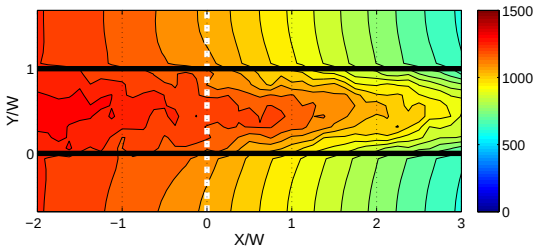
T



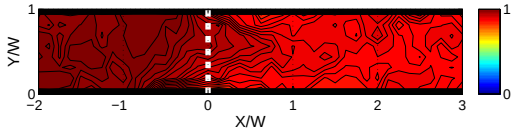
$[X]$



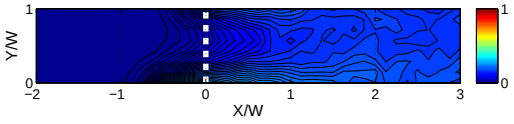
$\xi_{i,r}$



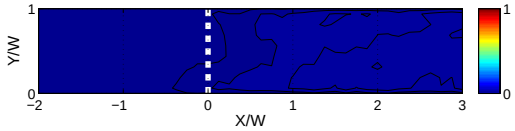
T



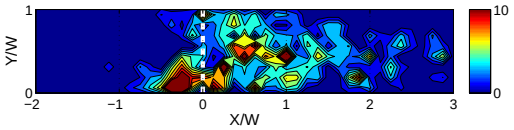
$[O_2]$



$[CO]$

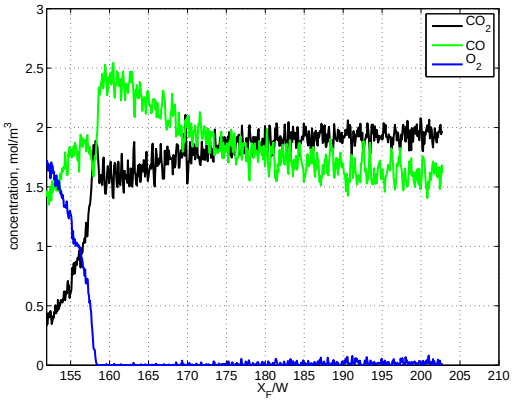


$[CO_2]$

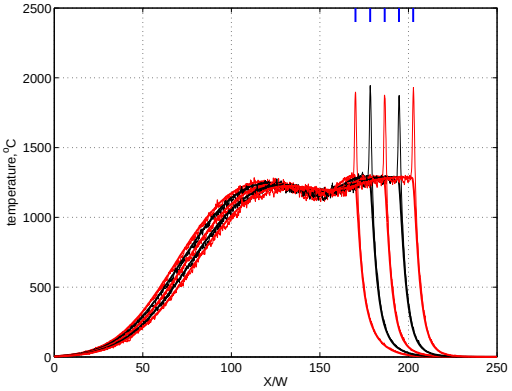


$\xi_{3,r}$

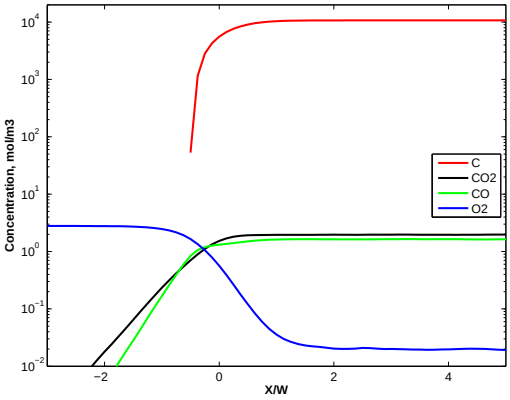
Figure 6.19. Pe_O=10, Δ=0.28 (atteint à partir de Δ_n=0.32 en augmentant $[\mathrm{O_2}]_{in}$). Evolution des concentrations en sortie et profils de $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ (conventions de la figure 6.7). Profils des concentrations et des taux de réaction (conventions de la figure 6.9). Cartes de T, des concentrations et de $\xi_{r,3}$ (conventions de la figure 6.10).



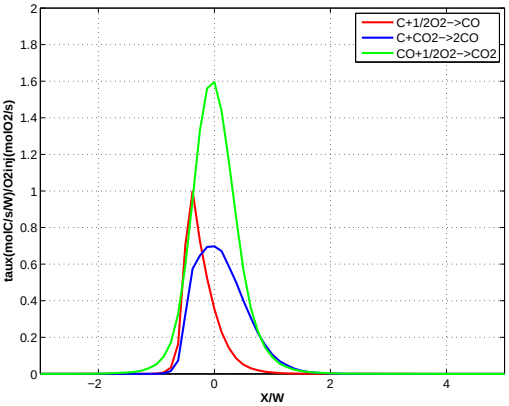
$[X]$



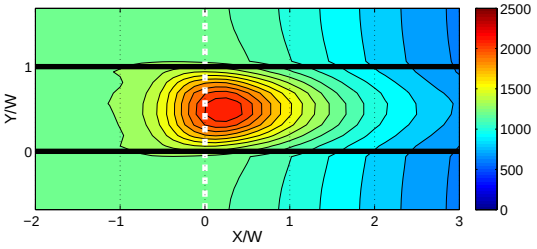
T



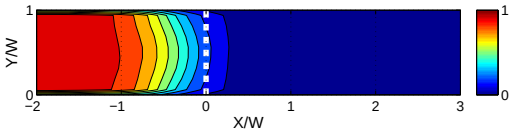
$[X]$



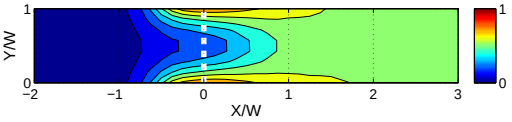
$\xi_{i,r}$



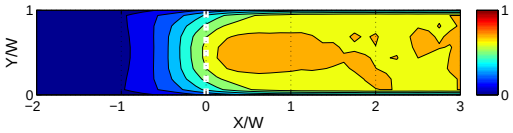
T



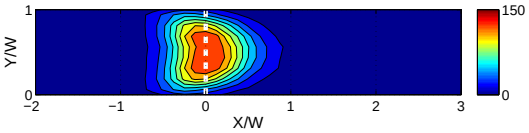
$[O_2]$



$[CO]$



$[CO_2]$



$\xi_{3,r}$

Figure 6.20. Pe_O=3, Δ=0.45 (atteint à partir de Δ_n=0.38 en augmentant $[\mathrm{C}]_{in}$). Evolution des concentrations en sortie et profils de $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ (conventions de la figure 6.7). Profils des concentrations et des taux de réaction (conventions de la figure 6.9). Cartes de T, des concentrations et de $\xi_{r,3}$ (conventions de la figure 6.10).

6.7 Mode B, influence des paramètres opératoires

La plage qui correspond au mode B présente une bien plus grande diversité de comportements, et une plus grande sensibilité aux paramètres que nous allons examiner en considérant les cas indiqués dans la figure 6.15c.

On illustre dans un premier temps l'influence de Pe_O, *i.e.*, du débit d'air injecté, en le faisant varier en conservant les valeurs de référence de $[\mathrm{C}]_{in}$ et $[\mathrm{O_2}]_{in}$.

On considère ensuite l'influence de $[\mathrm{C}]_{in}$ en le faisant varier (ce qui induit des variations de Δ_n), pour Pe_O= 20. De même, on illustre l'influence de $[\mathrm{O_2}]_{in}$ en le faisant varier pour Pe_O= 10.

Enfin, quelques cas particuliers qui correspondent à des situations extrêmes sont examinés spécifiquement.

6.7.1 Mode B - Influence du nombre de Péclet

Les résultats obtenus avec les concentrations de référence en carbone et en oxygène (Δ_n=0.38) pour Pe_O=5, 20 et 40 sont présentés dans la figure 6.21. Il convient d'y ajouter ceux pour Pe_O=10, qui ont été décrits en détail dans la Section 6.4 (figures 6.7, 6.9 et 6.10). Rappelons que la valeur plus faible Pe_O=3 conduit au mode A (figure 6.17).

Il faut noter en premier lieu que dans tous les cas en mode B, la quasi-totalité de l'oxygène est consommée (Tab. 6.6). La valeur effective Δ_r est donc toujours inférieure ou égale à la valeur nominale Δ_n (voir Eq. 6.11). Toutefois, dans le cas présent, la fraction de monoxyde produite est modérée et Δ_r diffère peu de Δ_n (0.34∼0.37, vs. 0.38). On peut donc considérer qu'on compare bien ici des cas qui diffèrent essentiellement par la valeur de Pe_O.

Il apparaît que le taux ω_C de monoxyde est toujours modéré, mais diminue légèrement quand le débit augmente (de 24% pour Pe_O=5 à 8.5% quand Pe_O=40). Ceci explique la légère augmentation de Δ_r, et surtout cela augmente le dégagement de chaleur. En conséquence, T_{ad} augmente de 885°C à 1008°C sur cette plage. Ces deux effets se combinent dans le calcul par (2.25) de la température de plateau. T_p augmente donc de 1349°C à 1602°C quand Pe_O passe de 5 à 40. Les profils longitudinaux de $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ dans la figure 6.21 confirment ces valeurs, et montrent aussi qu'un régime bien établi a pu être atteint dans tous les cas considérés ici.

La Table 6.6 montre non seulement que les produits globaux (quantifiés par ω_C et ω_O) varient peu, mais aussi que les taux globaux de réaction R_1, R_2 et R_3 sont remarquablement stables.[8] On ne note que de légères augmentation de R_1 et diminution de R_3 quand le débit est multiplié par 8, tandis que R_2 ne varie quasiment pas. En conséquence, les dégagements de chaleur dans le solide $\Delta H_{eff,s}$ (négatif) et dans le gaz $\Delta H_{eff,g}$ varient

[8] Ceci n'a rien d'évident, puisqu'on a démontré dans la Section 6.1.2 qu'on ne peut pas déduire le détail des taux de réaction à partir de la composition globale des produits.

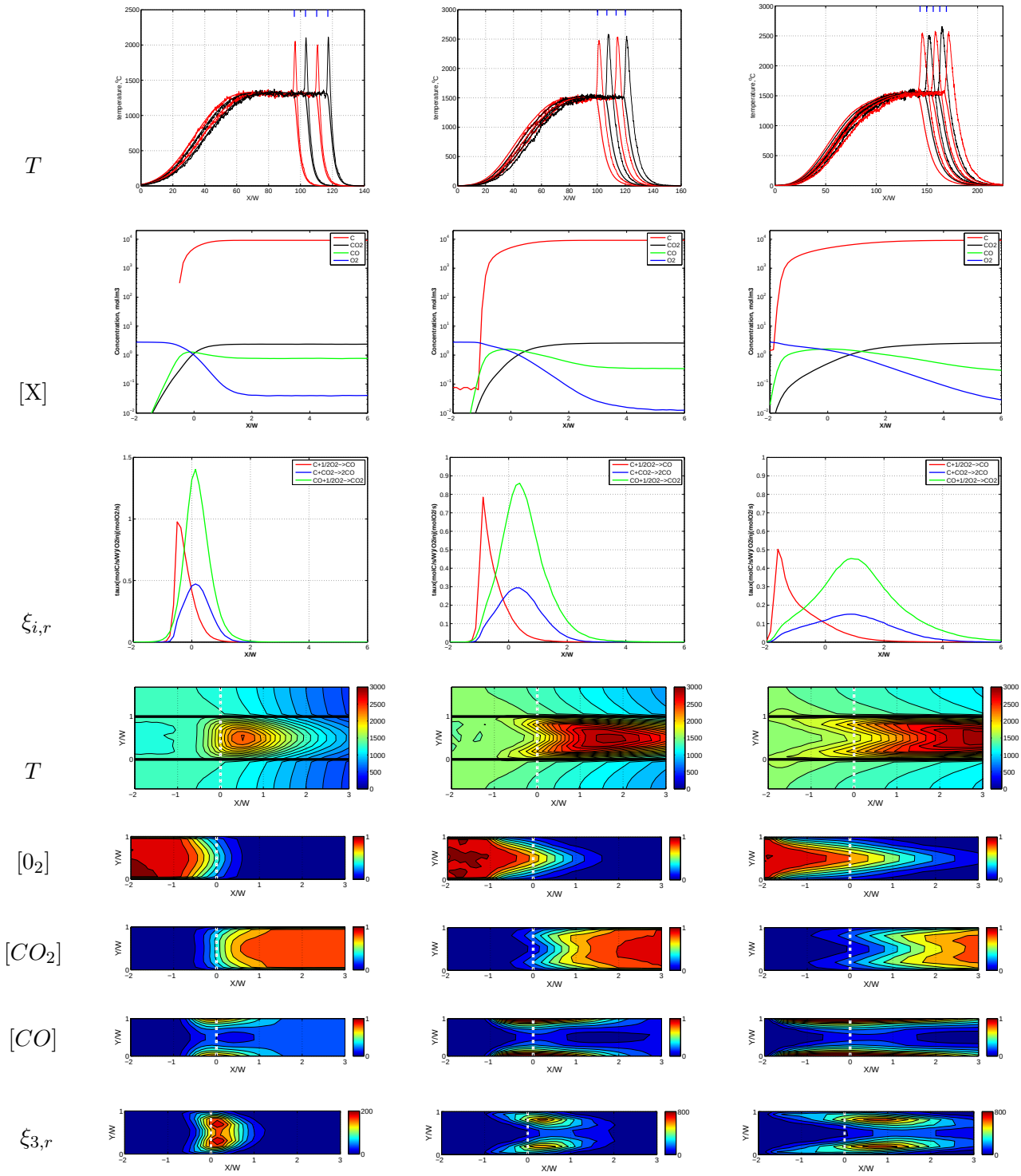


Figure 6.21. Résultats des simulations avec Δ_n=0.38 et différentes valeurs de Pe_O = 5, 20 et 40. Les conventions sont les mêmes que dans les figures 6.7, 6.9 et 6.10, où sont données les résultats pour Pe_O=10.

aussi très peu. On peut d'ailleurs faire le même constat pour toutes les autres valeurs de Δ_n dans le mode B, c'est à dire en suivant d'autres lignes dans le tableau 6.6 (en mettant à part la colonne où on fait varier la teneur en oxygène). C'est particulièrement net quand Δ_n=0.45, où Pe_O varie d'un facteur 40/3≈13, en n'induisant qu'un augmentation de 18% de R_1 et une diminution de 7.5% de R_3. On verra dans les Sections suivantes que les variations de composition on une influence beaucoup plus importante.

Et pourtant, malgré cela, les profils et les cartes des concentrations et des taux de réactions présentés dans la figure 6.21 sont extrêmement différents. Globalement, les mêmes réactions se produisent approximativement dans les mêmes proportions, mais pas du tout au même endroit.

Le premier constat, qui n'est pas surprenant, est l'étalement de la zone de réaction quand Pe_O augmente. L'oxydation primaire du carbone (réaction 1) se produit à l'amont de cette zone, quand le gaz qui ne contient encore que O_2 atteint la région où existe le combustible C. Le CO libéré réagit ensuite dans le canal avec l'oxygène restant (réaction 3). Ceci se produit presque immédiatement (*i.e.*, au droit de la zone de production de CO) quand Pe_O=5. La diffusion est assez rapide par rapport à la convection, et la flamme est diffuse, dans toute l'épaisseur du canal. Le CO_2 produit réagi ensuite partiellement avec le carbone fixe, pour redonner du CO (réaction 2), et pour la même raison, ceci se produit également dans la même région. L'ensemble des réactions chimiques se déroule sur un intervalle de longueur environ $2W$.

Les cas de Pe_O=10 et 20 présentent une transition progressive vers la situation à l'opposé de la plage, pour Pe_O=40. La zone de réaction s'étend maintenant sur près de $8W$. Cette distance est bien de l'ordre de Λ_O (eq. 6.29), et on peut pratiquement superposer les profils des taux de réactions pour Pe_O=20 et 40, en renormant les abscisses par un facteur 2 (figure non présentée). L'écoulement entraîne rapidement le CO produit par l'oxydation primaire, de même que l'oxygène qui subsiste dans le canal, et l'oxydation secondaire va donc se produire plus loin en aval. De même, la réaction de Boudouard (2) va s'étaler vers l'aval, où le CO_2 est disponible.

En première approximation, on pourrait dire que les mêmes réactions se produisent entre les mêmes réactifs, avec un simple décalage spatial dû à l'entrainement convectif. Ce n'est toutefois pas exact, puisque l'étalement des réactions modifie le champ de température et que la combustion plus complète libère plus de chaleur et augmente son niveau général, ce qui influe sur les taux de réactions.

La morphologie de la flamme est également profondément modifiée. La production de CO_2 est plus progressive, et son flux diffusif vers la paroi où se produit la réaction (2) est plus faible, de même que le flux de CO de la paroi vers le canal qui en résulte. Ceci permet à la flamme de se rapprocher de la paroi, et on aboutit à la situation considérée dans la Section 6.2.3, avec une mince flamme près du solide. La concentration de la zone de combustion du CO (opposée à son étalement quand Pe_O=5) induit une élévation locale

de la température du gaz bien plus importante. Ceci augmente fortement le taux cinétique de la réaction (3), ce qui contribue aussi à amincir la flamme et à la rapprocher de la paroi.

Il pourrait sembler possible de calculer la proportion entre mono- et dioxyde de carbone dans le canal à partir des conditions d'équilibre de la réaction de Boudouard (par exemple, à la température de plateau T_p), puisqu'il existe du côté aval une réserve plus que suffisante de carbone solide. Toutefois, cet équilibre n'a pas le temps de s'établir avant que la température chute suffisamment pour que le ralentissement de la cinétique gèle cette réaction.

Il faut se souvenir que le bilan thermique pour le solide est négatif, et qu'il n'est chauffé que par les apports conductifs depuis la flamme dans le gaz où est brûlé le CO. La combustion du CO est donc la source d'énergie qui permet à la réaction de Boudouard de se produire, et de ce fait, elle ne peut pas se poursuivre (conduisant à une conversion totale du CO_2 en CO) quand la flamme disparaît. En première approximation, le taux global R_2 est donc limité par R_3, et par les transferts conductifs de chaleur du gaz vers le solide.

6.7.2 Mode B - Influence de la teneur en carbone

Nous présentons dans la figure 6.22 les résultats obtenus en fixant le débit d'air (Pe_O=20) et sa teneur en oxygène $[O_2]_{in}$, et en faisant varier la teneur $[C]_{in}$ en carbone de façon à ce que Δ_n parcoure la plage $0.32 \sim 1.50$.[9] La valeur la plus faible 0.32 n'est reproduite que pour mémoire. Elle conduit en réalité au mode de fonctionnement A et a déjà été discutée dans la Section 6.6.1 (figure 6.18).

Il faut noter tout d'abord que le taux de production ω_C de monoxyde peut être très important, atteignant presque 1 quand Δ_n=1.5 (Table 6.6). La valeur réelle Δ_r peut donc être proche de Δ_n (quand il est le plus faible) ou s'en éloigner fortement. Dans le dernier cas, puisque la stochiométrie change d'un facteur 2, Δ_r est deux fois plus faible que Δ_n, ce qui place le système dans un régime complètement différent de ce qu'on pouvait attendre (Δ inférieur et non supérieur à 1, plateau de température amont et non aval).

Pour cette même raison, la température adiabatique augmente beaucoup moins que le laisserait attendre l'augmentation de la teneur en carbone (par exemple d'un facteur presque trois entre Δ_n=0.35 et 1.5, contrebalancé par un taux d'oxydation en monoxyde qui passe de presque 0 à presque 1). En revanche, la température de plateau augmente beaucoup plus, du fait de la diminution de $1-\Delta_r$, qui augmente l'effet de sur-adiabaticité. Les profils longitudinaux de températures de la figure 6.22 montrent qu'un régime établi a bien été atteint pour Δ_n= 0.35 à 0.60. Les températures de plateau sont en accord avec ce qu'on attend, mais il existe un pic de $\overline{T_g}$ très élevé, qui peut excéder T_p de 800° à 1000°

[9] Rappelons que Δ_n=0.32 à 0.60 peuvent correspondre à des schistes plus pauvres et plus riches, respectivement, que le cas de référence, mais que Δ_n=1.5 (430 kg de carbone fixe par m^3 de schiste) est irréaliste de ce point de vue. Il n'est considéré que pour illustration, et pour éventuellement révéler des tendances (voir discussion page 88).

(d'autant plus que Δ_n augmente). Dans le cas Δ_n=1.5, on est très loin de l'établissement (la température en X_F est encore inférieure de 2000° à la valeur attendue d'après les taux de réactions actuels), et il serait très long de l'atteindre avec une valeur de Δ_n aussi proche de 1.

Contrairement au cas précédent, où l'on examinait l'influence de Pe_O, les taux de réactions globaux varient beaucoup. R_1 décroît de 0.63 à 0.07, tandis que R_3 et surtout R_2 augmentent très fortement. Le bilan de chaleur $\Delta H_{eff,s}$ du solide peut être légèrement positif, pour Δ_n=0.35, mais il est le plus souvent très négatif. En contrepartie, celui $\Delta H_{eff,g}$ du gaz peut être très grand.

Malgré ces variations, les différences d'aspect des profils et cartes de concentration et de taux de réaction de la figure 6.22 sont moins frappantes que celles qu'induisaient les variations de Pe_O dans la figure 6.21 (en laissant de côté pour l'instant le cas extrême Δ_n=1.5). Les profils de concentration ne sont pas qualitativement différents, mise à part l'augmentation de $[\mathrm{CO}]_{out}$ déjà signalée et la disparition du pic de $\overline{[CO]}$ pour Δ_n=0.60, pour lequel il subsiste quand même une inflexion visible. Les profils des taux de réaction semblent aussi qualitativement similaires, de même à première vue que les cartes de concentration de $[\mathrm{O}_2]$ et $[\mathrm{CO}_2]$. La zone de réaction, et plus généralement les zones de variations des différents paramètres, sont d'étendues constantes, en accord avec le fait que Pe_O reste inchangé.

Toutefois, ces similitudes globales ne doivent pas détourner notre attention d'importantes différences plus locales.

L'un des points importants est la déplétion de $[\mathrm{CO}_2]$ près des parois, dans une couche limite relativement fine mais sur une distance qui augmente beaucoup avec Δ_n. Elle correspond à la consommation de CO_2 par la réaction (2), très faible quand Δ_n=0.35 (R_2=0.28), mais très importante quand Δ_n augmente (jusqu'à R_2=1.1 pour 0.60, voire 1.9 pour Δ_n=1.5). Il resulte un important dégagement de CO, visible sur les cartes de concentration correspondantes. Ce phénomène n'existe pas pour Δ_n=0.32, où la production de CO résulte essentiellement de l'oxydation primaire, en amont de la zone de réaction.

Ce taux d'oxydation primaire diminue quand on augmente la teneur $[\mathrm{C}]_{in}$ en carbone (*i.e.*, Δ_n). Le pic de $\xi_{1,r}$ à l'entrée de la zone de réaction reste de hauteur à peu près constante, mais l'étendue de la zone où la réaction (1) se produit diminue. La raison en est probablement l'élévation du niveau de température dans le système en général et dans le gaz en particulier, consécutive à la plus grande richesse du combustible (et au ralentissement de l'avancement du front, c'est à dire à l'augmentation de Δ, puisqu'il y a plus de carbone à brûler par le même débit d'oxygène). En conséquence, la cinétique de la réaction (3) finit par l'emporter sur celle de la réaction (1). On peut le voir dans la figure 6.1, en considérant par exemple une température 1500°C pour le solide (qui régit ξ_1) et 2500°C dans le gaz (qui régit ξ_3), ce qui est typique du cas Δ_n=0.38.

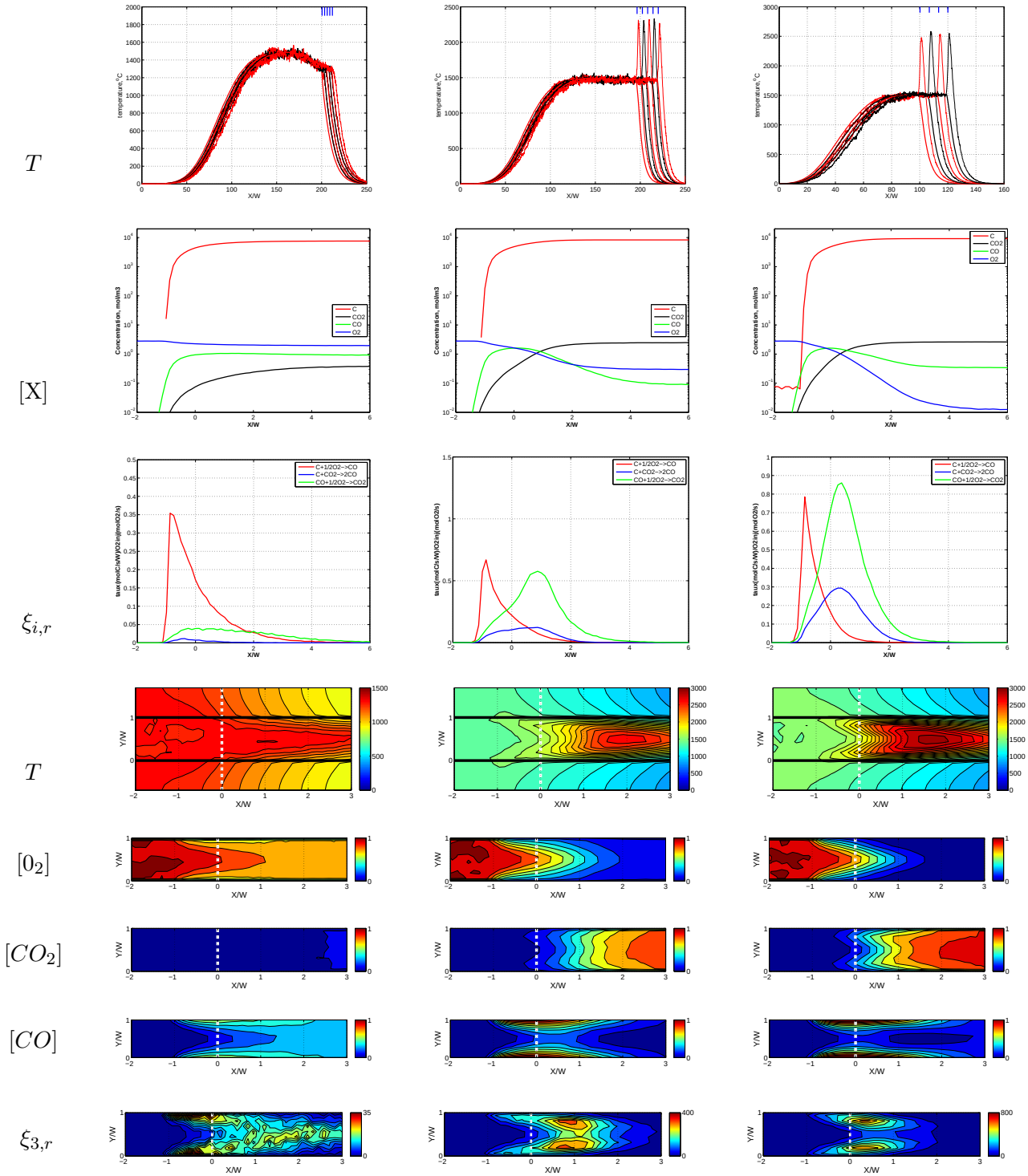


Figure 6.22. Résultats des simulations avec Pe_O=20 et différentes valeurs de Δ_n obtenues en variant $[\mathrm{C}]_{in}$. Les conventions sont les mêmes que dans les figures 6.7, 6.9 et 6.10.

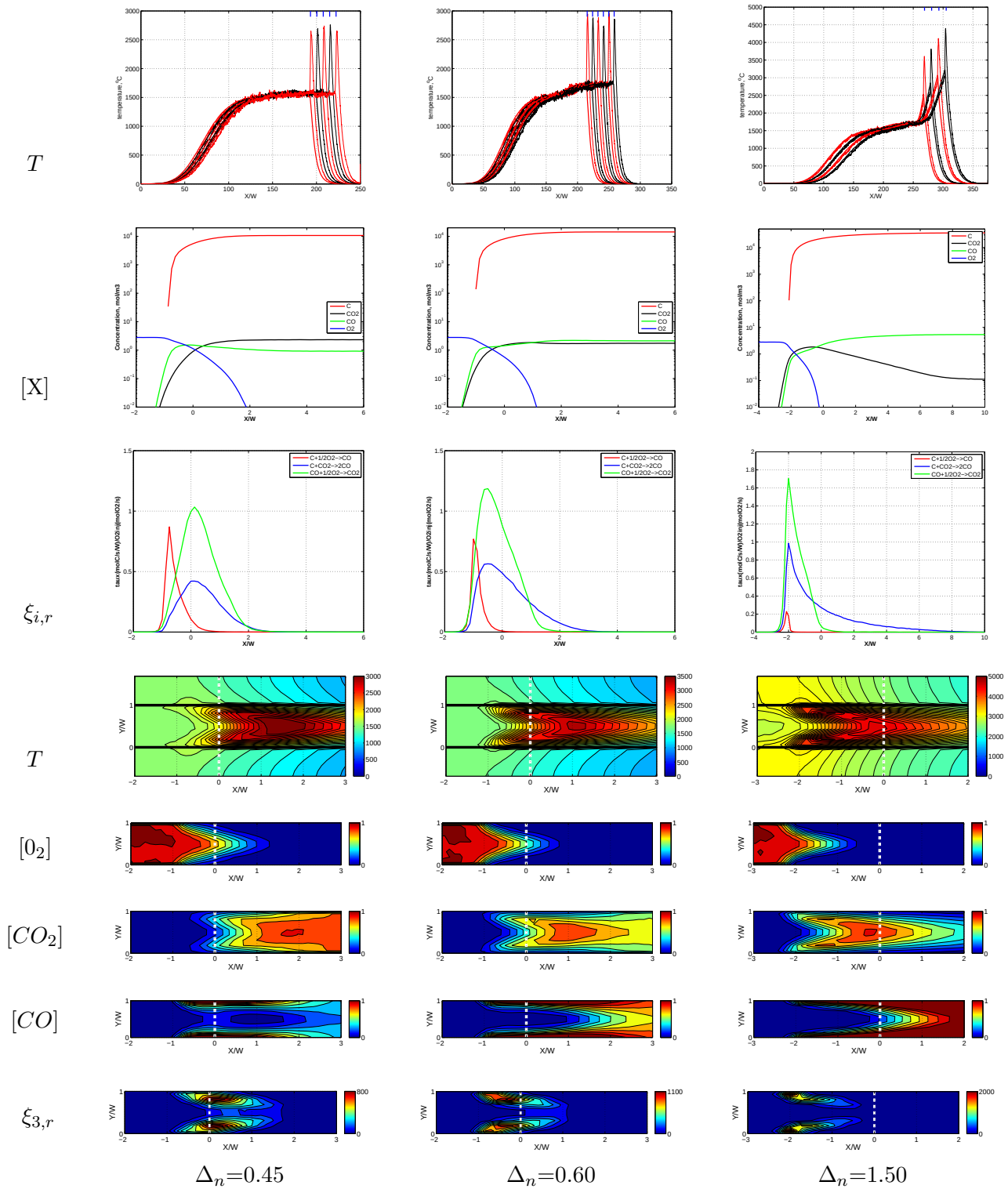


Figure 6.22. (suite) Résultats des simulations avec Pe_O=20 et différentes valeurs de Δ_n obtenues en variant $[\mathrm{C}]_{in}$. Les conventions sont les mêmes que dans les figures 6.7, 6.9 et 6.10. (suite de la Figure page suivante)

R_1 diminue donc par défaut d'oxygène, qui est consommé préférentiellement par la réaction (3) avant d'atteindre les parois. Cette dernière se déroule dans une flamme dont la longueur diminue quand Δ_n augmente. La raison en est encore l'élévation de la température. ξ_3 augmente, donc l'oxygène est consommé sur une distance de plus en plus courte. De ce fait, la chaleur de la flamme est dégagée dans une région plus restreinte, ce qui contribue encore à augmenter la température locale.

Le CO_2 produit massivement dans la flamme réagit avec le carbone fixe, d'abord principalement sur la partie des parois directement en regard de la flamme, mais aussi de plus en plus au fur et à mesure que Δ_n augmente, sur les parois à l'aval de cette zone. Ceci résulte de l'existence d'un intervalle de plus en plus étendu où la température du solide est suffisante pour entretenir la réaction de Boudouard. Et comme le contenu en oxygène de l'air est alors épuisé, le monoxyde dégagé dans cette région avale s'échappe du système, conduisant à des valeurs de ω_C de plus en plus élevées.

L'existence de cette zone chaude étendue dans le solide à l'aval de X_F résulte de la combinaison de plusieurs effets. Il y a d'une part l'augmentation de la température typique T_p dans la zone de réaction, pour les raisons qu'on a déjà mentionnées (plus de combustible, et progression plus lente du front). A cela s'ajoute une décroissance plus lente de la température à l'aval de X_F, visible sur les profils de $\overline{T_s}$, et explicable au vu de la prédiction (2.24) du modèle simple unidimensionnel et de l'expression (2.23) qui donne la longueur Λ régissant la décroissance exponentielle de la température à l'aval du front. Λ est inversement proportionnelle à la vitesse du front, qui diminue, et à $(1 - \Delta)$, qui diminue aussi. Par conséquent Λ augmente sensiblement quand $[C]_{in}$ augmente. Le profil de $\overline{T_s}$ part donc de plus haut en X_F, et décroît moins vite en s'en éloignant vers l'aval.

Considérons finalement le cas de Δ_n=1.5 que nous avons laissé de côté jusqu'ici. La situation atteinte par les simulations n'est pas établie. Néanmoins, les observations qu'on peut faire sont tout à fait dans le prolongement de ce qui précède, avec tous les mécanismes décrits poussés à l'extrême. L'oxydation primaire n'intervient plus que pour une part très mineure dans la production de CO, et sert principalement à initier le processus qui se déroule plus en aval. L'oxygène est consacré essentiellement à la combustion du CO produit par la réaction de Boudouard, et tout le CO_2 produit est de nouveau convertit en monoxyde, pour une part aux parois faisant face à la zone de combustion dans le canal, et pour le reste à l'aval de cette zone, où il n'y a plus d'oxygène mais où la température reste très élevée.

Nous avons donc dans ces situations où le solide est riche en carbone une production importante et éventuellement majoritaire de monoxyde, parce que la zone chaude où le CO_2 peut être converti en CO aux parois excède largement la zone où l'oxygène est consommé, et ceci est principalement une conséquence du ralentissement de la vitesse du front.

6.7.3 Mode B - Influence de la teneur en oxygène

Nous considérons ici un ensemble de cas où le contenu en carbone est maintenu constant, de même que le débit d'air (Pe_O=10), mais où la teneur en oxygène de l'air varie, ce qui induit des variations de Δ_n (Δ_n diminue et la vitesse U_F du front augmente quand $[O_2]_{in}$ augmente). Les résultats pour $\Delta_n = 0.32$ à 0.60 sont présentés dans la figure 6.23, où l'on rappelle aussi pour mémoire le cas de $\Delta_n = 0.28$ qui conduit au mode A et qui a été examiné dans la Section 6.6.1.

Dans ces situations, il ne s'échappe jamais une quantité significative d'oxygène, comme dans tout le mode B, et le taux ω_C de production de monoxyde augmente d'environ 10% à 42% sur la plage considérée (Table 6.6). En conséquence, Δ_r est inférieur à Δ_n, parfois sensiblement mais sans jamais pouvoir provoquer un changement de régime. Pour la même raison, le dégagement de chaleur et donc T_{ad} diminuent un peu avec Δ_n. Toutefois, T_p reste pratiquement constant car cette baisse est compensée par la diminution du dénominateur $(1 - \Delta_r)$ dans l'éq. (2.25).

Les profils des températures $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ dans la figure 6.23 montrent qu'un régime établi a été atteint dans tous les cas, et confirment que la température du solide n'augmente que très légèrement avec Δ_n. En revanche, la hauteur du pic de $\overline{T_g}$ en X_F diminue sensiblement, de plus de 1000° au dessus de T_p quand Δ_n=0.32 à environ 300° quand Δ_n=0.60.

Ceci traduit bien sûr une diminution de la puissance dégagée par la combustion du CO dans le canal, et concorde avec la diminution du taux global R_3 de 1.6 à 1. Dans le même temps, le taux R_2 de la réaction de Boudouard diminue aussi (de 0.65 à 0.32), alors que le taux R_1 de l'oxydation primaire augmente très fortement de 0.30 à 0.89. Il faut toutefois se souvenir que les taux de réactions globaux sont exprimés par rapport au flux d'oxygène injecté, qui diminue d'un facteur presque 2 entre Δ_n=0.32 et 0.60. Par conséquence, le taux de la réaction (1), en mole/s, augmente beaucoup moins que le suggère les valeurs de R_1, tandis que ceux des réactions (2,3) diminuent deux fois plus que l'indiquent les R_i associés.

Pour les profils de concentrations, la transition entre les deux cas extrêmes se fait sans accident, et sans modification spectaculaire ni de l'étendue des domaines où les variations s'effectuent, ni de l'aspect général des courbes. On observe surtout une élévation de la courbe de $\overline{[CO]}$ au détriment de celle de $\overline{[CO_2]}$. Les courbes des taux de réaction révèlent pourtant que l'oxydation primaire s'étend sur une distance de plus en plus importante. C'est ce qui explique le triplement de R_1, alors que la hauteur du pic de $\xi_{1,r}$ à l'éntrée de la zone de réaction ne varie pas significativement. En revanche, la diminution de R_2 résulte d'une baisse de la hauteur du pic de $\xi_{2,r}$, plutôt que d'une réduction de la zone de réaction (2). Il en va de même pour la réaction (3), à part dans le dernier cas (Δ_n=0.6), où la combustion homogène de CO chute beaucoup en intensité mais s'étale sur une distance sensiblement plus grande.

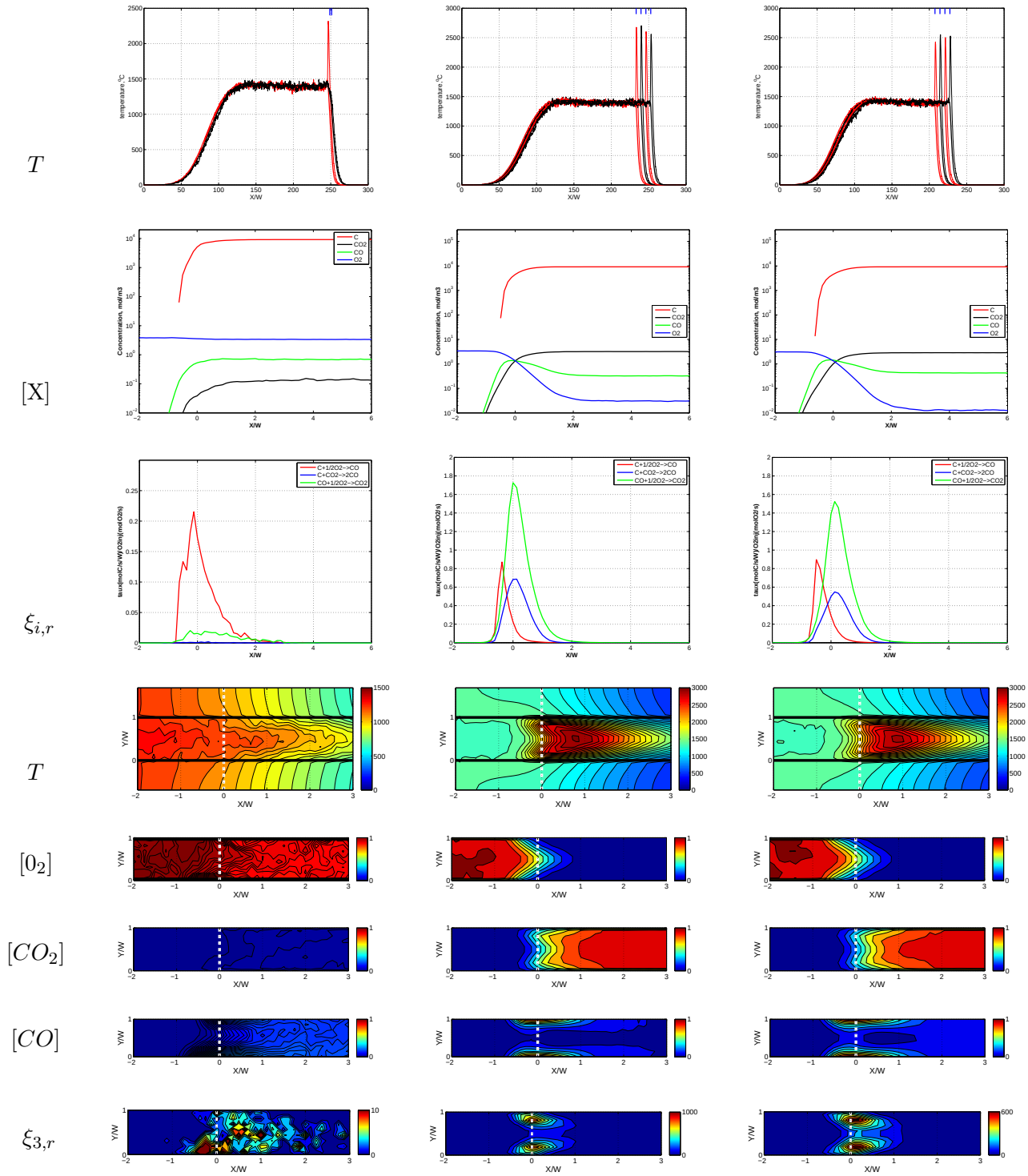


Figure 6.23. Résultats des simulations avec Pe_O=10 et différentes valeurs de Δ_n obtenues en variant $[O_2]_{in}$. Les conventions sont les mêmes que dans les figures 6.7, 6.9 et 6.10. (suite de la Figure page suivante)

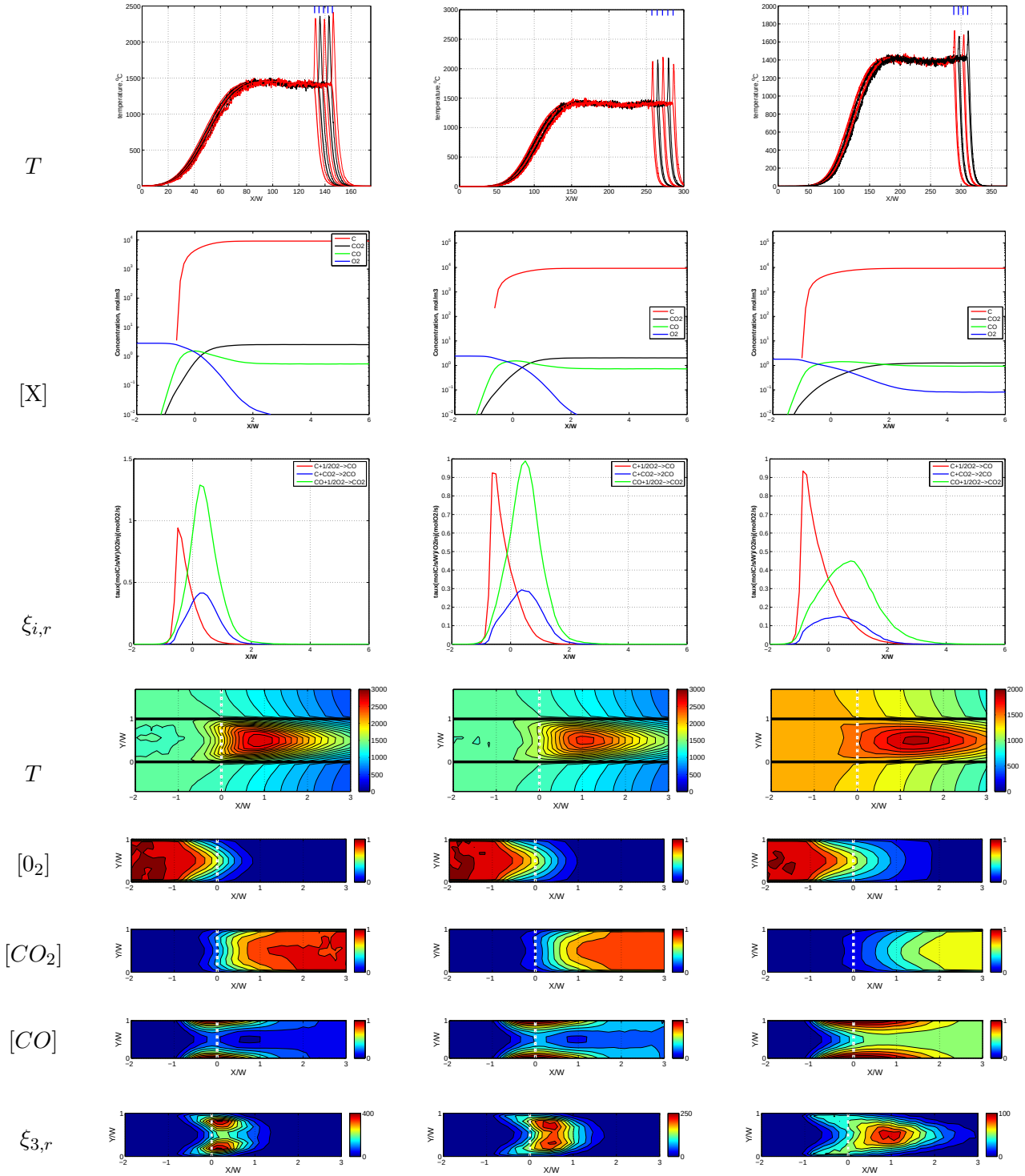


Figure 6.23. (suite) Résultats des simulations avec Pe_O=10 et différentes valeurs de Δ_n obtenues en variant $[\mathrm{O_2}]_{in}$. Les conventions sont les mêmes que dans les figures 6.7, 6.9 et 6.10.

Quand Δ_n=0.32, la production de CO repose minoritairement sur l'oxydation primaire et majoritairement sur la réaction de Boudouard ($\sim$ 19% et $\sim$ 81%, respectivement). Cette proportion s'égalise progressivement puis s'inverse quand Δ_n augmente, pour atteindre 58%/42% dans le dernier cas. Le fait que le pic de $\xi_{1,r}$ (normé par le taux d'injection de O_2) à l'entrée de la zone de réaction ne varie pas montre que le taux de la réaction (1) en cet endroit est limité par les apports d'oxygène.

Pour les plus faibles Δ_n, le CO dégagé est brûlé rapidement dans le canal, près de son lieu de production. On retrouve par exemple quand Δ_n=0.35 (Δ_r=0.37) des images assez proches de celles obtenues quand Pe_O=20, Δ_n=0.38 (Δ_r=0.36) (voir figure 6.22), avec une flamme attachée au point d'attaque du solide par l'oxydation primaire, dans la zone où le CO rencontre l'oxygène restant dans le canal.

Quand Δ_n augmente, l'intensité (absolue) de cette flamme diminue, puisque les apports d'oxygène (et consécutivement de CO primaire en cette région) sont en baisse. Il en résulte une baisse sensible de la température du gaz, constatée via la diminution du pic de $\overline{T_g}$, qui diminue le coefficient cinétique ξ_3. Ceci induit une modification de la morphologie de la flamme. Avec un taux de réaction ξ_3 faible, les espèces ont le temps de diffuser et la flamme peut s'étaler sur toute la largeur du canal. Ceci permet également à l'oxygène de pénétrer plus loin dans la zone de réaction, et de réagir préférentiellement avec le carbone fixe plutôt qu'avec le CO. Il en résulte l'étalement de la zone de réaction (1) et l'augmentation de la part de cette réaction dans la production de CO signalés précédemment. Ce dernier effet est renforcé par la diminution de $\xi_{r,2}$, liée à la baisse du taux de production de CO_2 (*i.e.*, de $\xi_{3,r}$).

Notons que comme dans le cas précédent où les variations de Δ_n étaient provoquées par l'augmentation de $[C]_{in}$, la prédiction Λ (2.23) de la longueur de décroissance de la température en aval de X_F augmente avec Δ_n. Toutefois, la température au front n'est pas suffisante pour que subsiste longtemps des conditions qui permetttraient à la réaction de Boudouard de se produire.

On observe donc dans les deux cas qu'on vient d'examiner, avec des teneurs variables en combustible ou en oxygène, des taux de production de monoxyde importants quand Δ est grand, et quantitativement comparables ; par exemple ω_C=0.29 ou 0.25 quand Δ_n est porté à 0.45 en augmentant $[C]_{in}$ ou en diminuant $[O_2]_{in}$. Toutefois, les raisons en sont totalement différentes. Dans le cas précédent cela résultait de la haute température du solide, qui faisait que le CO_2 produit en amont était ensuite réduit en CO par la réaction de Boudouard. Dans le cas présent, cela résulte de la basse température du gaz, qui favorise la consommation de l'oxygène par l'oxydation primaire au détriment de la combustion du CO.

6.7.4 Mode B - Quelques cas extrêmes particuliers

Pour conclure cette section, nous allons examiner quelques cas particuliers, de comportements extrêmes. Ils sont parfois peu réalistes, du point de vue des teneurs en constituants ou des hypothèses qui sont faites pour les cinétiques chimiques, mais peuvent compléter l'éclairage en marquant fortement les effets.

C'est aussi l'occasion de décrire les résultats des simulations conduites en proscrivant la réaction de Boudouard (voir Table 6.7). Nous avons déjà présenté un cas, avec les paramètres de référence (Section 6.4, page 136 et suivantes). Deux autres cas de la Table 6.7 ne demandent pas d'examen particulier, puisqu'ils conduisent au mode A, où la réaction de Boudouard ne se produit pas même quand les simulations l'autorisent. Les résultats sont donc pratiquement identiques à ceux obtenus avec prise en compte des trois réactions, déjà présentés dans ce qui précède. Nous considérerons donc ici les deux cas restants, avec les grandes valeurs de Δ_n.

La figure 6.24 concerne le cas de Pe_0=10 avec Δ_n=1.5, obtenu en augmentant la teneur $[\mathrm{C}]_{in}$ en carbone. La première colonne donne les résultats de simulations conduites avec les lois cinétiques habituelles (6.2). Ils ressemblent beaucoup à ceux pour des paramètres chimiques identiques mais avec un débit double (Pe_O=20, figure 6.22), et il n'y a rien à ajouter à la discussion qui en est faite dans la Section 6.7.2.

La seconde colonne est un test visant à vérifier si l'emballement de la réaction homogène était provoqué par l'ajustement apporté au taux ξ_3 (multiplication par un facteur 3 de la valeur déduite du résultat (3.15) de Howard *et al* (1973) avec une hygrométrie raisonnable). Nous sommes donc revenus pour comparaison à la loi initiale (6.30). Il apparaît que les résultats sont pratiquement identiques.

La troisième colonne présente les résultats obtenus en annulant ξ_2, c'est-à-dire en proscrivant la possibilité de la réaction de Boudouard (6.1b). Les résultats changent ici du tout au tout. Alors que dans le premier cas on ne produisait que du monoxyde (ω_C=1), l'oxydation du carbone est ici complète. En conséquence, Δ_r est égal à $\Delta_n = 1.5$, alors qu'il était divisé par 2 dans le premier cas. On bascule donc vers une situation où le plateau de température doit s'établir à l'aval deX_F.

Les profils de température montrent qu'on est très loin des conditions d'établissement. Néanmoins, ces résultats suffisent à démontrer que la réaction de Boudouard joue un rôle important, qui peut déterminer le comportement global du réacteur.

A l'entrée de la zone de réaction, l'oxydation primaire se substitue à la réaction (2) pour produire CO, qui est immédiatement oxydé en CO_2 dans la phase gazeuse. Ceci pourrait conduire à un comportement similaire au cas précédent. Toutefois, la grande différence est introduite à l'aval de X_F, où la réaction de Boudouard convertissait la totalité du CO_2 en CO, ce qui ne peut plus se produire ici. Notons également que l'apport massif de CO par la réaction (2) qui se produisait dès l'entrée dans la zone de réaction et dont la combustion provoquait un épuisement très rapide de l'oxygène n'existe plus. De

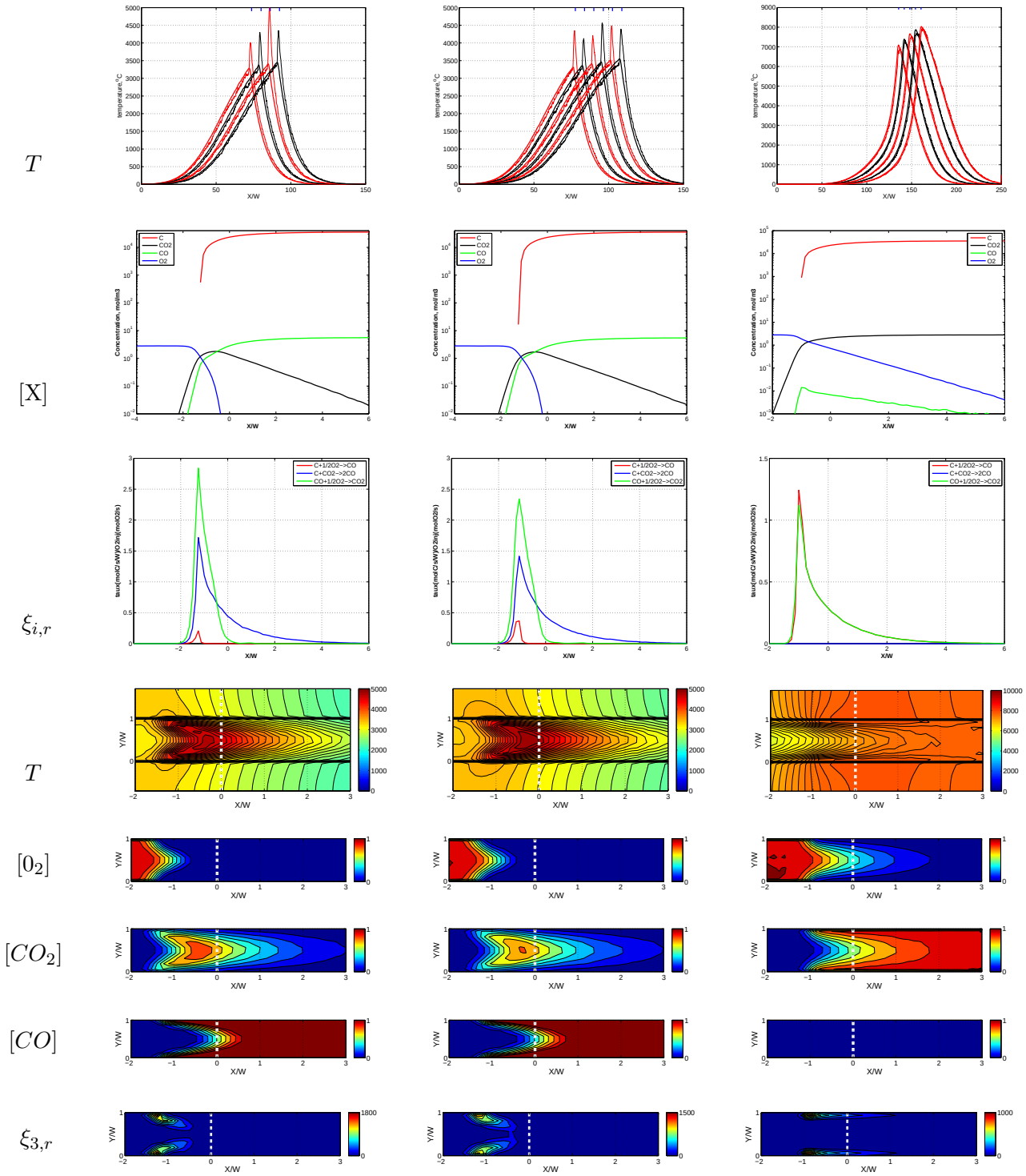


Figure 6.24. Résultats des simulations avec Pe_O=10 et Δ_n=1.5 obenu en augmentant $[\mathrm{C}]_{in}$, avec des variantes pour les lois cinétiques. Les conventions sont les mêmes que dans les figures 6.7, 6.9 et 6.10.

l'oxygène subsiste donc sur une distance importante et l'oxydation (1) du carbone fixe s'étale sur environ $4W$.

Le niveau de température est très élevé (il y a une grande quantité de combustible, qui est entièrement oxydé), et les coefficients ξ_1 et ξ_3 sont donc très grands. Les deux réactions sont limitées par la diffusion. Pour cette raison, la réaction (3) est confinée dans une mince couche très proche des parois. Les réactions (1) et (3), qui sont limitées par les mêmes apports diffusifs en O_2, se produisent avec exactement les mêmes taux. D'un point de vue pratique, tout se passe comme si les oxydations primaire et secondaire se déroulaient au même endroit et quasi simultanément. Ceci nous ramène *de facto* au modèle à une seule réaction, où tout le schéma oxydant est résumé en l'oxydation directe de C en CO_2 à la surface du solide.

Il existe toutefois une différence. Une grande part de la chaleur de réaction est ici libérée dans le gaz, alors qu'elle l'était pour l'essentiel dans le solide, dans le modèle de Debenest (2003), pour qui la température $\overline{T_s}$ excédait largement $\overline{T_g}$. A l'inverse, quand les trois réactions d'oxydo-réductions existent, la chaleur est dégagée pour l'essentiel dans le gaz, et un pic de $\overline{T_g}$ très supérieur à $\overline{T_s}$ existe aux alentours de X_F. Dans le cas présent, ces deux quantités diffèrent très peu. La chaleur de réaction est dégagée pour environ 1/4 dans le solide et 3/4 dans le gaz, mais comme la flamme est collée à la paroi, cette chaleur est transférée plus vite au solide qu'au coeur de la veine fluide. On observe une relativement homogénéité transversale du champ de température.

La figure 6.25 concerne le cas un peu moins extrême de Pe_0=10 avec Δ_n=0.6, obtenu soit en augmentant la teneur $[C]_{in}$ en carbone, soit en diminuant la teneur $[O_2]_{in}$ en oxygène, à partir du cas de référence. On considère aussi le cas où la réaction de Boudouard est inhibée, avec $[C]_{in}$ augmenté.

A nouveau, le premier cas donne des résultats très similaires à ceux obtenus avec la même composition et Pe_O=20 (figure 6.22), et les paramètres globaux donnés dans la Table 6.6 sont presque identiques. On note simplement un étalement supérieur des processus dans le cas du plus grand débit. Le taux de production de CO est élevé (ω_C=0.60), parce qu'une zone assez chaude pour autoriser la réaction de Boudourd existe au delà du point où l'oxygène est épuisé.

Le second cas a déjà été discuté (Section 6.7.3 et figure 6.23). Il produit également beaucoup de monoxyde (ω_C=0.42), mais cette fois du fait de la basse température du gaz, qui favorise la consommation de l'oxygène par l'oxydation primaire plutôt que secondaire.

Le dernier cas, avec ξ_2=0, ressemble énormément à celui considéré précédemment pour Δ_n=1.5. Il se dégage exclusivement du CO_2, et par conséquent Δ_r=Δ_n=0.6. Le plateau de température reste cette fois du côté amont de X_F. Cependant, à l'exception des profils et cartes de température qui présentent une décroissance plus rapide du côté aval, les profils et cartes de concentration et taux de réactions des figures 6.24 et 6.25 sont identiques, et les mêmes observations que précédemment peuvent être formulées.

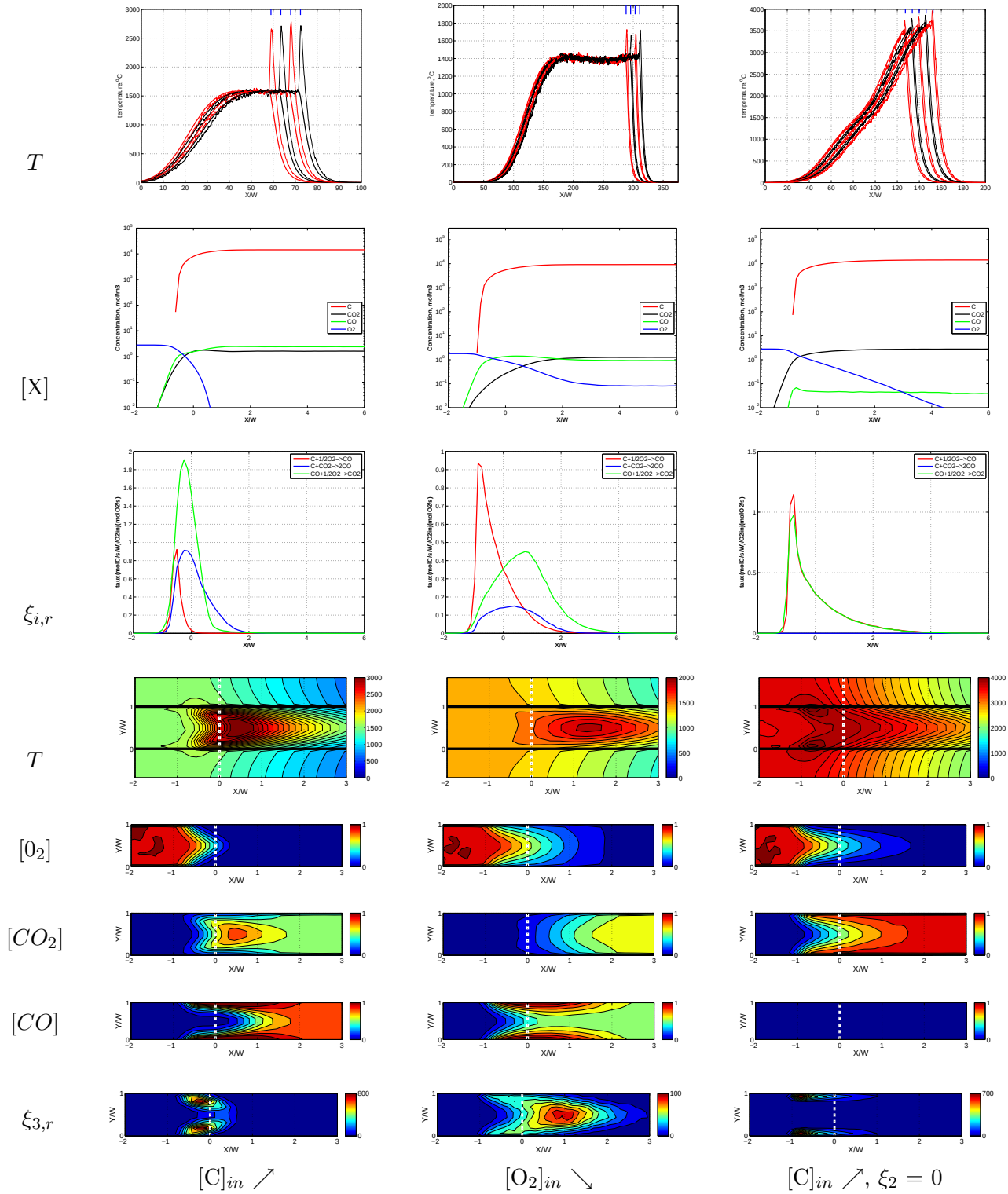


Figure 6.25. Résultats des simulations avec Pe_O=10 et Δ_n=0.6 obenu en augmentant $[C]_{in}$ ou en diminuant $[O_2]_{in}$, et avec des variantes pour les lois cinétiques. Les conventions sont les mêmes que dans les figures 6.7, 6.9 et 6.10.

6.8 Discussion et Conclusions

La situation considérée dans ce chapitre est extrêmement simplifiée, probablement exagérément, du point de vue géométrique. Toutefois, cette simplicité a deux avantages. Elle permet d'explorer à moindre coût une variété de situations (par l'accélération de certaines étapes et la réduction de la variabilité statistique des résultats), et elle marque les effets, en ne présentant que des situations "pures". Dans un milieu plus complexe, même aussi régulier que les réseaux de cylindres considérés dans le chapitre suivant, il est probable que les transitions claires entre modes de comportement que nous avons pu observer ici seraient beaucoup moins nettes, du fait des plages continues couvertes par certaines échelles de temps. Par exemple le temps de diffusion entre le coeur du gaz et les parois solides, qui n'a ici qu'une valeur caractéristique, peut en avoir plusieurs si l'espace des pores présente des évasements et des constrictions. De même, l'écoulement ne présente pas ici de zones de stagnation, et le rapport entre les temps typiques de convection et de diffusion ne varie pas d'une région à une autre. Dans une géométrie plus complexe, les hiérarchies entre les temps caractéristiques des divers mécanismes pourraient varier en différents endroits du milieux poreux (ou en différents instant, selon la position du front de réaction). Nous pouvons donc en tirer parti pour identifier et tenter d'expliquer des situations types, qui ne seraient pas observables aussi distinctement dans une géométrie plus réaliste.

6.8.1 Résumé des situations rencontrées

La figure 6.26 tente de résumer toutes les situations que nous avons rencontrées. Elle est organisée autour de la composition du cas de référence, et illustre les tendances et les cas limites quand les deux éléments qui définissent la composition, $[O_2]_{in}$ et $[C]_{in}$, sont modifiés. Dans chaque cas, on donne les valeurs typiques des taux globaux de réactions R_1, R_2 et R_3 (en moles par mole de O_2 injectée), les concentrations en sortie de O_2, CO et CO_2 (normées par $[O_2]_{in}$), et le taux de monoxyde produit, la fraction d'oxygène qui s'échappe, et la valeur réelle de Δ par rapport à sa valeur nominale.[10]

Dans tous les cas du mode B, où une flamme existe dans le canal, la quantité d'oxygène qui s'échappe est proche de zéro. En revanche, le taux de monoxyde produit varie fortement, de zéro quand le système est pauvre en carbone ou riche en oxygène, à des valeurs très importantes dans les cas opposés, de l'ordre de 50% pour un apport faible en O_2 voire de 100% pour les combustibles très riches. Rappelons que les fortes émissions de CO dans ces deux cas résultent de raisons différentes : de la basse température du gaz, qui favorise la consommation de l'oxygène par l'oxydation primaire au détriment de la combustion du CO (dans le cas d'air appauvri en oxygène), ou de la haute température

[10] L'inverse de Δ_r/Δ_n donne la correction à la vitesse d'avancement du front de réaction, par rapport à la vitesse prédite en supposant une consommation totale de C et de O_2.

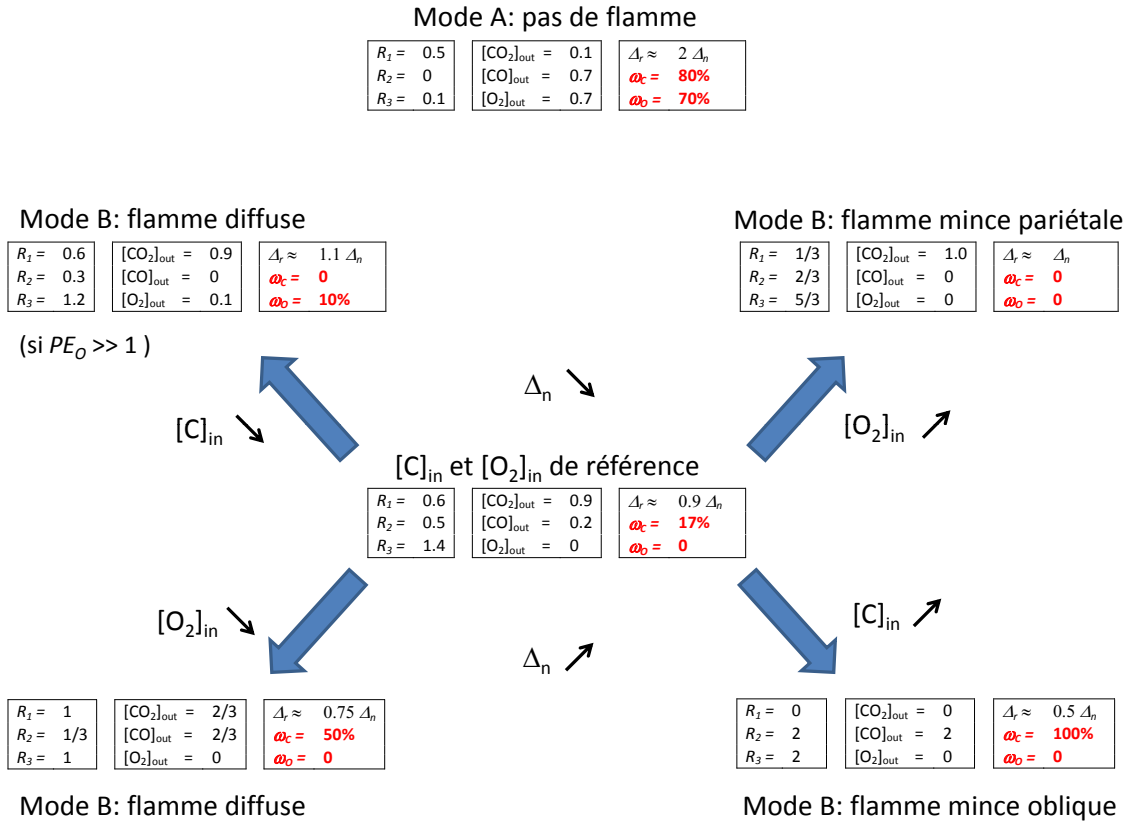


Figure 6.26. Résumé des modes de fonctionnement. Globalement, Δ_n augmente du haut vers le bas de la figure, et Pe_O intervient faiblement.

du solide, qui permet à la réaction de Boudouard de convertir tout le CO_2 en CO, à l'aval de la zone d'oxydation (dans le cas du combustible riche en carbone).

Les indications concernant la forme des flammes ne sont pas à prendre très strictement, car leur morphologie est également affectée par le nombre de Péclet. Il existe une limite à ce schéma général, quand on se dirige vers le haut de la figure (diminution de Δ_n), qui conduit à l'extinction de la flamme, et au mode de fonctionnement A. La transition est brusque, et aboutit à une situation radicalement différente, où les taux d'évasion de O_2 et de production de CO sont très grands. Notons que cette extinction est réversible, et que la flamme peut se rallumer si les conditions opératoires sont modifiées.

Nous reviendrons un peu plus loin sur la transition entre les modes A et B. Notons à ce stade que Δ_n est le principal critère qui la détermine, bien que Pe_O ait également une certaine influence. La flamme persiste dans une plage de Δ_n plus étendue quand Pe_O est grand. Par exemple, le mode B ne subsiste pas dans la partie en haut à gauche de la figure (faibles teneurs en carbone) pour les plus faibles valeurs de Pe_O considérées ici.

Il est en revanche tout à fait remarquable que quand on reste à l'intérieur du mode B, les taux globaux de réaction et les proportions des produits sont très peu sensibles à

la valeur de Pe_O, c'est à dire au débit d'air injecté, comme le démontre la grande stabilité des valeurs quand on suit des lignes horizontales dans la Table 6.6.[11] On a vu que la morphologie de la flamme peut être fortement modifiée, mais cela n'influence pas les bilans globaux des processus chimiques. Ceci suggère que ces bilans sont controlés principalement par la compétition entre les cinétiques des différentes réactions, qui dépendent de la température, et des transport diffusifs à courte portée. Bien entendu, ce début de conclusion ne peut pas être généralisé à des géométries plus complexes sans un examen plus poussé.

A l'intérieur de la zone de mode A, on observe également une faible sensibilité à la valeur du nombre de Péclet, mais aussi à la composition, ce qui est aussi un résultat remarquable.

6.8.2 Critères d'extinction - Transitions entre modes A/B

L'identification des schémas réactionnels globaux dans le mode B mais dans des conditions proches de la limite d'extinction de la flamme fournit la clef qui permet de formuler un critère prédictif de ce phénomène. C'est bien entendu un point particulièrement important, puisqu'il est crucial pour l'opérateur d'un réacteur de pouvoir prédire dans quelles conditions le mode A, dont les performances sont désatreuses, risque de se produire. Il dispose pour prévénir ceci d'une certaine latitude, en jouant sur la richesse en oxygène de l'air injecté[12], et sur la teneur en carbone fixe, qu'il peut ajuster en mélangant le schiste à un matériau inerte.

Il est possible, pour les six régimes présentés dans la figure 6.26, d'évaluer en première approximation les niveaux de températures typiques nécessaires pour permettre aux cinétiques des trois réactions d'assurer les taux de réactions globaux correspondant. On utilise ici pour cela le raisonnement déjà appliqué dans la Section 6.2.3 (page 125). On fait les approximations assez grossières que toutes les concentrations qui interviennent dans les lois cinétiques (6.2) sont de l'ordre de $[\mathrm{O}_2]_{in}$, et que toutes les réactions se déroulent dans un intervalle d'étendue typique Λ_O, évalué selon (6.29). On ignore aussi les variations de la température des ξ_i dans cet intervalle, en les représentant par une seule valeur typique.

Dans ces conditions, pour assurer un taux global de réaction R_1, ξ_1 doit vérifier $2\Lambda_O\xi_1 \geq Wv^\star R_1\ [\mathrm{O}_2]_{in}$. Une condition identique s'applique à la réaction (2), et la réaction volumique (3) doit en satisfaire une similaire, $W\Lambda_O\xi_3 \geq Wv^\star R_3\ [\mathrm{O}_2]_{in}$. On obtient ainsi les conditions nécessaires

$$\xi_1 \geq \frac{\pi^2 D_O}{4W}\ R_1\ [O_2]_{in}\ , \qquad \xi_2 \geq \frac{\pi^2 D_O}{4W}\ R_2\ [O_2]_{in}\ , \qquad \xi_3 \geq \frac{\pi^2 D_O}{2W^2}\ R_3\ [O_2]_{in} \tag{6.34}$$

[11] Toutes choses égales par ailleurs, c'est à dire en omettant la colonne où on modifie la teneur en oxygène.
[12] Une réinjection partielle des gaz de sortie, appauvris en O_2 mais porteurs de CO qu'on pourrait ainsi brûler en postcombustion, serait une possibilité à considérer.

En injectant les expressions (6.2) des ξ_i et les valeurs numériques des paramètres pour nos simulations, on obtient

$$\overline{T_s} \geq \frac{17966}{\ln(10^5/R_1)} , \qquad \overline{T_s} \geq \frac{29790}{\ln(4\ 10^5/3R_2)} , \qquad \overline{T_g} \geq \frac{15098}{\ln(3630[O_2]_{in}^{1/2}/R_3)} \tag{6.35}$$

On a considéré ici que les cinétiques des réactions hétérogènes sont contrôlées par $\overline{T_s}$, et celle de la réaction homogène par $\overline{T_g}$. Il est intéressant de constater que les deux premières conditions ne dépendent pas de la richesse de l'air en oxygène. L'application de ceci aux six régimes présentés dans la figure 6.26 donne

$$\overline{T_s} \geq 1472K , \qquad \overline{T_g} \geq 1371K , \qquad \text{Mode A} \tag{6.36a}$$

$$\overline{T_s} \geq 1494K , \quad \overline{T_s} \geq 1496K , \quad \overline{T_g} \geq 1770K , \qquad \text{Mode B, } [\mathrm{C}]_{in} \searrow \tag{6.36b}$$

$$\overline{T_s} \geq 1425K , \quad \overline{T_s} \geq 1559K , \quad \overline{T_g} \geq 1776K , \qquad \text{Mode B, } [\mathrm{O_2}]_{in} \nearrow \tag{6.36c}$$

$$\overline{T_s} \geq 1494K , \quad \overline{T_s} \geq 1535K , \quad \overline{T_g} \geq 1803K , \qquad \text{Mode B, référence} \tag{6.36d}$$

$$\overline{T_s} \geq 1561K , \quad \overline{T_s} \geq 1504K , \quad \overline{T_g} \geq 1805K , \qquad \text{Mode B, } [\mathrm{O_2}]_{in} \searrow \tag{6.36e}$$

$$\overline{T_s} \geq 1654K , \quad \overline{T_g} \geq 1883K , \qquad \text{Mode B, } [\mathrm{C}]_{in} \nearrow \tag{6.36f}$$

Dans les cas où la concentrations en oxygène varie, on a considéré qu'elle était multipliée par 1/2 ou 2 par rapport à la valeur standard. Ceci induit des variations typiques de $\pm 70^\circ$ pour la condition sur $\overline{T_g}$.

On peut faire les commentaires suivants pour les différents cas. Le dernier ne présente aucun risque d'extinction. C'est un cas où le combustible est très riche, et qui conduit à des niveaux de température qui satisfont largement (6.36f). Du reste, cette plage est la seule où on observe des différences significatives entre le taux effectif $\xi_{3,r}$ de la réaction de combustion de CO et le taux ξ_3 prédit par la loi cinétique (6.2c) sur la base des températures et concentrations en présence. La figure 6.27 présente le rapport entre les intégrales sur tout le domaine $\langle\xi_{3,r}\rangle/\langle\xi_3\rangle$ en fonction de la fraction ω_O d'oxygène non consommée. Dans la plupart des cas, ce rapport ne s'écarte de l'unité que de quelques pourcent, pour des raisons qui ont été discutées page 136. Toutefois, dans certains cas qui correspondent tous à $\mathrm{Pe}_O \gg 1$ et à de fortes concentrations en carbone, il est très significativement inférieur à 1. Ces cas sont associés à des valeurs extrêmement faibles de ω_O, inférieures à 10^{-4}. Dans ces situations, le taux de combustion du CO est donc clairement limité par les apports en oxygène. La température est assez élevée pour que les cinétiques intrinsèques des réactions n'introduisent aucune limitation.

Le cas de l'air appauvri en $\mathrm{O_2}$ est certainement susceptible de donner lieu à une extinction, puisque la combustion ne peut trivialement pas se poursuivre en l'absence totale d'oxygène. Toutefois, ceci n'apparaît pas dans la plage couverte par nos simulations. La température T_{ad} ne dépend que du contenu en carbone et de ω_C, et la diminution de $[\mathrm{O_2}]_{in}$ tendrait plutôt à augmenter T_p, par le biais de la diminution du dénominateur

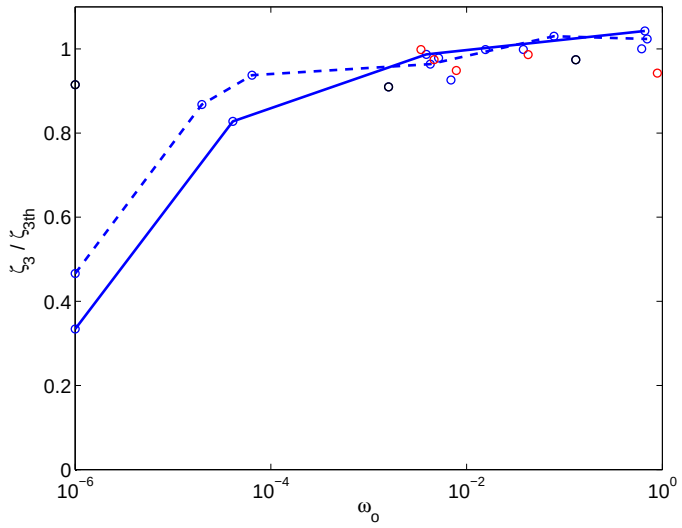


Figure 6.27. Rapport $\langle \xi_{3,r} \rangle / \langle \xi_3 \rangle$ entre les taux globaux effectifs et théoriques de la réaction (6.1c), en fonction de la fraction ω_O d'oxygène non consommée. Les symboles correspondent à des cas où on a fait varier $[C]_{in}$ (bleu), $[O_2]_{in}$ (rouge) et où on a inhibé la réaction de Boudouard (ξ_2=0, noir). Les lignes joignent les points pour les cas Pe_O=10 (——) et 20 (– – ––). Les points à gauche de la figure correspondent à ω_O égal ou inférieur à 10^{-6}.

$(1 - \Delta)$ de (2.25) (comme on l'observe effectivement dans la table 6.6). La limite de fonctionnement n'est donc pas liée à la diminution des coefficients cinétiques du fait de la température, mais du fait de la diminution de la concentration en oxygène.

Le cas le plus intéressant est celui des combustibles pauvres (6.36b), puisqu'il correspond à une limite entre les modes de fonctionnement A et B. Notons en premier lieu que ce régime donne lieu à une flamme assez intense ($R_3 \approx 1.2$, production essentiellement de dioxyde). Par conséquent, la température du gaz dans la zone de réaction excède largement celle du solide, et une éventuellement limite de fonctionnement ne peut venir que de $\overline{T_s}$ dans (6.36b). Celle-ci, que l'on peut assimilier à T_p, doit être au moins de l'ordre de 1500K pour que le mode B subsiste. En utilisant les informations que ω_C=0, $\omega_O \approx 0.1$ et donc $\Delta_r \approx 1.1\Delta_n$ dans la plage considérée de la figure 6.26, on peut facilement calculer la valeur minimale de $[C]_{in}$ permettant de satisfaire ce critère pour T_p, et celle-ci correspond à $\Delta_n \geq 0.30$.

Cette prédiction est en accord satisfaisant avec les résultats numériques pour $Pe_O \gg 1$, où l'extinction de la flamme dans le canal et la transition du mode B au mode A est observée pour Δ_n entre 0.32 et 0.35.

Des combustibles moins riches ne permettent pas d'atteindre les niveaux de températures nécessaires pour que les coefficients cinétiques autorisent un régime du mode B (avec une flamme dans le canal), avec $R_1 \approx 0.6$, $R_2 \approx 0.3$ et $R_3 \approx 1.2$. En revanche, le mode A reste

possible. D'une part, il est un peu moins exigeant (la température minimale donnée par 6.36a est un peu inférieure à celle donnée par 6.36b), mais surtout, l'évasion d'une part importante de l'oxygène ralentit la vitesse d'avancement du front, c'est à dire que la valeur de Δ_r est bien supérieure à Δ_n. Ainsi, la diminution très marquée de T_{ad} résultant de la diminution de $[C]_{in}$ et de l'oxydation plus partielle (100% de CO_2 en mode B et seulement 20% en mode A) est en grande partie compensée par la diminution du dénominateur $(1 - \Delta_r)$ de (2.25) qui donne T_p. La Table 6.6 le montre clairement dans le cas Pe_O=10, où T_p décroît très peu quand $[C]_{in}$ diminue et reste bien dessus du seuil requis par (6.36a).

Il est probable que le mode A présente aussi une limite d'extinction, quand le combustible est vraiment trop pauvre. Du reste, des simulations conduites avec Pe_O=10 et Δ_n=0.2 ont effectivement conduit à une extinction. Toutefois, le critère d'extinction du mode A n'a pas été étudié en détail dans ce travail.

L'argument précédent permet de prédire le seuil de transition entre mode A et B (allumage/extiction de la flamme) quand Pe_O est grand. Rappelons que pour établir les critères (6.34) nous avons supposé que les réactions pariétales s'étendent sur une distance de l'ordre de Λ_O. Ceci suppose implicitement qu'elles sont limitées par les échanges diffusifs entre le centre du canal et la paroi (par exemple par les apports en oxygène, qu'un écoulement rapide distribue sur une distance importante).Pour les valeurs plus faibles de Pe_O, ces transferts diffusifs sont plus rapides, par rapport à l'entrainement convectif, et les réactions peuvent donc se dérouler sur une distance plus courte, dans la mesure où les coefficients ξ_1 et ξ_3 le permettent. Ceci a été effectivement constaté, par exemple dans la figure 6.21. Toutefois, pour obtenir un même taux global de réaction R_i sur une distance plus courte, un taux ξ_i supérieur est nécessaire. Ceci requiert une température supérieure, et par conséquent, la valeur critique de Δ_n pour la transition du mode B vers le mode A est supérieure. Ceci correspond effectivement à ce qu'on observe, puisque l'extinction de la flamme survient pour Δ_n entre 0.38 et 0.45 quand $Pe_O \leq 3$.

Toutefois, ce n'est probablement pas le principal mécanisme expliquant cette dépendance au nombre de Péclet. En reproduisant le calcul précédent mais en utilisant la forme complète de (6.29), au lieu de l'approximation valable seulement pour $Pe_O \gg 1$, la prédiction de la transition s'établit à Δ_n=0.31 quand Pe_O=2, peu différente de la valeur 0.30 quand $Pe_O \gg 1$[13].

Il est probable que l'explication est plutôt du côté des conditions d'équilibre thermique local. Le nombre de Péclet $Pe_{F,s}$ varie en effet considérablement (Table B.2). Dans les cas à la bordure de la frontière d'extinction de la flamme, il peut être inférieur à 1/2 (Pe_O=3, Δ_n=0.45) ou supérieur à 5 (Pe_O=40, Δ_n=0.35). Dans le second cas, la chaleur dégagée par l'oxydation primaire du carbone n'a pas le temps de s'évacuer dans le solide environnant pendant le passage du front, et un point chaud dans le solide peut donc exis-

[13] En outre, Λ_O vaut alors $0.7W$, et l'application de l'évaluation (6.29) quand le contenu en oxygène est épuisé en une distance aussi courte est très sujette à caution.

ter en cette position (visible par exemple dans la figure 6.21 pour Pe_O=10, Δ_n=0.38, ou dans la figure 6.22 pour Pe_O=20, Δ_n=0.35). Ceci ne se produit pas pour des écoulements plus lents, avec $\mathrm{Pe}_{F,s}$ inférieur à 1, où la température du solide s'uniformise rapidement.

Le dernier cas à considérer est l'extinction de la flamme provoquée par l'augmentation de la teneur $[\mathrm{O}_2]_{in}$ en oxygène. Ce cas est peu documenté dans nos résultats, puisqu'il n'apparaît qu'une fois. En outre, on a vu que les résultats correspondant sont peu fiables, car obtenus sans qu'un régime établi ait pu se mettre en place. Le seul constat certain est qu'une forte instabilité existe dans cette plage, comme en témoigne les oscillations brutales observées dans la figure 6.19. Notons simplement qu'un calcul similaire à celui conduit pour les faibles teneur en carbone peut être fait ici. En retenant que ω_C et ω_O sont proches de zéro quand on s'approche de la transition en augmentant $[\mathrm{O}_2]_{in}$, il découle que T_{ad} ne varie pas, et que Δ_r reste égal à Δ_n. On s'attend donc en effet à une diminution de T_p, quand Δ_n diminue. Toutefois, les critères (6.36c) pour $\overline{T_s}$ restent satisfaits tant que $\Delta_n \geq 0.15$, ce qui ne rend pas compte de la transition observée entre 0.28 et 0.32.

6.8.3 Pertinence du paramètre Δ

Les arguments précédents reposent beaucoup sur l'utilisation du paramètre Δ pour la prédiction des caractéristiques du profil longitudinal de température moyenne locale, et notamment de T_p. Il faut se souvenir que Δ mesure indirectement le flux net de chaleur à travers le plan mobile $x = X_F$. Quand $\Delta > 1$, le flux convectif dans le gaz excède la puissance requise pour chauffer le système en amont de X_F (voir éq. 2.23) et le plateau s'établit vers l'aval. $\Delta < 1$ correspond à la situation inverse. En outre, la valeur de la température de plateau dépend du contenu énergétique du combustible (via T_{ad}) et de Δ (éq. 2.25).

Au vu des résultats présentés dans ce qui précède, qui ont démontré que la chaleur peut être dégagée essentiellement dans le gaz, ou partiellement dans le gaz et le solide, voire comme dans le modèle à une seule réaction de Debenest (2003) essentiellement dans le solide, il est légitime de se demander si cela peut avoir une influence sur la valeur de T_p. En effet, on conçoit que *localement*, le flux de chaleur convectif est bien plus important quand un point chaud dû à la combustion de CO existe dans le gaz que dans le cas où le gaz est chauffé par le solide environnant.

Pour s'en assurer, nous considérons ici deux exemples, choisis parce qu'ils constituent des extrêmes susceptibles de révéler de la façon la plus criante possible une différence si elle existe. Ce sont deux cas avec Pe_O=10 et Δ_n=0.6, obtenu en diminuant $[\mathrm{O}_2]_{in}$ ou en augmentant $[\mathrm{C}]_{in}$ par rapport au cas de référence. Les résultats correspondants se trouvent dans la figure 6.25. Le premier cas est l'un des rares dans le mode B où le bilan thermique des réactions pour le solide est positif ($\Delta H_{eff,s} = +43 kJ/molO_2$), avec un pic de $\overline{T_g}$ très modéré, de l'ordre de 250° au dessus de $\overline{T_s}$. Dans le second cas, le bilan du solide est très

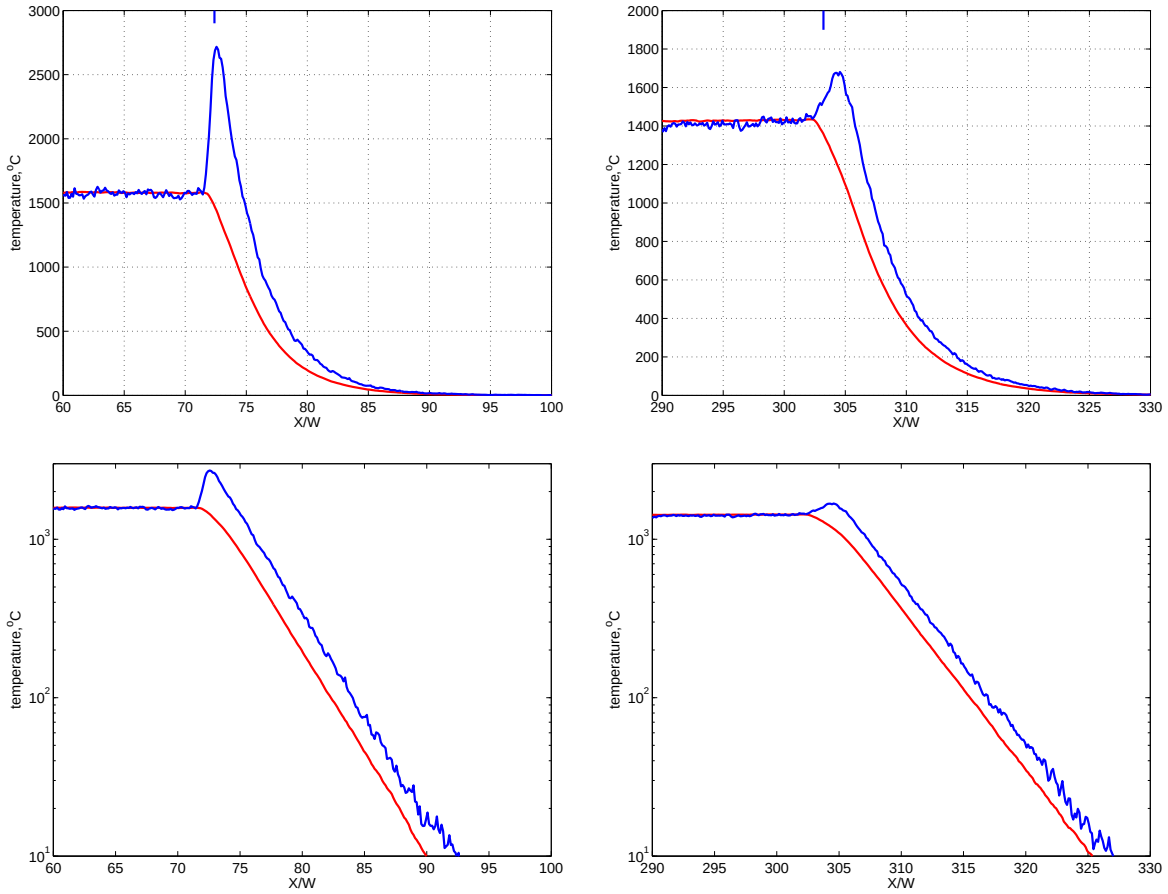


Figure 6.28. Profils de température moyenne transverse $\overline{T_s}$ (rouge) et $\overline{T_g}$ (bleu) au voisinage de X_F quand Pe$_O$=10 et Δ_n=0.6, obtenu à partir du cas de référence en augmentant [C]$_{in}$ ou en diminuant [O$_2$]$_{in}$.

négatif ($\Delta H_{eff,s} = -150kJ/molO_2$), et le pic de $\overline{T_g}$ atteint $\overline{T_s} + 1100^\circ$.

On constate dans la figure 6.25 que les valeurs de T_p dans ces deux cas sont effectivement en bon accord avec les prédictions basées sur la valeur de Δ_n (Table 6.6), 1478°C et 1640°C.

On peut pousser la comparaison plus loin en considérant les profils de températures au voisinage de X_F pour ces deux cas, tracés dans le figure 6.28. L'utilisation de coordonnées semi-logarithmiques montrent que la décroissance de la température à l'aval de X_F est bien exponentielle, comme prédit par (2.24). Les longueurs Λ associées aux deux décroissances sont différentes, mais cela est naturel puisque les deux cas ont des valeurs de Δ_r différentes (0.485 et 0.421)[14]. Elles valent 4.6 W (cas où on diminue [O$_2$]$_{in}$) et 3.5W (cas où on augmente [C]$_{in}$).

[14] Il y a aussi un décalage entre les profils de $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$. Mais les températures moyennes décroissent selon la même loi, en conservant $\overline{T_s} \sim 1.5\overline{T_g}$.

A partir de ces valeurs, de celles de Δ_r et de U_F (Table B.1), on peut estimer la valeur de $\widehat{D}$ via (2.23). On obtient deux valeurs qui concordent remarquablement, 7.36 10^{-7} et 7.45 10^{-7} m^2/s. Il est difficile et probablement illusoire de tenter d'estimer directement $\widehat{D}$ à partir des propriétés de conduction du gaz et du solide, de la dispersion hydrodynamique et des échanges entre phases, dans la région du front où existent des sources volumiques et surfaciques et des gradients de températures très importants, et dont la longueur est trop faible pour permettre l'établissement d'un régime gaussien. Toutefois, l'ordre de grandeur de cette valeur $\widehat{D} \approx 2.5 D_{T,s}$ est tout à fait réaliste.

De surcroît, la valeur de $\mathrm{Pe}_{F,s}$ pour ces deux cas est légèrement supérieure à 1 (1.1 et 1.3, voir Table B.2), ce qui nous assure que le test n'a pas été conduit dans une situation où le rétablissement rapide de l'équilibre thermique local ($\mathrm{Pe}_{F,s} \ll 1$) amoindrirait sa portée. Du reste, les figures 6.25 et 6.28 montrent bien que l'équilibre local est loin d'être vérifié.

Ce test nous rassure donc quant à la validité des prédictions (2.23) et (2.24), et donc de leur utilisation dans les arguments de la Section 6.8.2.

6.8.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les comparaisons avec les résultats des travaux expérimentaux de Martins *et al* (2008) sont un peu difficiles, principalement parce que leur dépouillement n'est pas complètement finalisé au moment où sont écrites ces lignes.

Le matériau utilisé est un schiste bitumineux avec des caractéristiques voisines de celles utilisées pour nos simulations. Il a une masse volumique de 2257 kg/m^3, et contient initialement (après pyrolyse) 4.7% en masse de carbone fixe. En outre, il est mélangé dans la plupart des expériences avec du sable inerte, en proportions massique 75%/25% (schiste/sable). Par conséquent, le solide contient globalement $[\mathrm{C}]_{in}$=6630 mol/m^3 de carbone. La capacité calorifique volumique du schiste a été mesurée à 20°C, 100°C et 200°C. Une extrapolation à 1000K donne une valeur proche de celle que nous avons retenue. Le réacteur est alimenté en air standard. Il est donc possible d'évaluer le paramètre Δ_n via (2.23), qui donne $\Delta_n \approx 0.28$. Comme la fraction d'oxygène qui s'échappe est très faible, et que tout le carbone est consommé, cette valeur peut être utilisée sans correction. Si l'on suppose que le carbone est totalement oxydé en CO_2, il en résulte T_{ad}=776°C, et T_p=995°C.

Les tests on été réalisés avec des débits couvrant une plage de vitesse de filtration $\overline{v} = 0.0179 \sim 0.0537$m/s (à température ambiante). Les essais les plus complets correspondent à $\overline{v} = 0.0243$m/s. Par ailleurs, les grains du lit ont un diamètre de 0.5 à 1 mm. En retenant la valeur centrale, on peut estimer le nombre de Péclet, $\mathrm{Pe}_O \approx 0.3$ (0.23 à 0.68 pour la plage complète). Bien entendu, on ne peut pas comparer directement les effets de Pe_O dans la géométrie à échelle de longueur unique qu'est un milieu stratifié (1d, de surcroît), et dans un milieu granulaire, 3d et aléatoire. Néanmoins, il est certain que dans les expériences, la

diffusion est le mode de transport dominant à l'échelle locale, et qu'on doit se comparer aux plus faibles valeurs de Pe_O que nous avons explorées.

Ces valeurs de Δ_n et Pe_O situent les expériences dans la plage qui pour nous correspond au mode A. Ceci semble confirmé par l'important taux d'émission de monoxyde, qui après correction pour tenir compte du CO_2 résultant de la décarbonatation s'établirait à ω_C=0.565. En revanche, nous observons dans le mode A une forte concentration résiduelle d'oxygène en sortie, absente dans les expériences.

Sur la base de $[C]_{in}$ et de Δ_n, et en supposant que le carbone est totalement oxydé en CO_2, on peut estimer les températures adiabatique et de plateau comme T_{ad}=776°C, et T_p=1078°C. Toutefois, avec l'oxydation partielle (ω_C=0.565), T_{ad} est ramenée à 459°C (toujours avec 25% de solide inerte). D'autre part, l'oxydation partielle augmente aussi la vitesse du front (et donc diminue Δ), d'un facteur $1/(0.565 + 0.435/2) \approx 1.4$. Ces deux effets se combinent pour diminuer T_p, l'amenant à la valeur 574°C. En outre, le dégagement net de chaleur (et donc T_{ad} et T_p) est encore diminué par le taux important de décarbonatation, fortement endothermique. Ce niveau de température semble insuffisant pour permettre aux coefficients cinétiques d'entretenir le processus. Du reste, les relevés de températures pendant l'expérience mettent en évidence des températures d'environ 1100°C lors du passage du front. Il n'est pas aisé de savoir précisément si les thermocouples mesurent plutôt la température du solide ou du gaz. On pourrait concevoir dans le second cas que $\overline{T_g}$ soit bien supérieure à $\overline{T_s}$, et de l'ordre de 1100°C. Toutefois, cela traduirait l'existence d'une flamme, caractéristique du mode B, et incompatible avec un aussi fort taux d'émission de CO, dans la mesure où $\overline{T_s}$ serait trop faible pour permettre à la réaction de Boudouard de commuer le CO_2 en CO à l'aval du front. Les prélèvements gazeux en différentes positions axiales ne montrent d'ailleurs pas d'indice d'une telle transformation.

Il semble donc nécessaire d'attendre le dépouillement final des résultats expérimentaux pour opérer une comparaison détaillée.

6.8.5 Conséquences pour une description macroscopique

La représentation typique dans un modèle numérique à plus grande échelle fait intervenir des variables moyennes locales, températures et concentrations. Le premier choix du modélisateur doit porter sur son échelle d'observation, ou en d'autre terme sur la maille de sa description.

Nous parlerons de modèle macroscopique quand cette maille excède l'épaisseur typique de la zone de réaction. Dans ce cas, le front de réaction apparaît comme une surface singulière. Tous les processus chimiques se déroulent dans les mailles qui la contiennent, et il est impossible de la représenter autrement que comme une boite noire, dont le comportement doit être modélisé en fonction de variables d'entrée. Celles-ci doivent inclure le contenu initial de la maille, les apports en oxygène, la température dans le milieu environnant et les conditions d'écoulement. On ne peut avoir accès aux valeurs des variables

physiques à l'intérieur de la maille, puisqu'elles y varient très fortement et elles n'ont du reste pas d'intérêt. Seule compte la réponse globale de la boite noire, en terme de taux de production de chaleur et d'espèces chimiques, CO, CO_2 et O_2.

La modélisation de cette réponse globale correspond exactement à la classification phénoménologique que nous avons commencé à établir, en délimitant différents modes de fonctionnement selon les paramètres globaux, et à la quantification des produits globaux schématisée par exemple pour les différents cas dans la figure 6.26. Il conviendrait bien sûr de compléter cette quantification, de préciser les frontières entre les régimes, et de la généraliser en examinant d'autres configurations géométriques.

Un choix plus ambitieux est de se placer à une échelle mésoscopique, où la zone de réaction n'est pas ramenée à une surface singulière, mais décrite au moins par quelques mailles successives, dans l'idée de pouvoir dans une certaine mesure prédire les comportements qui dans le cas précédent doivent être spécifiés *a priori*.

Se pose alors le problème de la définition des variables moyennes locales. Le problème a déjà été soulevé par Debenest (2003) à propos du problème thermique. Il est de pratique courante de représenter le champ de température par deux valeurs, associées au gaz et au solide, et censées être représentatives de la température de chacune des phases à l'intérieur du volume de prise de moyenne. Ceci est applicable dans certains cas, selon un critère qui se ramène à la condition $\mathrm{Pe}_{F,s} < 1$. On peut alors supposer l'existence d'un équilibre thermique local à l'intérieur de la phase solide, et une température $\overline{T_s}$, éventuellement différente de celle du gaz environnant mais effectivement représentatitive de la température de tout le solide, peut être définie. Dans le cas inverse, l'uniformisation locale de la température n'a pas le temps de s'effectuer pendant le passage du front. Ceci peut avoir de grosses conséquences, puisque les cinétiques des réactions chimiques hétérogènes peuvent dépendre d'une température très différente de la moyenne volumique régionale.

Une solution pour ce cas pourrait être d'introduire un troisième champ de température, associé à la région interfaciale. Cette troisième "phase", dépourvue de capacité calorifique, servirait juste de support aux réactions hétérogènes. Elle échangerait de la chaleur avec la phase gazeuse d'une part et avec la phase solide d'autre part, avec des coefficients d'échanges qui pourraient aisément être déterminés par des simulations à l'échelle microscopique. Elle comporterait également des sources et puits en fonction des réactions qui s'y déroulent, et le bilan de tous ces flux permettrait d'estimer la température typique qui règne à l'interface, et qui détermine les lois cinétiques.

Les concentrations posent un problème similaire mais plus complexe. Le nombre de Péclet Pe_O joue dans une certaine mesure pour l'uniformisation des concentrations à l'échelle de la taille des pores le rôle que jouait $\mathrm{Pe}_{F,s}$ pour l'uniformisation de la température du solide. L'examen de pratiquement toutes les figures dans ce chapitre

présentant des champs de concentration pour Pe_O assez élevé montre que $[O_2]$, par exemple, n'est pas uniforme dans la section du canal. Ce n'est donc pas sa moyenne $\overline{[O_2]}$ qui doit intervenir dans la cinétique des réactions hétérogènes. Il est relativement aisé, au moins conceptuellement, de contourner cette difficulté, en introduisant un coefficient d'échange diffusif entre le coeur des pores et leur paroi. C'est le couplage entre ce transfert diffusif et le taux de la réaction qui déterminera la valeur "interfaciale" de $[O_2]$ qui intervient dans la loi cinétique. C'est le principe de la modélisation effectuée dans la Section 6.2.3. Dans ce cas, les échanges s'effectuent entre le centre du canal et la flamme pariétale, avec la circonstance simplificatrice mais non essentielle que la combustion du CO est supposée infiniment rapide. Dans ce cas, pour cette géométrie simple, le coefficient d'échange qui intervient dans (6.21) est connu théoriquement, mais il pourrait être déterminé numériquement dans d'autres cas, à condition que le site de la réaction soit connu.

Ceci introduit le niveau de complexité supplémentaire mentionné plus haut pour les concentrations. Dans certains cas, la flamme dans le canal est pariétale. C'est la situation du modèle simple qu'on vient d'évoquer. Dans d'autres cas (par exemple dans la figure 6.24) elle est oblique, à l'interface entre une zone très riche en oxygène et une zone très riche en CO. Les coefficients d'échanges qui devraient intervenir pour ramener la description en fonction des concentrations moyennes de ces deux espèces seraient différents du cas de la flamme pariétale. Il n'est pas aisé de dresser un catalogue complet des différentes configurations susceptibles de survenir, de déterminer les coefficients effectifs qui pourraient en rendre compte, et de définir les critères qui déterminent dans quelle configuration on se trouvera pour une situation donnée. Le nombre de Péclet Pe_O est insuffisant en ce qui concerne le dernier point, puisqu'il ne compare que les temps caractéristiques de la diffusion et de la convection, alors que la forme de la flamme dépend aussi du temps caractéristique de la réaction, et donc fortement et non linéairement de la température.

A ce stade, nous ne sommes donc pas en position de formuler les pistes qui guideraient une approche mésoscopique, en dehors de certains cas simples, comme par exemple Pe_O faible avec mélange transverse rapide et taux de réaction modérés (qui correspond au retour à la situation où les concentrations moyennes sont effectivement représentatives des valeurs locales en tous points). En particulier, il semble difficile de prédire la transition entre les mode A et B (allumage/extinction de la flamme), sur la base des seules variables moyennes locales.

6.8.6 Conclusion

Ce survol d'une variété de situations possibles dans cette géométrie simple a permis de mettre en évidence plusieurs régimes présentant de grandes différences du point de vue phénoménologique.

Il existe principalement deux modes de fonctionnement, qui se distinguent par la présence (mode B) ou l'absence (mode A) d'un flamme dans l'espace des pores. Dans le premier cas, tout l'oxygène injecté est consumé dans le réacteur, tandis qu'une part importante s'en échappe dans le second cas, ainsi qu'une grande quantité de CO.

En terme de richesse en combustible, traduite par le paramètre Δ_n qui lui est proportionnel, le mode A correspond aux teneurs en carbone les plus faibles. Une transition critique et réversible entre modes A et B prend lieu pour une teneur en carbone intermédiaire, au delà de laquelle se situe le régime de fonctionnement optimal, dans le sens où c'est celui qui dégage le plus d'énergie et produit le moins de monoxyde. Quand la richesse en combustible augmente encore, on observe une évolution progressive vers une production quasiment exclusive de CO, due à l'élévation générale du niveau de température, et à la réaction de Boudouard qui peut donc s'effectuer à l'aval de la zone de combustion.

L'influence de la teneur en oxygène est moins bien documentée, mais donne lieu à des phénomènes comparables, quand on les observe en termes du paramètre Δ_n (qui varie de la même façon quand on augmente la teneur en carbone ou diminue la teneur en oxygène). Aux faibles valeurs de Δ_n, on a pu observer une instabilité, qui a conduit à l'apparition au moins temporaire du mode A, et aux fortes valeurs de Δ_n, on a aussi une forte émission de CO, quoique les raisons en soient différentes. C'est ici la plus faible température du gaz qui favorise la consommation de l'oxygène par l'oxydation primaire hétérogène du carbone, au détriment de la combustion du monoxide en phase gazeuse.

Les paramètres compositionnels sont prépondérants dans la détermination du mode de fonctionnement, tandis que le nombre de Péclet intervient assez peu. La transition entre modes A et B en dépend faiblement, et les comportements à l'intérieur de chacune des deux zones, en termes de schémas réactionnels ou de taux de productions globaux, en dépendent encore moins. Ces quantités ne dépendent en première approximation que de bilans globaux. En revanche, la morphologie de la flamme ou le détail de la forme des champs de température dépendent de la compétition entre des mécanismes locaux, de transport ou de réaction, et sont fortement influencés par le nombre de Péclet Pe_O. Bien entendu, ceci influe également sur les comportements globaux, mais seulement au deuxième ordre. Par exemple, la teneur critique en carbone pour la transition entre modes A et B ne varie que d'environ 20% quand Pe_O varie de 2 à 40.

Cette teneur critique est probablement un des paramètres essentiel pour l'opérateur d'un réacteur. Elle a été déterminée par simulations directes, et un argument a également été proposé pour la prédire à priori, en accord satisfaisant avec les résultats numériques. Cet argument repose sur l'observation du schéma réactionnel qui prévaut en mode B

quand on s'approche de la limite d'extinction. Il est alors possible de déterminer le contenu calorifique nécessaire pour pouvoir l'entretenir.

Bien entendu, des situations géométriquement plus complexes conduiraient sans doute à des comportement moins typés, et les valeurs numériques déterminées ici ne s'appliqueraient pas sans correction. Du reste, il règne aussi une certaine incertitude quant aux lois cinétiques intrinsèques des réactions que nous avons prises en compte, qui elle aussi peut conduire à remettre en cause les prédictions quantitatives. Il est toutefois probable que les comportements types qui ont été identifiés, dont l'apparition a pu être expliquée en considérant les compétitions entre mécanismes élémentaires, sont effectivement susceptibles de se manifester dans un cadre plus général.

Chapitre 7

Réseau de cylindres - Modèle à deux ou trois réactions d'oxydo-réduction

7.1 Introduction

Les simulations dans la géométrie bidimensionnelle moins triviale illustrée dans la figure 2.3b ont été conduites et sont présentées de façon similaire à celle décrites dans le chapitre précédent pour le milieu stratifié. Ceci permet d'éviter de rappeler la plupart des conventions, qui sauf mention contraire sont identiques au cas précédent. L'ordre de la présentation est également conservé. On commence par décrire en détail une situation de référence, puis on examine les effets de la variation (indépendante) des paramètres Pe_O et Δ_n.

En revanche, la plage de situation couverte diffère notablement, pour des raisons historiques et du fait de la plus grande durée des calculs. La plupart des calculs ont été effectués en inhibant la réaction de Boudouard. Ceci résulte d'une part de l'hypothèse qu'elle ne semblait pas jouer un grand rôle dans les expériences, et d'autre part du constat qu'elle intervenait peu dans les premières simulations conduites dans les milieux stratifiés (ce qui est le cas dans tout le mode A). Ce constat a par la suite été invalidé quand le domaine d'exploration a été étendu et qu'une vision plus globale a finalement été obtenue, mais la plus grande durée des simulations n'a pas permis de reprendre alors l'ensemble des calculs pour les réseaux de cylindres dans ce cadre plus général[1]. Quelques cas avec une réaction de Boudouard modérée sont présentés en fin de chapitre.

La plage de valeurs de Pe_O et de Δ_n est aussi un peu moins étendue. La situation de référence correspond comme précédemment à Pe_O=10, Δ_n=0.38, avec les valeurs habituelles $[\mathrm{C}]_{in} = 9190$ mol/m^3 et $[\mathrm{O}_2]_{in} = 2.8$ mol/m^3 (air standard, à 1000K). On a ensuite fait varier le débit de gaz en conservant cette composition, pour $\mathrm{Pe}_O = 3$ à 20. Puis on a modifié la valeur de Δ_n, de 0.28 à 1.5, en jouant sur la teneur en oxygène de l'air injecté.

[1] Du reste, les résultats expérimentaux, et notamment ceux résultant de l'analyse de prélèvements gazeux en différentes positions à l'intérieur du réacteur (Martins *et al* , 2008), ne semblent toujours pas indiquer que la réaction de Boudouard se produise avec un taux significatif, du moins à l'aval de la zone du front thermique.

Les simulations suivantes ne permettent donc pas de décrire l'ensemble de la typologie des régimes de fonctionnement. Elles ont toutefois un intérêt illustratif important, en complètant dans une géométrie moins simple le tableau des situations possibles esquissé dans le chapitre précédant, notamment du point de vue des conséquences pour une description macroscopique.

7.2 Situation de référence

Rappelons que le modèle chimique est celui décrit par (6.1, 6.2), en faisant toutefois abstraction ici de la réaction de Boudouard (6.1b).

Le premier résultat à considérer est la composition des gaz en sortie de réacteur. Elle est donnée en fonction du temps dans la figure 7.1. Le temps est ici mesuré par la position X_F correspondante du front de réaction, normée par la période L du réseau de cylindre. On observe qu'un régime établi s'est mis en place, mais avec des fluctuations périodiques,dont la période correspond à un avancement $L/2$ du front de réaction. Il est naturel d'observer ces fluctuations, puisque les processus chimiques peuvent différer selon la position du front à l'intérieur du motif périodique de la géométrie. En outre, la figure 2.3b présente aussi une symétrie (avec décalage de $L/2$) dans la direction transversale à l'écoulement. Deux positions X_F différant de $L/2$ correspondent donc bien à la même situation physique, avec un simple retournement dans la direction transversale. Les résultats de la figure 7.1 sont donc en accord avec les symétries du problème.

Dans la suite, toutes les quantités globales qui sont données sont évaluées en prenant une moyenne temporelle. Dans le cas du milieu stratifié dans le chapitre précédent, cette moyenne avait pour seul effet de réduire le bruit statistique. Il faut se souvenir qu'ici elle masque aussi les fluctuations réelles d'un signal périodique.

Dans ce cas de référence, le taux d'évasion de l'oxygène est faible (ω_O=0.08), de même que le taux de monoxyde (ω_C=0.09). Les fluctuations périodiques autour de ces valeurs moyennes sont de l'ordre de ± 0.03. Tout le carbone est consommé, comme dans toutes les simulations présentées ici. Dans ces conditions, la valeur réelle $\Delta_r = 0.399$ diffère donc peu de la valeur nominale $\Delta_n = 0.38$. Les températures adiabatique et de plateau qui en découlent sont $T_{ad} = 1005^{\circ}$C et $T_p = 1673^{\circ}$C.

Il faut noter que dans ce schéma à deux réactions chimiques l'indétermination signalée dans la Section 6.1.2 n'existe plus. Il est possible de déterminer les taux globaux R_1 et R_3 à partir de la composition des produits,

$$R_1 = 2\,\frac{1-\omega_O}{2-\omega_C}\,, \qquad R_3 = 2\frac{(1-\omega_O)(1-\omega_C)}{2-\omega_C} \tag{7.1}$$

Il valent ici 0.96 et 0.87, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec leur mesure directe par comptage des réactions élémentaires au cours des simulations.

Tous ces indicateurs globaux sont très proches de ceux obtenus dans des conditions identiques (et notamment en imposant $\xi_2 = 0$) dans le milieu stratifié (voir Table 6.7).

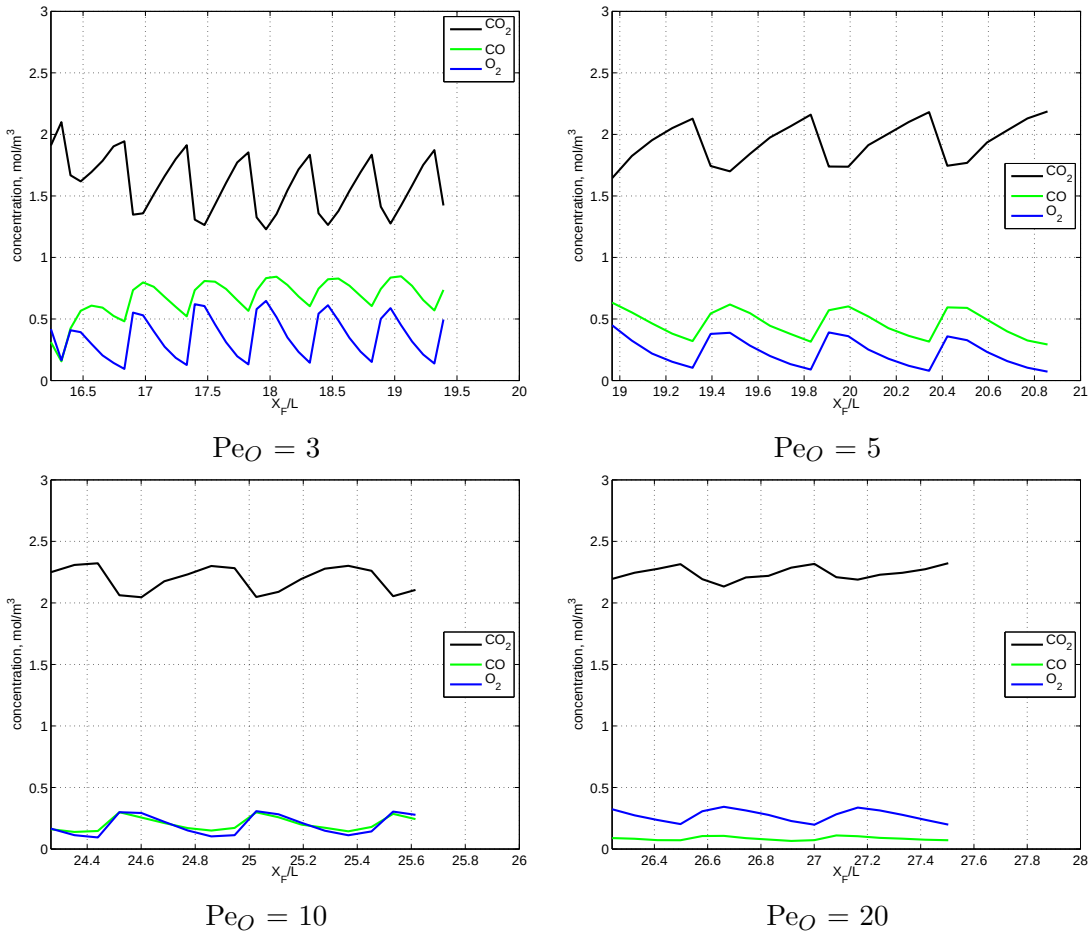


Figure 7.1. Concentrations $[CO_2]_{out}$ (noir), $[CO]_{out}$ (vert) et $[O_2]_{out}$ (bleu) en sortie de réacteur, en fonction du temps mesuré par la position X_F du front de réaction normé par la période L du réseau de cylindres. Les données correspondent à Δ_n =0.38 et diverses valeurs de Pe_O. Les concentrations sont en mol/m^3, ramenées à 1000K, où $[O_2]_{in}$ vaut 2.8.

Les profils des températures moyennes transverse $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$, et ceux des taux de réaction ξ_1 et ξ_3 sont tracés dans la figure 7.2. Ils sont donnés pour trois instant successifs. Le front a progressé de $L/2$ entre les deux instants extrêmes, et de $L/4$ pour l'instant intermédiaire. La température au front vient juste d'atteindre sa valeur pour le régime établi. Elle correspond bien pour le solide à la valeur prédite de T_p. Un pic est observé dans le gaz, avec $\overline{T_g} - \overline{T_s} \approx 250^\circ$. Cette différence est plus faible que dans le cas correspondant pour le milieu stratifié (figure 6.11), où elle était de l'ordre de 400°.

Les profils des taux de réactions pour les deux instants extrêmes (courbes rouges et vertes) sont bien identiques, moyennant un décalalge de $L/2$, ce qui confirme l'établissement du régime. En revanche, la courbe intermédiaire (noire) présente une forme différente. De façon générale, ces courbes présentent deux pics, séparés de $L/2$. Ceci suggère que deux

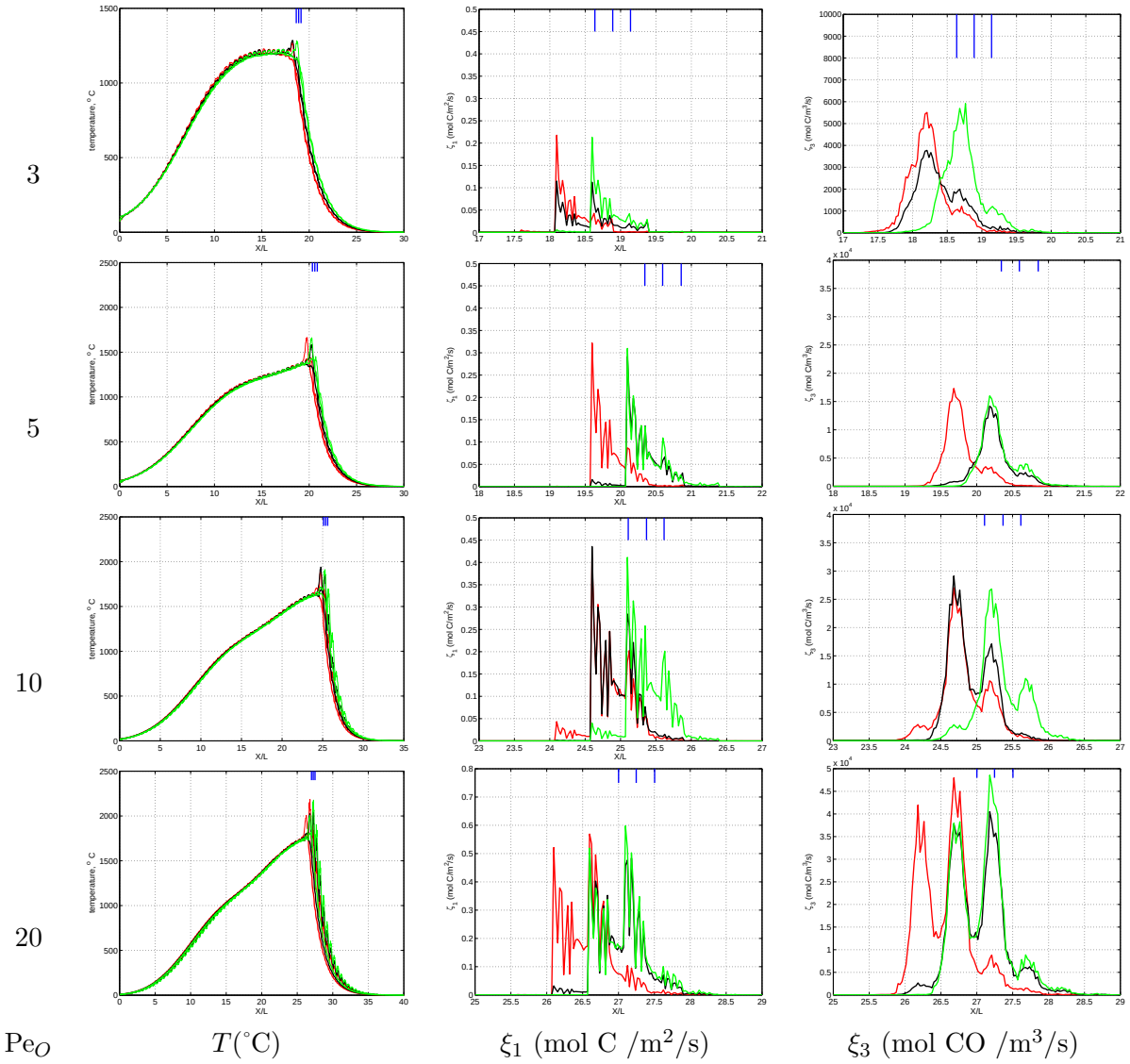


Figure 7.2. Profils des températures moyennes transverse $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ et des taux de réaction ξ_1 et ξ_3, en trois instants successifs (courbes rouges, noires et vertes) entre lesquels le front de réaction progresse de $L/4$. Les données correspondent à Δ_n =0.38 et diverses valeurs de Pe$_O$.

zones de réactions intenses existent, au voisinage des deux grains de part et d'autre du canal qui se trouve aux alentours de X_F. Ceci sera confirmé par les cartes complètes des résultats locaux.

Ces résultats sont présentés dans les figures 7.3 à 7.6. Dans tous les cas, les champs sont donnés en 7 instants successifs. Le front X_F progresse de $L/12$ dans chaque intervalle. Il a donc parcouru $L/2$ entre les deux instants extrêmes, et des figures identiques (moyennant une symétrie verticale) devraient être obtenues. Ceci est bien vérifié dans tous les cas.

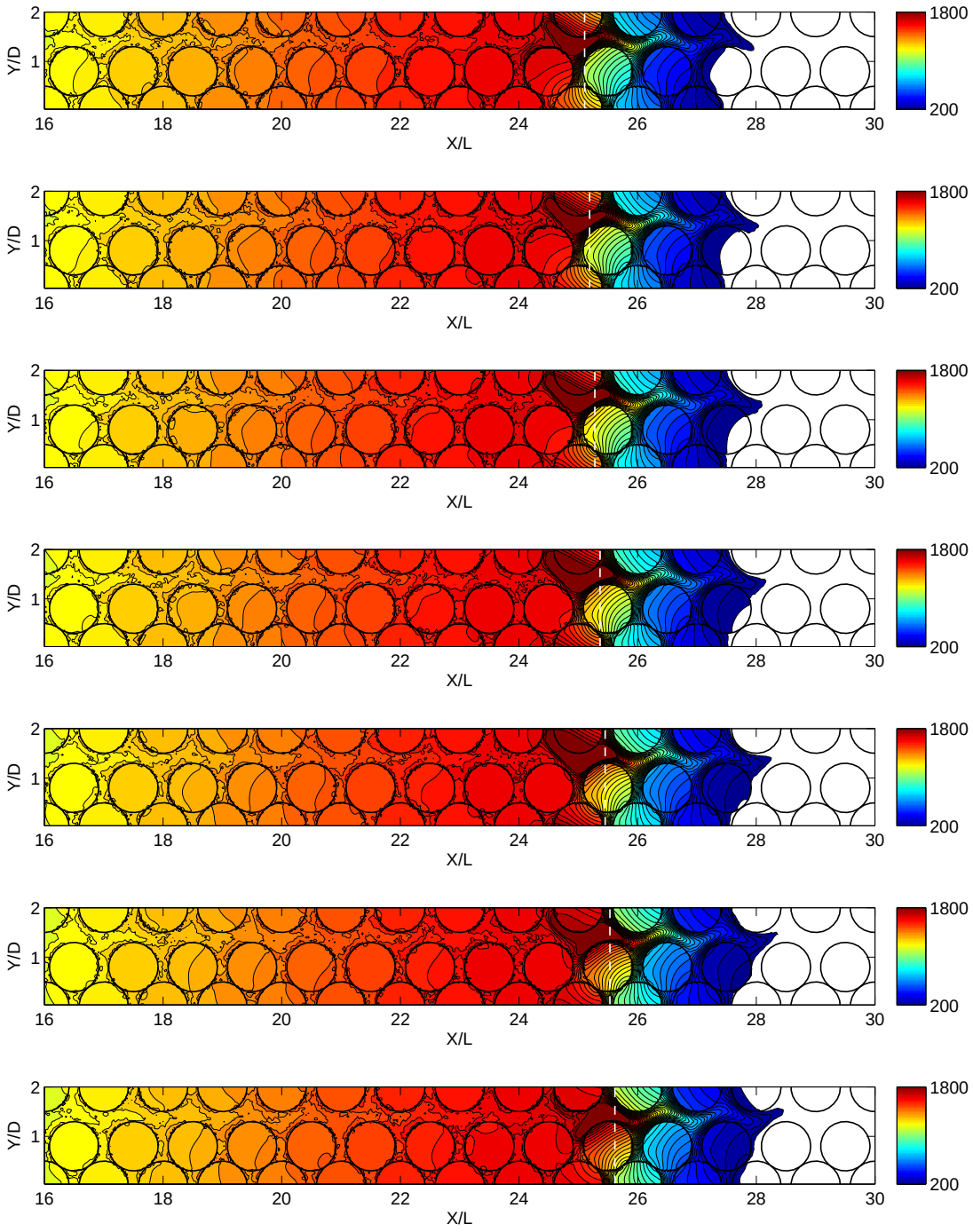
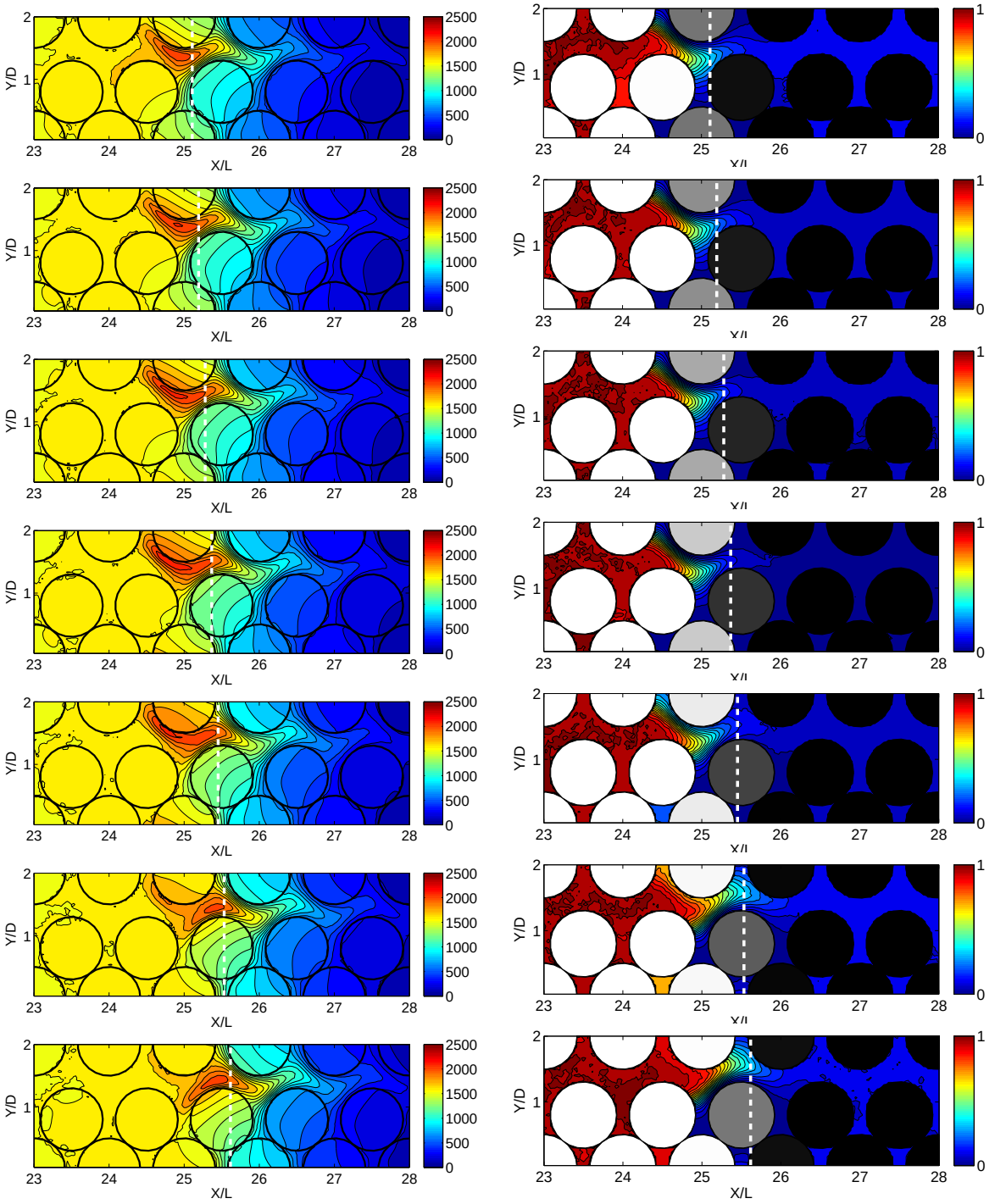


Figure 7.3. Vue générale des champs locaux de température pour Pe_0 =10 et Δ =0.38 à des stades différents caractérisés par la position X_F du front de réaction. Les distances sont mesurées en période $L = 6\phi/5$ du motif périodique. Les lignes brisées verticales indiquent la position où 50% du combustible a été consommé.



$T\ (^{\circ}C)$ $[O_2]/[O_2]_{in}\ ,\ [C]/[C]_{in}$

Figure 7.4. Champs locaux de température (gauche) et champs de concentrations en carbone [C] dans le solide et en oxygène [O_2] dans le gaz (droite), pour Pe_0 =10 et Δ =0.38 à des stades différents caractérisés par la position X_F du front de réaction. Les codes de couleur sont indiqués dans la figure pour T et [O_2]. La couleur des grains indique leur contenu en carbone, de $[C]_{in}$ (noir) à zéro (blanc).

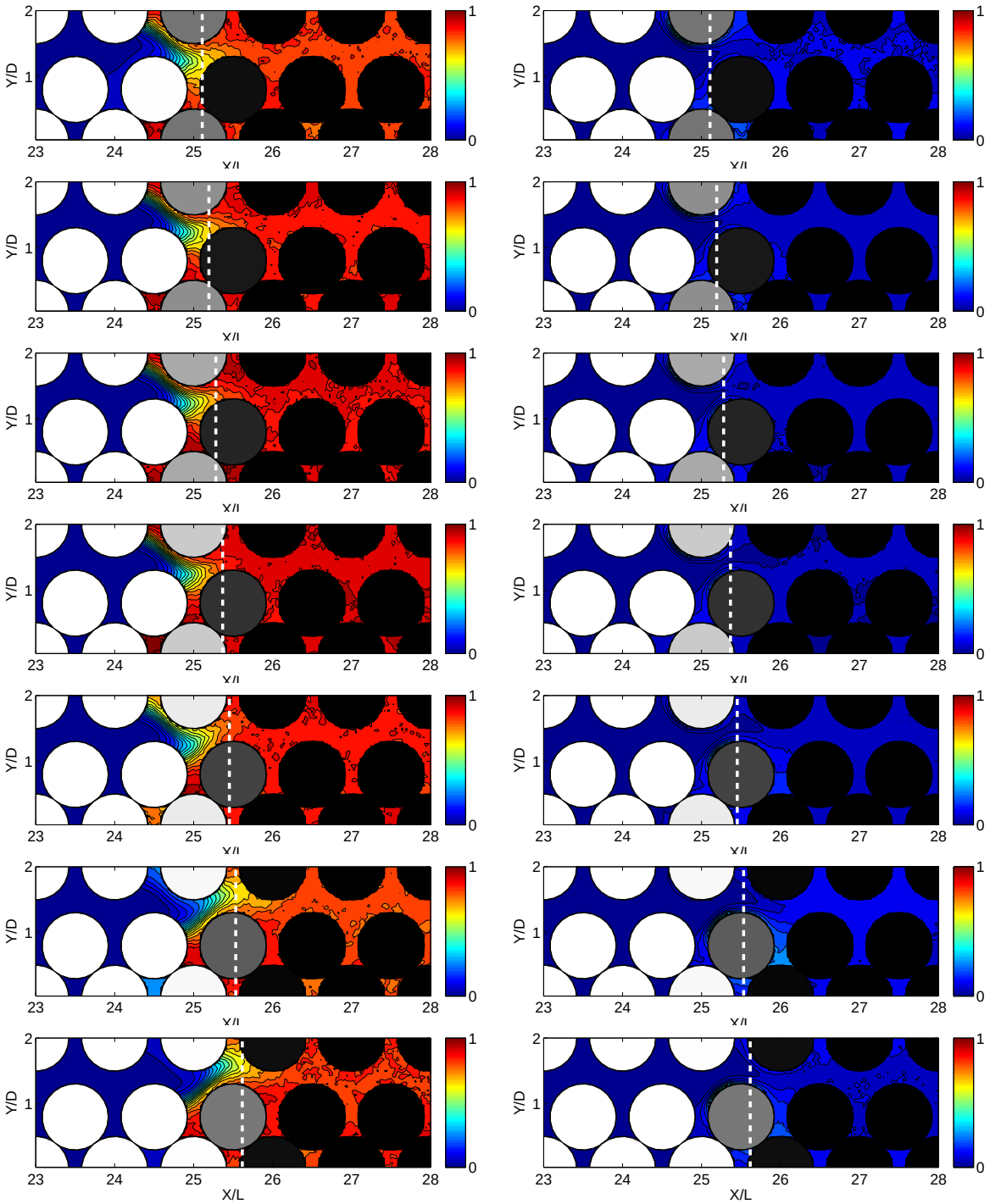


Figure 7.5. Concentrations locales [CO_2] (gauche) et [CO] (droite), pour Pe_0 =10 et Δ =0.38 à des stades différents caractérisés par la position X_F du front de réaction. La couleur des grains indique aussi leur contenu résiduel en carbone.

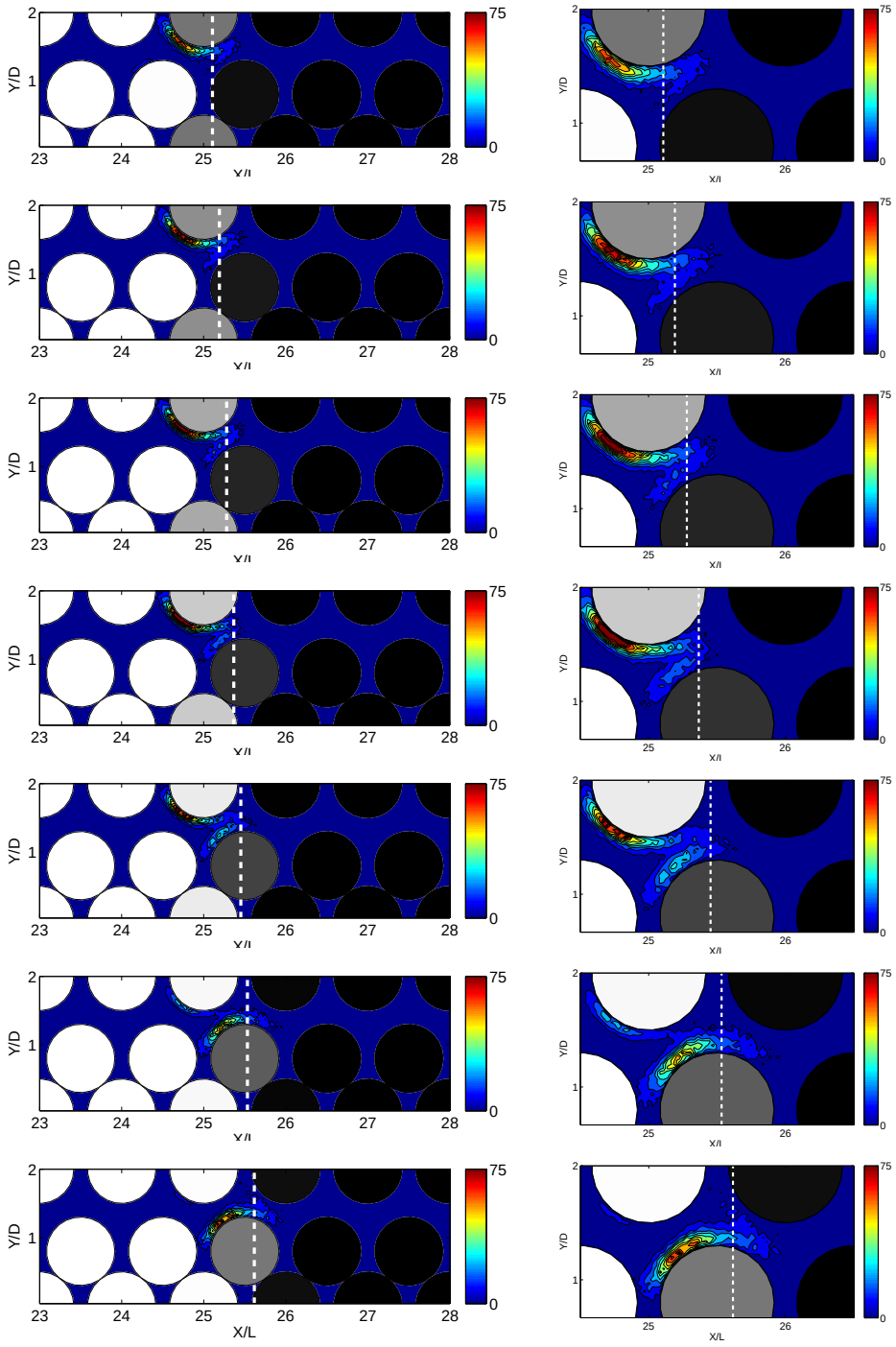


Figure 7.6. Le taux ξ_3 de la réaction homogène de combustion du CO, pour Pe_0 =10 et Δ =0.38 à des stades différents caractérisés par la position X_F du front de réaction. La couleur des grains indique aussi leur contenu résiduel en carbone.

La figure 7.3 donne en premier lieu une visualisation assez globale du champ de température. Le point chaud dans le gaz est visible en X_F. Le nombre $\mathrm{Pe}_{F,s}$ a ici la valeur intermédiaire 1.1. Il existe donc des variations de températures marquées à l'intérieur des grains dans la zone de réaction, mais elles disparaissent assez rapidement quand on s'éloigne de X_F d'une distance de l'ordre de L. Ces caractéristiques sont mieux visibles dans la figure 7.4 qui propose un agrandissement de la précédente pour la région autour de X_F.

Cette figure montre aussi les concentrations en oxygène et en carbone, tandis que la figure 7.5 donne celles de CO_2 et de CO. Il y a peu de monoxyde dans ce cas, et la carte correspondante n'est pas spectaculaire. On note toutefois qu'il existe une région où [CO] est significative, à l'aval du grain "gris", c'est à dire celui qui est actuellement en cours d'oxydation. L'oxydation primaire se produit principalement sur sa face amont (révélée par les forts gradients de $[O_2]$ et $[CO_2]$). Toutefois, dans cette région où la température est haute et où de l'oxygène est disponible, le CO produit est très rapidement oxydé en CO_2 (comme le montrent les positions identiques des pics de ξ_1 et ξ_3 dans la figure 7.2), et sa concentration n'atteint jamais un niveau notable. En revanche, du côté aval de ce grain, il subsiste un peu d'oxygène. Le solide est chaud, chauffé par l'oxydation sur sa face amont, l'oxydation primaire est donc possible. Et comme la température du gaz est bien plus basse, la combustion du CO ne se produit pas et sa concentration atteint un niveau visible dans la figure 7.5. Cette zone où la température du solide excède celle du gaz est donc responsable de la majorité de l'émission de monoxyde.

Enfin, la figure 7.6 montre le champ du taux ξ_3 de la réaction homogène. Elle se produit sous la forme d'une flamme mince, près de la surface du grain situé en X_F. Dans les premier et dernier instants de la figure, la flamme est localisée essentiellement sur un seul grain. Dans l'intervalle, elle passe progressivement de l'un à l'autre, avec un état intermédiaire où deux flammes existent. Ce scénario correspond bien au déplacement progressif des pics en des positions espacées de $L/2$ observé dans la figure 7.2.

Nous allons maintenant examiner successivement les influences du débit de gaz et de sa teneur en oxygène. Les valeurs de $[O_2]_{in}$ utilisées pour imposer les variations de Δ_n sont données dans la table 7.1. Les prédictions de U_F, $\mathrm{Pe}_{F,s}$, T_{ad} et T_p en supposant une consommation totale de l'oxygène et une oxydation complète du carbone ($\omega_C = \omega_O = 0$) sont données dans la Table 7.2. Enfin, les résultats globaux des simulations sont résumés dans la Table 7.3.

Δ_n	0.28	0.32	0.38	0.60	1.50
$[O_2]_{in}$ [mol/m^3]	3.86	3.38	2.8	1.80	0.72
$[O_2]_{in}/[O_2]_{ref}$	1.379	1.207	1	0.644	0.257

Table 7.1. Teneurs en oxygène à 1000K utilisées pour imposées les différentes valeurs de Δ_n, en conservant $[C]_{in} = 9190$ mol/m^3.

U_F

Pe_O $\downarrow$ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	0.770	-
0.32	-	-	0.675	-
0.38	0.167	0.279	0.558	1.116
0.60	-	-	0.359	-
1.50	-	-	0.144	-

$\mathrm{Pe}_{F,S}$

Pe_O $\downarrow$ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	1.60	-
0.32	-	-	1.40	-
0.38	0.35	0.58	1.15	2.31
0.60	-	-	0.74	-
1.50	-	-	0.30	-

T_{ad}

Pe_O $\downarrow$ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	1074	-
0.32	-	-	1074	-
0.38	1074	1074	1074	1074
0.60	-	-	1074	-
1.50	-	-	1074	-

T_p

Pe_O $\downarrow$ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	1491	-
0.32	-	-	1579	-
0.38	1732	1732	1732	1732
0.60	-	-	2684	-
1.50	-	-	2147	-

Table 7.2. Prédictions des vitesses de front U_F (mm/s), du nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,S}$, des températures adiabatiques T_{ad} et de plateau T_p (°C) en supposant une oxydation totale ($\omega_C = \omega_O = 0$).

U_F

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	0.662	-
0.32	-	-	0.623	-
0.38	0.172	0.285	0.539	1.03
0.60	-	-	0.372	-
1.50	-	-	0.171	-

$\mathrm{Pe}_{F,S}$

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	1.37	-
0.32	-	-	1.29	-
0.38	0.356	0.590	1.12	2.13
0.60	-	-	0.770	-
1.50	-	-	0.354	-

Δ_r

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	0.326	-
0.32	-	-	0.346	-
0.38	0.375	0.377	0.399	0.418
0.60	-	-	0.579	-
1.50	-	-	1.257	-

ΔH_{eff}

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	374.7	-
0.32	-	-	373.0	-
0.38	302.3	344.0	369.3	383.8
0.60	-	-	349.9	-
1.50	-	-	296.5	-

ω_C

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	0.069	-
0.32	-	-	0.075	-
0.38	0.324	0.177	0.088	0.037
0.60	-	-	0.157	-
1.50	-	-	0.345	-

ω_O

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	0.1695	-
0.32	-	-	0.112	-
0.38	0.138	0.068	0.076	0.094
0.60	-	-	0.045	-
1.50	-	-	0.012	-

T_{ad}

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	1020	-
0.32	-	-	1016	-
0.38	823	937	1005	1045
0.60	-	-	953	-
1.50	-	-	807	-

T_p

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	1513	-
0.32	-	-	1552	-
0.38	1317	1505	1673	1796
0.60	-	-	2263	-
1.50	-	-	3139	-

R_1

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	0.859	-
0.32	-	-	0.906	-
0.38	1.025	1.008	0.958	0.912
0.60	-	-	1.030	-
1.50	-	-	1.189	-

R_3

Pe_O ↓ Δ_n	3	5	10	20
0.28	-	-	0.807	-
0.32	-	-	0.832	-
0.38	0.723	0.829	0.872	0.879
0.60	-	-	0.878	-
1.50	-	-	0.785	-

Table 7.3. Résumé des résultats globaux des simulations numériques, avec $\xi_2 = 0$. U_F est en mm/s. ΔH_{eff} est en kJ/mol de C. Les températures sont en °C. Les taux globaux de réaction R_1 et R_3 sont ramenés au taux d'injection de l'oxygène.

7.3 Influence du nombre de Péclet

Commençons par examiner la réponse globale du réacteur, en terme des concentrations dans les gaz de sortie. Elles sont données dans la figure 7.1 pour les quatre valeurs de Pe_O considérées. On observe dans tous les cas l'établissement d'un régime avec des fluctuations de $[\mathrm{CO}_2]_{out}$, $[\mathrm{CO}]_{out}$ et $[\mathrm{O}_2]_{out}$ autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations sont à nouveau liées à la position du front dans le motif périodique, et leur période vaut $L/2$. L'amplitude des fluctuations augmente notablement quand Pe_O diminue. On verra que ceci résulte de la concentration des réactions dans une zone limitée quand la diffusion est importante (Pe_O faible) et de leur étalement quand la convection l'emporte (Pe_O grand). Dans le premier cas, les taux de production sont très sensibles à la position exacte du front. Dans le second, les réactions s'étalent sur une distance de l'ordre de L, ce qui lisse cet effet.

On peut en avoir confirmation dans la figure 7.2. Toutes les courbes pour les taux de réaction présentent un seul pic quand Pe_O=3, tandis qu'elles en possèdent au moins deux d'amplitudes équivalentes quand Pe_O=20.

Les résultats globaux sont regroupés dans la Table 7.3. On note que la diminution du débit provoque une augmentation importante de l'émission de CO (32% pour Pe_O=3, contre 4% pour Pe_O=20). Le taux d'oxygène résiduel varie beaucoup moins, mais il est quand même sensiblement plus important pour Pe_O=3 (14%). Ces effets se compensent en qui concerne la valeur réelle du paramètre Δ_r, et donc la vitesse du front U_F et $\mathrm{Pe}_{F,s}$, qui restent tous proche des valeurs nominales, prédites dans le cas $\omega_C = \omega_O = 0$ (table 7.2). En revanche, l'oxydation partielle du carbone diminue le dégagement de chaleur, et donc T_{ad} et T_p. Le taux global R_1 d'oxydation primaire tend à augmenter quand le débit diminue, et celui R_3 de la combustion du CO à diminuer (ce qui est conforme à la tendance de ω_C à augmenter, puisque $\omega_C = (R_1 - R_3)/R_1$). Cette diminution de l'intensité de la combustion homogène explique la diminution de la hauteur du pic de $\overline{T_g}$ au front. La différence $\overline{T_g} - \overline{T_s}$ en X_F ne vaut qu'environ 100°C pour Pe_O=3, contre 400°C pour Pe_O=20.

Le cas Pe_O=3 est particulièrement intéressant, puisque c'est un cas qui a été considéré dans les mêmes conditions (*i.e.*, en imposant ξ_2=0) pour le milieu stratifié (table 6.7). En outre, les simulations effectuées en autorisant la réaction de Boudouart conduisait à un taux R_2 extrêment faible (0.01, voir Table 6.6), c'est à dire que le systéme évoluait *spontanément* vers un état avec $\xi_2 = 0$. Les deux calculs donnaient donc des résultats identiques, avec un fonctionnement dans le mode A, sans flamme (R_3=0.15), et avec de très forts taux d'évasion de l'oxygène (ω_O=0.60) et d'émission de monoxyde (ω_C=0.77).

Les résultats du calcul dans le réseau de cylindres montrent bien les mêmes tendances, d'augmentation de ω_C et ω_O et de diminution de R_3. On n'observe toutefois pas la transition critique entre mode B et mode A qui survenait dans le milieu stratifié. C'est

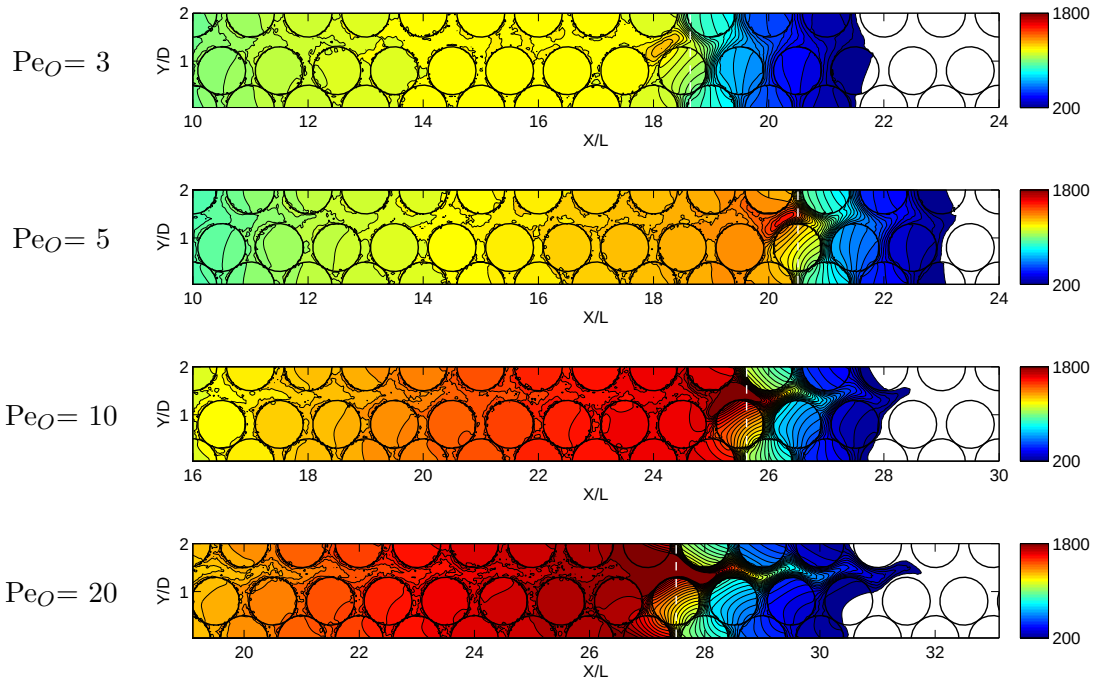


Figure 7.7. Champs locaux de température pour Δ =0.38 et différentes valeurs de Pe_0, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.3.

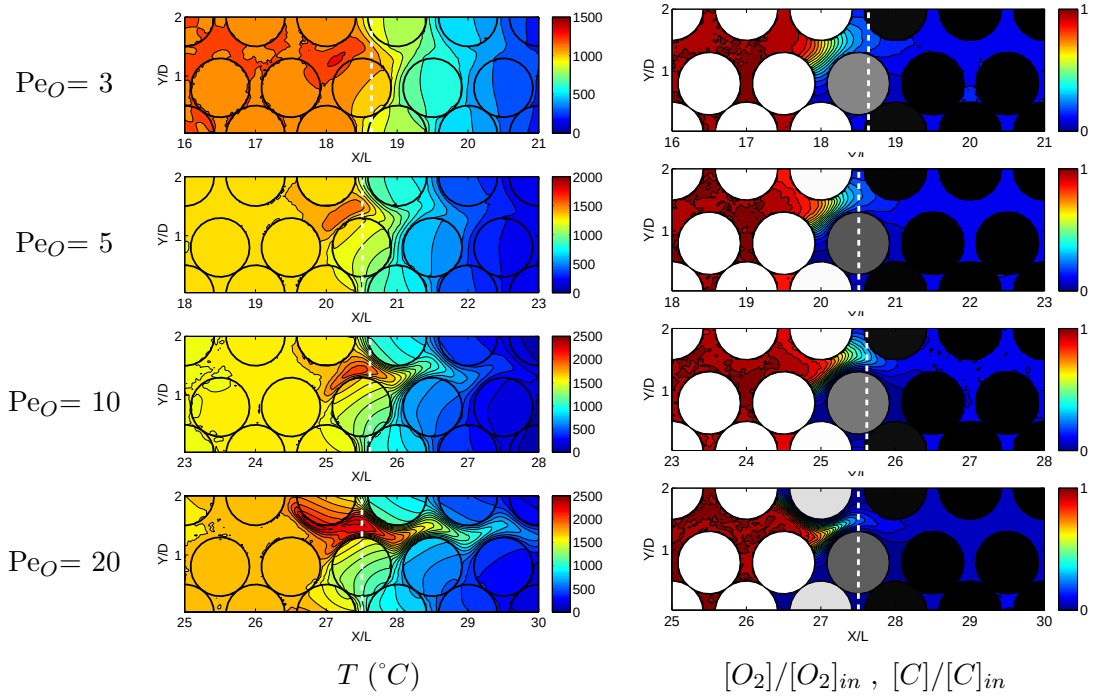


Figure 7.8. Champs locaux de température (gauche) et champs de concentrations en carbone [C] dans le solide et en oxygène [O_2] dans le gaz (droite), pour Δ =0.38 et différentes valeurs de Pe_0, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.4.

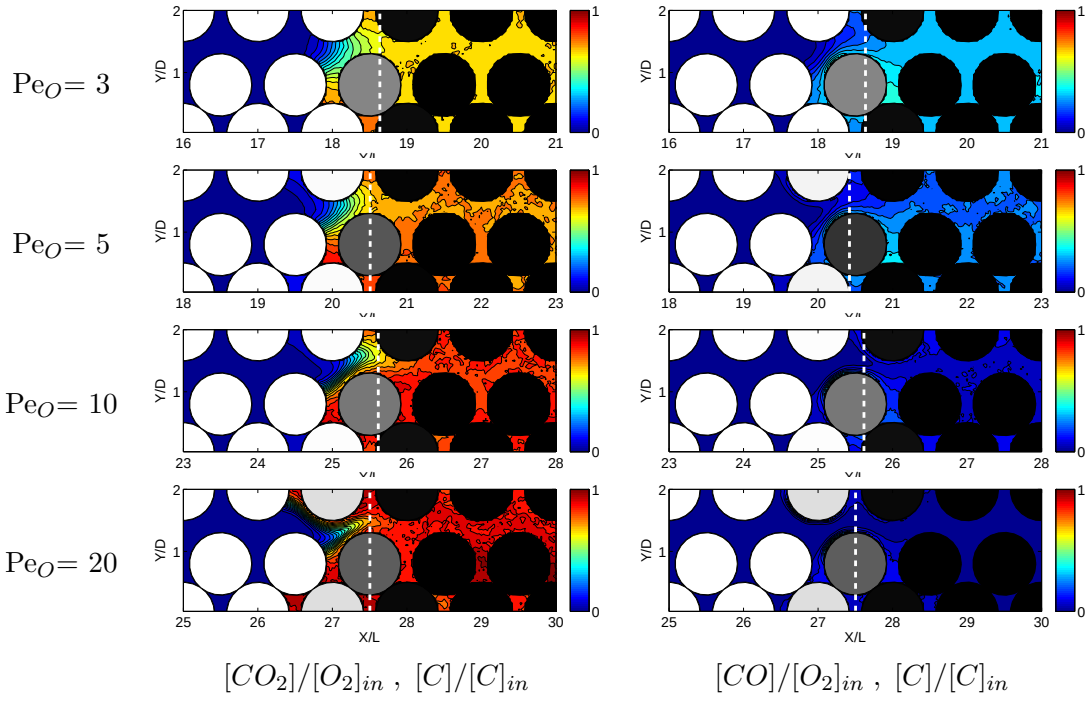


Figure 7.9. Concentrations locales [CO_2] (gauche) et [CO] (droite), pour Δ =0.38 et différentes valeurs de Pe_0, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.5.

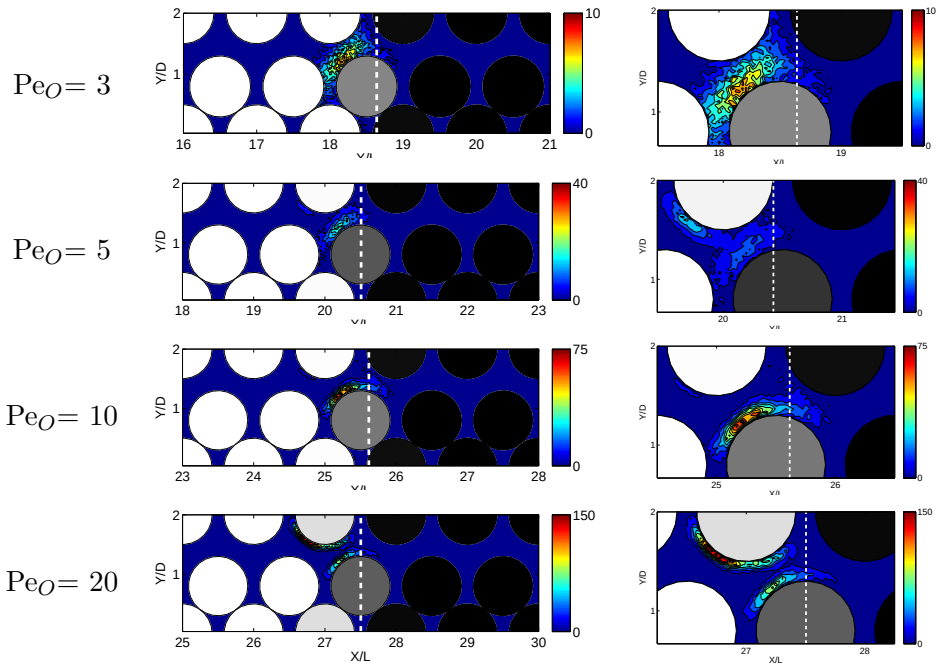


Figure 7.10. Le taux ξ_3 de la réaction homogène de combustion du CO, pour Δ =0.38 et différentes valeurs de Pe_0, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.6.

un effet qu'on attendait. Même en restant très simple, la configuration actuelle présente un étalement des échelles de temps liées aux transports diffusifs/conductifs (variété de la forme et de la taille des pores) et convectifs (accélération de l'écoulement dans les restrictions, stagnations dans des zones mortes). Il n'est pas surprenant que l'issue des compétitions entre mécanismes évolue progressivement, plutôt que de basculer subitement d'un état vers un autre.

Considérons maintenant les champs locaux, qui sont présentés dans les figures 7.7 à 7.10. Nous avons dû renoncer pour des raisons de place à présenter l'évolution de ces champs durant l'intervalle de temps nécessaire à l'avancement du front d'une distance $L/2$, comme nous l'avions fait dans le cas de référence. Nous ne montrons donc qu'une image pour chaque valeur de Pe_O, en la sélectionnant pour que dans tous les cas le front X_F se trouve approximativement au même endroit dans le motif périodique.

Les champs de température des figures 7.7 et 7.8 présentent bien les traits généraux qu'on attend en faisant varier le nombre de Péclet, avec par exemple un étirement du sillage thermique dans le gaz pour les débits les plus grands. L'augmentation de Pe_O s'accompagne d'une augmentation de $\mathrm{Pe}_{F,s}$. Par conséquent, l'uniformisation de la température du solide est meilleure pour Pe_O faible que pour Pe_O grand. L'écart entre la température du gaz et du solide est aussi plus faible quand Pe_O diminue. Et bien sur, le niveau général de température s'élève avec Pe_O, du fait de l'augmentation du dégagement de chaleur quand l'oxydation est plus complète.

La morphologie du champ de concentration $[O_2]$ (figure 7.8) évolue quand Pe_O augmente. Dans le dernier cas, son gradient traduit un flux vers au moins trois grains, qui correspondent donc à trois zones d'attaque du carbone par l'oxydation primaire. C'est la convection plus rapide qui permet cet entraînement de O_2 au delà du premier site réactif rencontré, au lieu de le piéger majoritairement en ce point quand la diffusion domine.

Le champ $[CO_2]$ (figure 7.9) est pratiquement le complémentaire de $[O_2]$ quand Pe_O est grand. Ceci traduit la combustion rapide du monoxyde, dont la concentration est effectivement très faible (même figure), à part de nouveau dans la zone à l'aval du grain "gris", et en moindre mesure pour Pe_O=20 que pour Pe_O=10. Cette combustion s'effectue dans une flamme mince proche de chacune des parois solides en cours de combustion (figure 7.10). Sa finesse et son intensité résultent de la température élevée dans le gaz, où de façon générale dans tout le système.

Pour les petites valeurs de Pe_O, la température du gaz est plus basse, ξ_3 est plus faible, la combustion du CO s'effectue dans une flamme beaucoup plus diffuse et avec un taux global bien plus limité. De ce fait, il subsiste beaucoup d'oxygène et la production de CO se poursuit fortement cette fois à l'aval du grain "gris". Comme dans les autres cas, la température du gaz est insuffisante ici pour permettre la combustion du CO dégagé, qui s'échappe donc du système. Il est à noter que du fait de la valeur plus faible de $\mathrm{Pe}_{F,s}$, le chauffage de la face aval de ce grain par conduction depuis sa face amont est plus efficace

que pour Pe_O élevé. A nouveau, et de façon encore plus marquée, c'est la région à l'aval de ce grain qui produit une grande partie du CO émis par le réacteur.

Les champs présentés pour les cas Pe_O=3 sont à comparer à ceux de la figure 6.17 pour le cas correspondant dans le milieu stratifié, et on y retrouve des traits communs, tels que la flamme diffuse et la persistence du CO dans le canal malgré la présence d'oxygène. Là encore, la raison en est la faible valeur de ξ_3, du fait de la température basse dans le gaz. La rapidité relative des transferts thermiques transverses dans le gaz (Pe_O faible) et dans le solide ($\mathrm{Pe}_{F,s}$ très faible) joue probablement un rôle dans la limitation de l'élévation de la température du gaz qui permettrait l'entretien d'une combustion rapide du CO.

7.4 Influence de la teneur en oxygène

Commençons de nouveau par examiner la réponse globale du réacteur, en terme des concentrations dans les gaz de sortie. Elles sont données dans la figure 7.11 pour quatre des cinq valeurs de Δ_n considérées. Les données pour Δ_n=0.38 (cas de référence) ne sont pas reprises ici. Elles ont été présentées dans la Section 7.2 et s'intercaleraient entre celles pour $\Delta_n = 0.32$ et 0.60.

On observe dans tous les cas l'établissement d'un régime avec des fluctuations de $[\mathrm{CO_2}]_{out}$, $[\mathrm{CO}]_{out}$ et $[\mathrm{O_2}]_{out}$ autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations sont toujours liées à la position du front dans le motif périodique, et leur période vaut $L/2$. Toutefois, leur amplitude reste ici approximativement proportionnelle à la valeur moyenne, c'est à dire que les fluctuations relatives sont d'amplitude constante. Rappelons que la dépendance à Pe_O était très différente, avec une forte croissance de l'amplitude relative quand Pe_O diminuait. C'est simplement parce que dans les cas présents, à débit constant, il ne se produit pas l'étalement de la zone de réaction qui venait alors lisser le signal de sortie. La figure 7.12 le confirme. L'amplitude des pics des courbes des taux de réaction varie, mais leur nombre et leur écartement ne varie pas.

Cette figure montre aussi que l'amplitude du pic de $\overline{T_g}$ au dessus de $\overline{T_s}$ en X_F diminue quand Δ_n augmente, d'environ 300°C à 50°C pour les valeurs extrêmes. Ce comportement avait déjà été observé dans le milieu stratifié (figure 6.23).

Les résultats globaux sont regroupés dans la Table 7.3. La diminution de la teneur $[\mathrm{O_2}]_{in}$ en oxygène de l'air injecté (ou l'augmentation de Δ_n) provoque une augmentation assez régulière du taux ω_C d'émission de CO (avec $\omega_C \approx \Delta_n/4$, mais c'est probablement un hasard). Conjointement, le taux d'évasion ω_O de l'oxygène diminue, quoique dans une moindre mesure. Ces effets se compensent en grande partie dans le bilan stochiométrique qui fixe la vitesse du front, et donc $\mathrm{Pe}_{F,s}$ et Δ_r. Toutes ces quantités restent proches de leurs valeurs nominales, prédites pour $\omega_C = \omega_O = 0$.

En revanche, l'oxydation partielle du carbone diminue les apports de chaleur et donc T_{ad}. Malgré cela, T_p augmente fortement avec Δ_n, du fait du ralentissement du front.

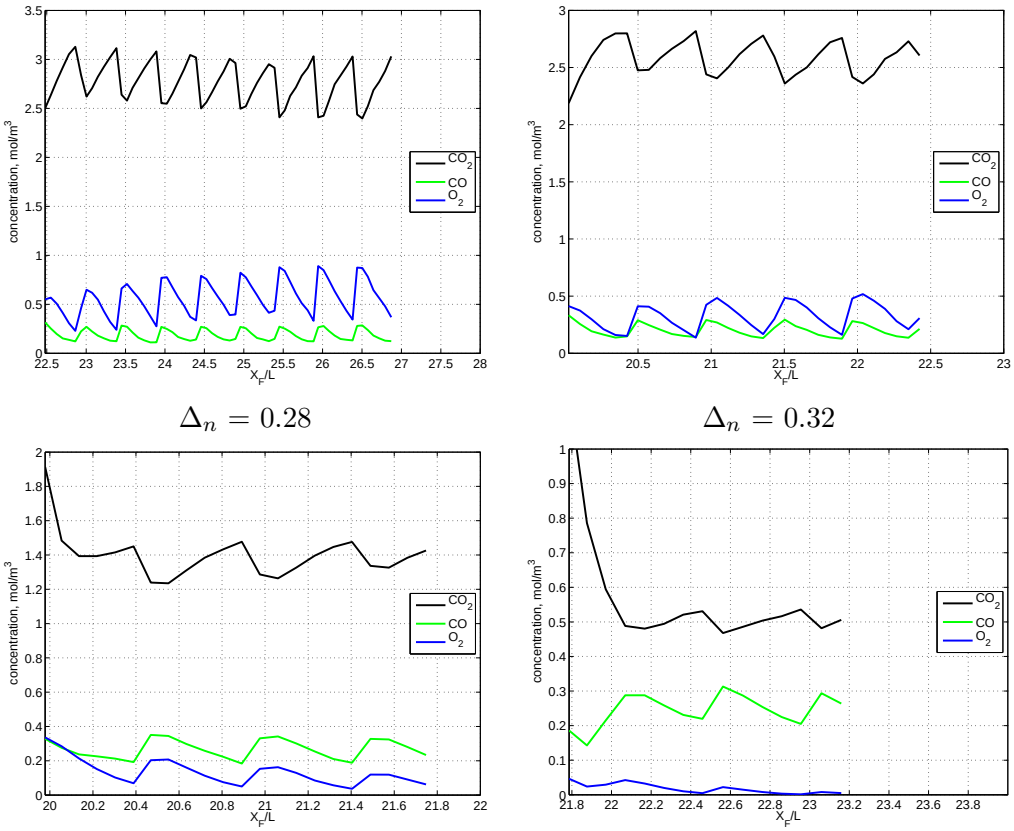


Figure 7.11. Concentrations $[CO_2]_{out}$ (noir), $[CO]_{out}$ (vert) et $[O_2]_{out}$ (bleu) en sortie de réacteur, en fonction du temps mesuré par la position X_F du front de réaction normé par la période L du réseau de cylindres. Les données correspondent à $\mathrm{Pe}_O = 10$ et diverses valeurs de Δ_n. Les concentrations sont en mol/m^3, ramenées à 1000K. $[O_2]_{in}$ est donné dans la Table 7.1.

C'est l'effet de super-adiabaticité, qui augmente quand Δ approche de 1. Le taux global de réaction R_1 augmente régulièrement avec Δ_n, d'environ 0.9 à 1.2, tandis que R_3 augmente faiblement puis décroît de nouveau quand Δ_n excède 1. Rappelons que ces taux sont exprimés par rapport à l'influx d'oxygène. Ces faibles variations correspondent donc à de fortes baisses des taux ξ_1 et ξ_3 (en moles par secondes) quand la référence $[O_2]_{in}$ diminue, comme on peut le constater dans la figure 7.12.

L'évolution de ω_C avec Δ_n suit la même tendance, bien qu'avec une amplitude un peu moindre, que quand on diminuait la teneur en oxygène dans le milieu stratifié (Table 6.6 ; rappelons que ces simulations incluaient la réaction de Boudouard). Il en va de même par conséquent pour T_{ad}. En revanche, on se trouvait alors dans le mode B, où le taux d'évasion de l'oxygène est très faible, ce qui n'est pas le cas ici. Les sens de variation de R_1 et R_3 sont aussi identiques, bien que l'amplitude des variations soit bien moindre dans

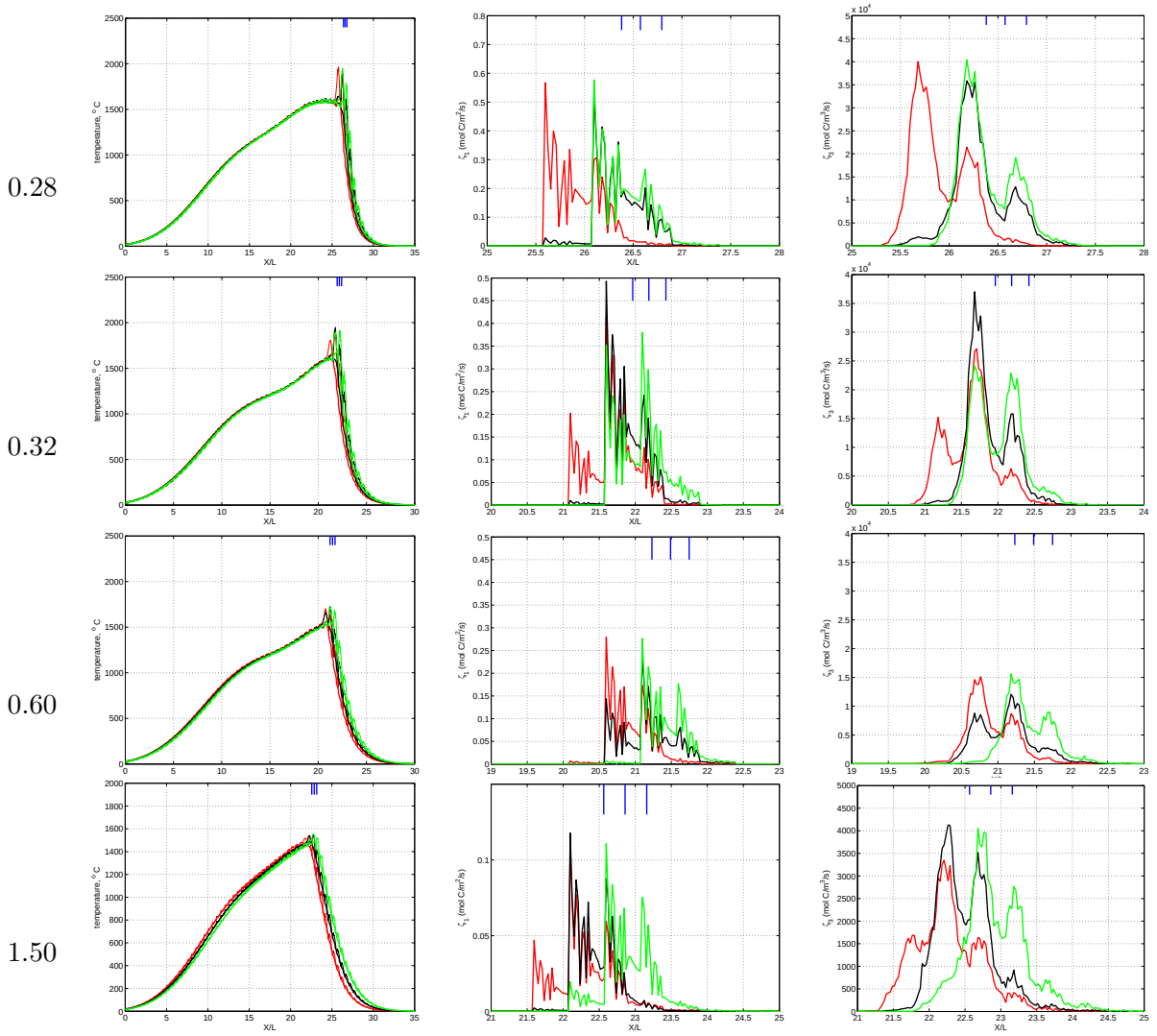


Figure 7.12. Profils des températures moyennes transverse $\overline{T_s}$ et $\overline{T_g}$ et des taux de réaction ξ_1 et ξ_3, en trois instants successifs (courbes rouges, noires et vertes) entre lesquels le front de réaction progresse de $L/4$. Les données correspondent à $\mathrm{Pe}_O = 10$ et diverses valeurs de Δ_n.

le réseau de cylindre.

Par ailleurs, on n'observe pas ici d'instabilité ni de transition en mode A (extinction de la flamme) quand Δ_r décroît jusqu'à 0.28. Cependant, pour les fortes valeurs de Δ_n (air très pauvre en oxygène), les fonctionnements dans le milieu stratifié et dans le réseau de cylindres deviennent assez comparables, en terme d'émission de CO, d'évasion de O_2, et aussi en terme de schéma réactionnel, puisque la réaction de Boudouard devenait de moins en moins intense (R_2=0.32 pour Δ_n=0.6).

Les champs locaux sont présentés dans les figures 7.13 à 7.16. La principale observa-

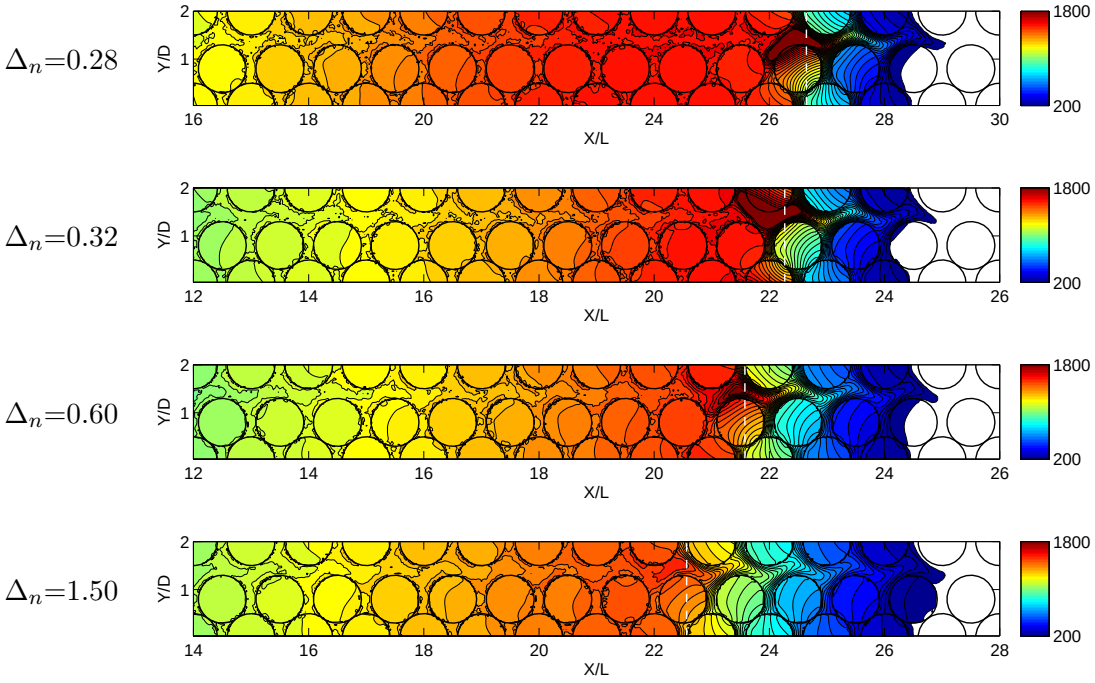


Figure 7.13. Champs locaux de température pour Pe_0 =10 et différentes valeurs de Δ_n, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.3.

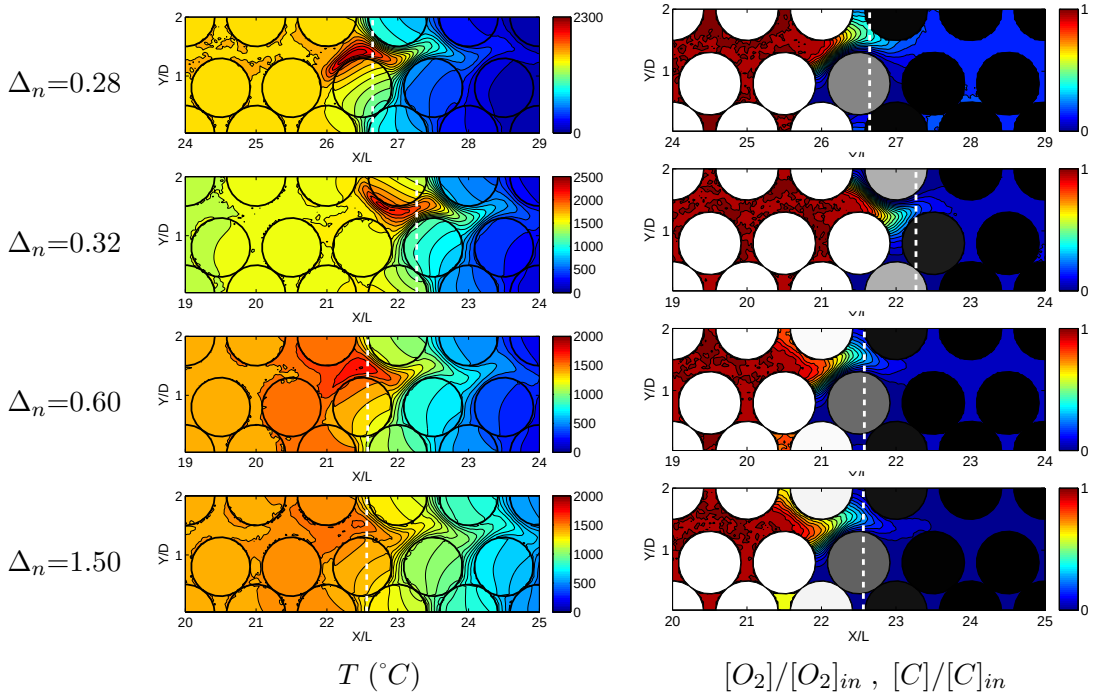


Figure 7.14. Champs locaux de température (gauche) et champs de concentrations en carbone [C] dans le solide et en oxygène [O_2] dans le gaz (droite), pour Pe_0 =10 et différentes valeurs de Δ_n, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.4.

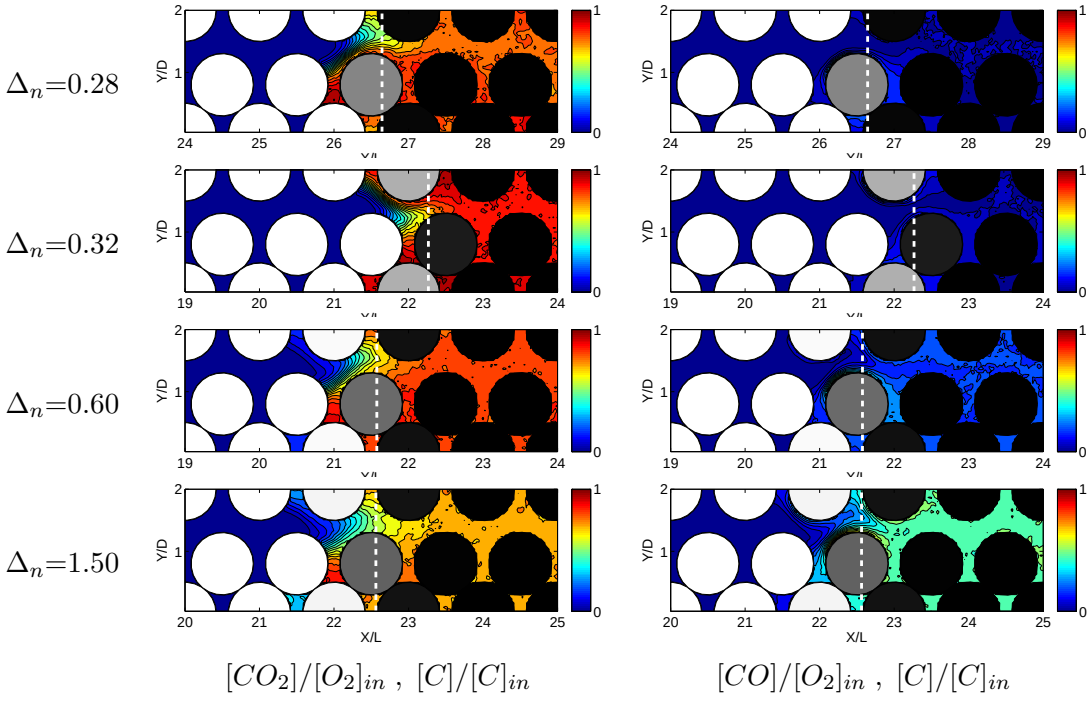


Figure 7.15. Concentrations locales [CO_2] (gauche) et [CO] (droite), pour Pe_0 =10 et différentes valeurs de Δ_n, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.5.

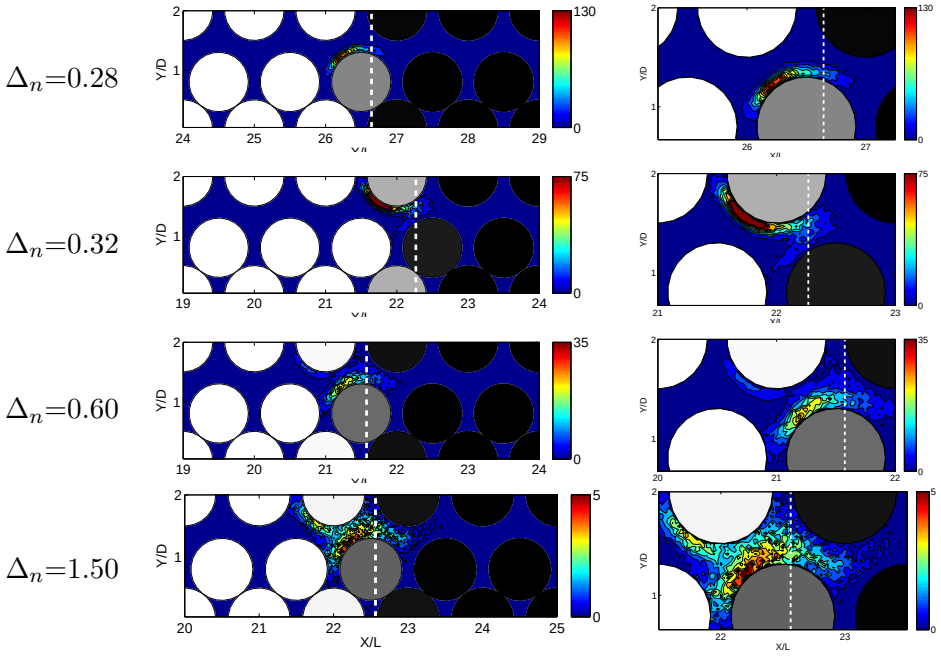


Figure 7.16. Le taux ξ_3 de la réaction homogène de combustion du CO, pour Pe_0 =10 et différentes valeurs de Δ_n, pour des positions X_F équivalentes du front de réaction. Conventions de la figure 7.6.

tion qui ressort des champs de température dans les figures 7.13 et 7.14 est leur beaucoup plus grande uniformité pour les fortes valeurs de Δ_n. C'est une conséquence directe du ralentissement de la vitesse du front, qui laisse le temps à la chaleur de se répartir dans le solide pendant sa progression. Ceci est quantifié par $\mathrm{Pe}_{F,s}$, qui décroît en effet de 1.4 à 0.35 sur la plage considérée. On observe également la disparition du point chaud dans le gaz, consécutive à la baisse de puissance de la flamme. Mais le meilleur drainage thermique par le solide contribue probablement lui même à limiter le développement de ce point chaud, ce qui en retour réduit le coefficient cinétique ξ_3 pour la combustion du CO.

Suivant un schéma qui est maintenant familier, la flamme est mince et pariétale quand elle est puissante, et diffuse dans tout l'espace des pores quand son intensité est faible (figure 7.16). Le champ $[CO_2]$ est complémentaire du champ $[O_2]$ quand Δ_n est faible ou modéré (≤ 0.38). Le gaz est chaud, la combustion de CO est rapide et quasiment totale, et s'effectue dans la flamme mince près de son lieu de production par l'oxydation primaire. A l'inverse, quand Δ_n est grand, la conversion du CO en CO_2 est plus progressive, et incomplète. Comme $\mathrm{Pe}_{F,s}$ est faible, les températures du gaz et du solide s'égalisent, et la cinétique de l'oxydation primaire hétérogène l'emporte sur celle de l'oxydation secondaire homogène. L'oxygène est consommé préférentiellement par la première (augmentation de R_1), au dépend de la seconde (baisse de R_3). Le monoxyde rejeté par le réacteur n'est plus produit majoritairement comme on l'avait vu pour les faibles nombres de Péclet dans une zone à l'aval du grain "gris", où le gaz froid ne permettait plus sa combustion malgré la présence d'oxygène. Il provient ici en majorité de l'amont de ce grain, où il n'est pas brûlé par défaut d'oxygéne, O_2 étant "accaparé" par la cinétique plus rapide de l'oxydation primaire. On retrouve ici un mécanisme déjà identifié dans le milieu stratifié, pour les cas des faibles teneurs en oxygène.

7.5 Schéma à trois réactions

Quelques simulations ont été conduites dans le réseau de cylindres en prenant en compte la réaction de Boudouard, mais en réduisant toutefois son coefficient cinétique (6.2b) comme nous l'avions parfois fait dans le cas du milieu stratifié. Nous l'avons divisé par 20 dans le cas de référence, Pe_O=10, Δ_n=0.38, et dans une situation d'écoulement plus rapide avec Pe_O=20. Les résulats pour le second cas sont à considérer avec prudence, car l'établissement du régime au moment des mesures est un peu discutable. Rappelons que dans le cas de référence dans le milieu stratifié, les résultats avec (6.2b) non modifié ou divisé par 20 était très similaires (Section 6.4, Table 6.5, par exemple). Nous avons également testé la loi cinétique (6.2b) divisée par 50 dans le cas Pe_O=20, mais les résultats sont proches de ceux où la réaction de Boudouard est totalement ignorée, et ils ne sont pas présentés ici.

Les principaux indicateurs globaux sont donnés dans la Table 7.4, en comparaison avec les résultats correspondants quand ξ_2=0. Dans le cas Pe_0=10, les taux d'émissions

Pe_O	10		10	
ξ_2	0	(6.2b)/20	0	(6.2b)/20
U_F (mm/s)	0.54	0.59	1.03	0.93
Δ_r	0.40	0.37	0.42	0.46
ΔH_{eff} (kJ/mol C)	369	344	384	380
ω_C	0.09	0.18	0.04	0.05
ω_O	0.08	0.04	0.09	0.19
T_{ad} (°C)	1005	937	1045	1033
T_p (°C)	1673	1476	1796	1921
R_1	0.96	0.45	0.91	0.56
R_2	0	0.56	0	0.28
R_3	0.87	1.39	0.88	1.08

Table 7.4. Principaux indicateurs globaux pour les simulations avec et sans la réaction de Boudouard. Δ_n=0.38.

de CO et d'évasion de O_2 sont assez sensiblement modifiés, ce qui induit des différences aussi pour les valeurs de U_F, Δ_r, T_{ad} et T_p. Néanmoins, les principales différences sont dans le schéma réactionnel, avec des valeurs de R_1, R_2 et R_3 très différentes. Il apparaît que les indicateurs obtenus ici pour le réseau de cylindres sont très similaires à ceux qu'on avait obtenus dans le milieu stratifié. Les résultats pour Pe_O=20 sont moins fiables, comme on l'a déjà signalé. Ils ne font pas apparaître de hausse sensible de ω_C, mais un fort acroissement du taux d'évasion de l'oxygène. Néanmoins, le schéma réactionnel est profondément modifiée. Dans les deux cas, les valeurs de R_1, R_2 et R_3 obtenues sont typiques du mode B, comme le laisserait présager la plage de Pe_O et Δ_n[2].

La figure 7.17 présente les champs des variables locales, pour les deux cas considérés. Ils sont à comparer à ceux des figures 7.8-7.10, pour les mêmes valeurs de Pe_O, en l'absence de la réaction de Boudouard. Cette comparaison montre que toutes les figures présente des aspects similaires, à l'exception de la carte de [CO]. Les sillages thermiques et l'hétérogénéité des champs de températures sont comparables. Les flammes ont la même morphologie, de même que les champs de $[CO_2]$ et $[O_2]$.

La différence essentielle est visible dans la carte de [CO]. Elle fait apparaître la formation de monoxyde un peu à l'aval de X_F, dans une zone dépourvue d'oxygène, qui doit donc résulter de la réaction de Boudouard. Ceci est confirmé par la baisse de la concentration de CO_2 aux mêmes endroits. Nous retrouvons donc le mécanisme identifié dans le chapitre précédent pour le milieu stratifié, où du CO est produit en aval du front, à la surface de solide chaud, par réduction du CO_2.

[2] Dans le cas Pe_O=20, on retrouve les valeurs de R_1, R_2 et R_3 observées dans le milieu stratifié pour la même valeur du nombre de Péclet mais avec une valeur légèrement différente de Δ_n=0.35, à la limite de la transition vers le mode A.

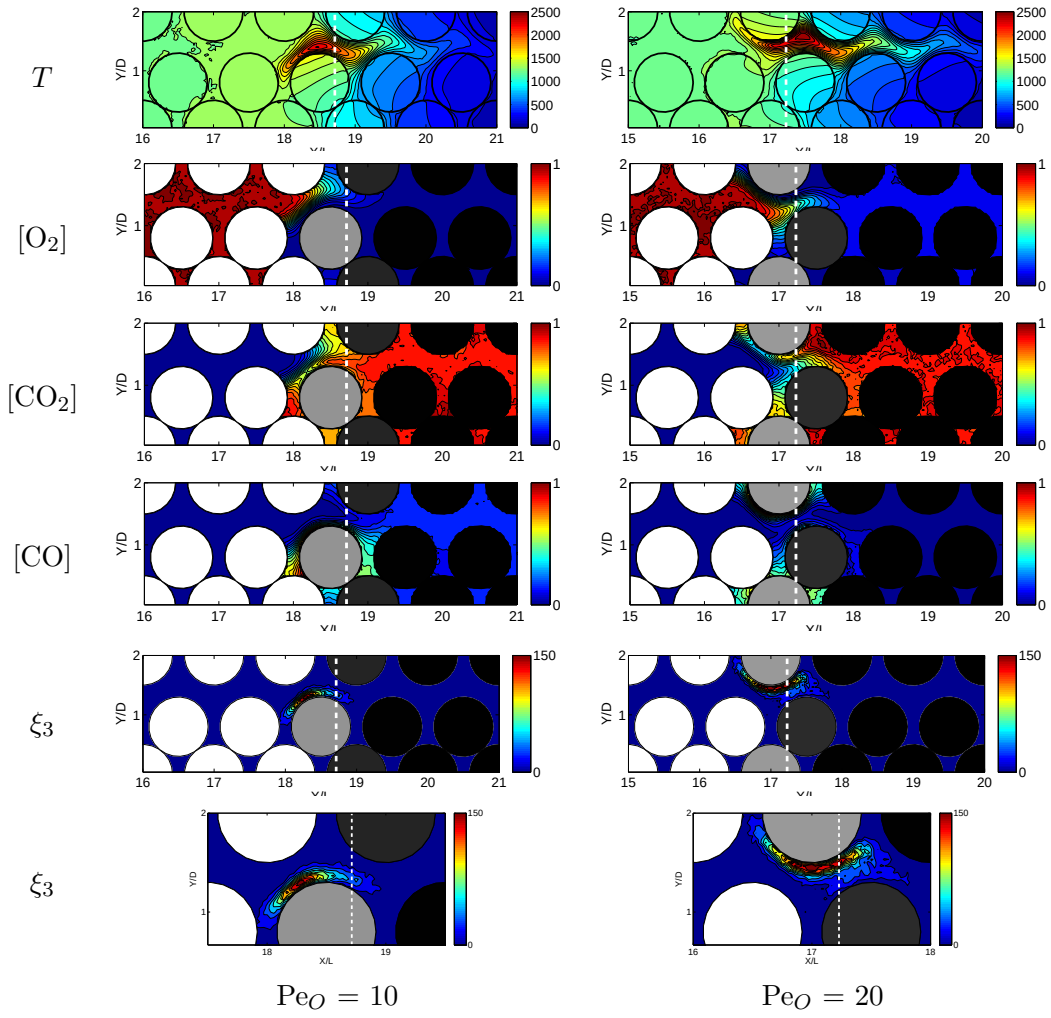


Figure 7.17. Champs locaux pour les simulations avec la réaction de Boudouard, avec un taux ξ_2 donné par (6.2b) divisé par 20. Conventions des figures 7.8-7.10.

7.6 Conclusion

Les simulations conduites dans cette géométrie un peu plus complexe ont permis de confirmer beaucoup d'observations déjà faites dans le milieu stratifié. Les deux principaux mécanismes d'émission massive de CO ont été retrouvés. L'un se produit dans des situations de bonne homogénéité thermique. L'oxygène est alors consommé préférentiellement par l'oxydation primaire, dont la cinétique démarre à plus basse température, au dépend de la combustion de CO. Ceci se produit quand le front progresse lentement, soit parce que le débit de gaz est faible, soit parce qu'il est pauvre en oxygène. Le nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,s}$ semble être un des critères qui régissent l'apparition de cette situation.

L'autre mécanisme est la production de CO à l'aval du front par la réaction de Boudouard, quand une zone existe où le solide est suffisamment chaud et où l'oxygène n'est

plus disponible. Il a pu être mis aussi en évidence dans les quelques cas où cette réaction à été prise en compte. L'analyse menée avec le milieu stratifiée à donc probablement une portée plus large que le simple cadre de ce modèle géométrique simpliste.

En revanche, la typologie des comportements semble être moins marquée dans ce milieu moins régulier. Le mécanisme d'extinction brutale de la flamme (passage du mode B au mode A) n'a pas été observé. La plage plus étendue et continue d'échelles de longueur et de temps ne semble pas l'autoriser, mais donner lieu plutôt à des transitions graduelles, bien que suivant les mêmes tendances. Ce constat est plutôt favorable dans l'optique d'une modélisation mésoscopique.

Une flamme dans le gaz a toujours été observée. Elle ne prend que deux aspects, mince et pariétale quand elle est puissante, et diffuse quand son intensité est faible. Cette simplicité est également un élément favorable pour une modélisation à plus grande échelle.

Une raison possible pour l'atténuation voire la quasi-cessation de la combustion homogène du CO a été avancée. Elle serait liée au transfert trop rapide de chaleur vers le solide, qui empêche la montée en température nécessaire au développement d'une flamme intense. C'est l'individualisation en grains de la matière solide qui a permis d'en prendre conscience au vu des cartes de température, tandis que son caractère trop continu quand elle était disposée en strates ne le mettait pas en évidence. Ces transferts sont limités par la conduction dans le gaz puis par la conduction dans le solide. C'est à nouveau $\mathrm{Pe}_{F,s}$ qui détermine si la chaleur peut être évacuée dans le solide environnant au fur et à mesure qu'elle est produite. Il est probable qu'une poursuite de ce travail devrait considérer ce point avec une attention particulière.

Chapitre 8

Conclusion

Ce travail, inscrit dans le prolongement de celui de Debenest (2003) et l'étendant par un enrichissement de la description des processus chimiques, en a conservé l'approche et a débouché sur le même type de résultats.

L'approche est microscopique et tridimensionnelle, cherchant à rendre compte par simulation directe de la réalité des mécanismes, dans leur détails et en prenant en compte tous leurs couplages. Des simplifications parfois radicales sont utilisées, mais du moins sont-elles identifiées, et aucun paramètre effectif n'est introduit, à l'exception du schéma réactionnel des oxydo-réductions. C'est du reste un des apports de ce travail d'avoir entrouvert la boite noire de la réaction d'oxydation pariétale, directe et totale du carbone en dioxyde qu'utilisait Debenest (2003), pour détailler un peu les processus chimiques. Le schéma utilisé ici est encore très simplifié, mais il fait intervenir à la fois des réactions hétérogènes et homogènes, permettant ainsi à de nouveaux couplages entre transports de masse et réactions de se manifester, et il utilise des lois cinétiques continues, ce qui introduit aussi des couplages forts et non linéaires entre les réactions chimiques et les transferts thermiques. Il offre également des degrés de libertés supplémentaires quant à la nature et aux proportions des espèces produites.

Les résultats sont également de même nature que ceux que Debenest (2003) avait pu obtenir. En premier lieu, on a montré que des bilans globaux simples sont souvent suffisants pour prédire *a priori* au moins les grandes lignes de comportements macroscopiques, sur la base de paramètres compositionnels ou opératoires qu'on peut résumer sous la forme de nombres adimensionnels et sans connaissance des détails des processus dans la zone de réaction.

On a également pu établir une typologie de comportements possibles, l'exemple le plus spectaculaire étant l'existence de deux régimes de combustion, avec ou sans flamme dans les pores. Le premier cas est très inefficace (laisse échapper beaucoup d'oxygène et produit beaucoup de monoxyde). Le second présente une variété de cas qui se différencient par leurs schémas réactionnels globauxs et par les proportions des produits. Les mécanismes qui orientent vers une situation ou une autre ont pour la plupart été identifiés, et se

ramènent toujours à la compétition entre des processus, selon la hiérarchie de leurs temps caractéristiques. Les critères déterminants sont principalement d'ordre compositionnels, l'intensité du débit n'ayant qu'une influence au second ordre.

On a pu aussi établir dans certains cas des critères pratiques et quantitatifs, concernant par exemple le taux de décarbonatation ou la transition (réversible) entre les modes de combustion avec ou sans flamme, dans les deux cas sur la base de données macroscopiques et relativement aisément accessibles.

Certaines observations sont probablement non transposables quantitativement à des situations plus complexes géométriquement que celle considérées ici, et parfois on peut même s'attendre à des changements qualitatifs. C'est déjà suggéré par l'atténuation des transitions brusques entre régimes observées dans le milieu stratifié, quand on passe à une structure à peine plus complexe comme le réseau de cylindres. Néanmoins, l'identification de ces mécanismes, dans une situation pure où ils sont clairement identifiables, permet d'anticiper dans une certaine mesure ce qu'on peut attendre dans un milieu de géométrie tridimensionnelle et aléatoire, et peut du moins servir de guide pour l'analyse des résultats de simulations conduites dans ces conditions. Cette connaissance, ainsi que le catalogue de situations élémentaires rencontrées, permet également de formuler des recommandations concernant la forme que devrait prendre une modélisation à une échelle mésoscopique.

On peut regretter que la simultanéité des travaux expérimentaux de Martins (2008) et des nôtres n'ai pas permis de mieux cadrer dès le départ la plage à couvrir par les simulations numériques, et ne permettent pas encore même aujourd'hui une confrontation détaillée des résultats des deux approches.

Les développements à apporter immédiatement à ce travail s'imposent donc d'eux mêmes. Dès que l'ensemble des résultats expérimentaux seront analysés, une comparaison approfondie devra être effectuée. Il en ressortira certainement la nécessité de compléter le travail numérique par l'examen plus détaillé de certaines situations, ou par l'extension ou le recentrage de la plage des paramètres considérés. Il apparaîtra probablement aussi la nécessité d'ajuster les valeurs de certains paramètres, notamment les lois cinétiques des réactions chimiques, autour desquelles il règne parfois un certain flou. La poursuite et l'analyse des simulations tridimensionnelles actuellement amorcées sont bien sûr aussi des objectifs à court terme.

A un peu plus longue échéance, et en tirant parti du dégrossissage qui vient d'être effectué, on devra naturellement assembler tous les éléments de complexité qui pour l'instant n'ont été introduits que séparément : prise en compte simultanée des réactions pyrolytiques et du schéma d'oxydo-réduction enrichi, dans une géométrie tridimensionnelle complexe. On pourra à cet occasion greffer également la prise en compte des transferts thermiques radiatifs, qui ont été abordés dans un autre travail de thèse soutenu récemment dans l'équipe (Roudani, 2008), et qui jouent probablement un rôle important dans les situation où une flamme intense peut apparaître dans l'espace interstitiel.

Appendix A

Appendice au Chapitre 4

A.1 Description générale du programme de simulation

Le programme de départ est le fruit des efforts d'un certain nombre de chercheurs pendant plus d'une décennie. Malheureusement, sa documentation n'a pas suscité autant d'intérêt que les résultats qu'il donnait.

En fait, il y a deux versions du programme : la premiére concerne une géométrie bidimensionnelle (réseau de cylindres) ; la deuxiéme est utilisée pour les simulations tridimensionnelles (empilement de sphères), modélisation plus réaliste d'un lit de grains. Néanmoins, les deux versions sont identiques dans la majorité des composantes à l'exception des modéles géométriques. Ceci étant, on se limitera ici à une description générale du programme. Ceci constituera une introduction à la Section suivante qui concerne certaines corrections et modifications apportées au programme, avant d'entamer son développement véritable qui est le but de cette thèse. La figure A.1 montre l'organigramme des tâches principales.

Le fonctionnement du programme commence par l'affectation à certaines variables et listes de particules de valeurs initiales, et par le calcul de variables essentielles pour la simulation (paramètres intrinsèques) par les sous-programmes :*INITIA1, INITIA2, INITINT, PASTEMPS, PARAMETER, LM_INIT_0, CALCUL_PERIODE_TRANSFERT.*

On simule le modèle géométrique choisi par le sous-programme (*POROGEO*), où ont lit les coordonnés des centres des grains, leurs volumes et leurs natures. On donne aux cubes solides l'indice 0 et aux cubes gazeux l'indice 1.

La lecture du champ de vitesse, le calcul de la vitesse maximale et de la vitesse moyenne interstitielle se font par le sous-programme (*VITESSE*). Le sous-programme (*COLMAT*) représente le moteur du programme qui gére la majorité des sous-programmes par pas de temps élémentaires.

Le boucle temporelle commence lors de l'injection des particules d'oxygène à l'entrée du système après l'affectation de la matrice des positions initiales par le sous-programme (*INJ_AVANCE_FRONT*).

Chacune des nombreuses particules est caractérisée par trois coordonnées dans l'es-

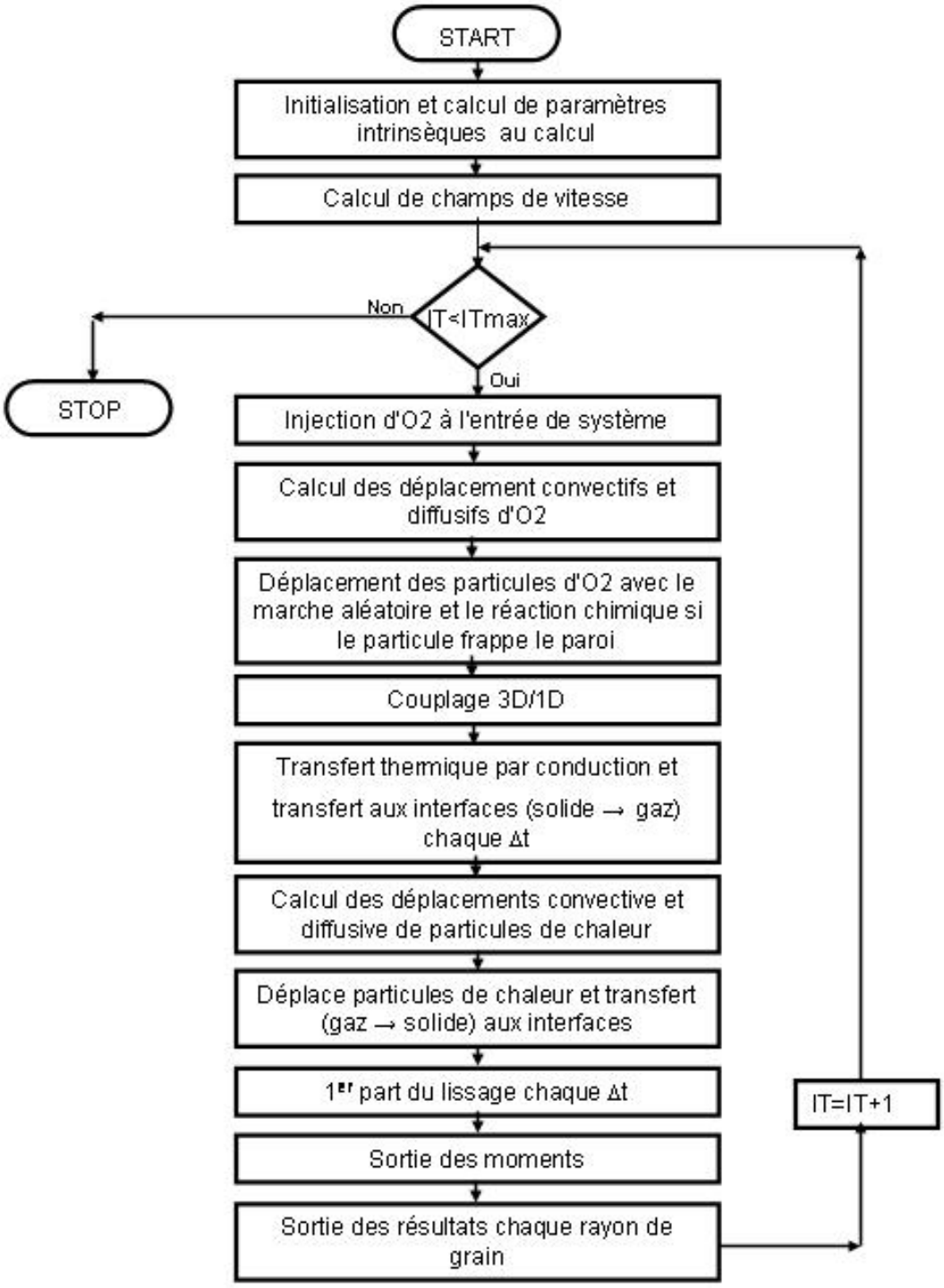


Figure A.1. Organigramme principal du programme pré-existant

pace. Leurs trajectoires sont explicitement construites par pas de temps élémentaires, au cours desquels elles subissent un déplacement qui est la superposition d'une composante convective déterministe et d'un déplacement aléatoire diffusif.

Les données concernant les particules (coordonnées x, y, z et leur temps) sont stockées dans un tableau $[POS]$ surdimensionné. La plupart du temps, le tableau $[POS]$ n'est que faiblement occupé ce qui pourrait être préjudiciable en terme de performance. Cependant, on utilise un double chaînage $[LIST]$ qui est fait pour repérer les particules "vivantes" dans nos simulations . Les données pour la gestion des listes incluent les champs scalaires et vectoriels suivants

champs scalaires :

$Npart$	Nombre actuel de particules
$Ndead$	Nombre de particules mortes(ou qui ont disparu de la simulation)
$FirstEmpty$	Position de la première position libre dans $[POS]$
$Part1$	Position dans $[POS]$ de la plus vieille particule
$Part2$	Position dans $[POS]$ de la particule la plus jeune

champs vectoriels : (dimension = dimension de $[POS]$)

$IsFree$	dit si un enregistrement de $[POS]$ est vide (TRUE) ou utilisé (FALSE)
$NextPart$	Particule qui suit l'actuelle particule dans $[POS]$
$PrevPart$	Particule qui précède l'actuelle particule dans $[POS]$
$NextEmpty$	Enregistrement vide qui suit l'actuelle position dans $[POS]$

Les sous programmes créés pour utiliser ces champs définis dans ces deux listes sont :

$GetRec$	donne la position de la première position libre dans $[POS]$
$DelRec$	retire un enregistrement dans $[POS]$

Ces procédures sont utiles pour insérer des nouvelles particules (à la position la plus proche du début du tableau de $[POS]$) et pour retirer des particules de $[POS]$. Elles le font en mettant à jour, chaque fois que ceci est nécessaire, les différents champs et surtout les chainages définis par $NextPart$, $PrevPart$ et $NextEmpty$. Notons que le manager de liste donne la possibilité d'organiser et d'accéder aux données, par exemple, en bouclant sur les positions occupées de $[POS]$, en évitant les enregistrements vides, sans modifier les données. Il peut être utilisé pour gérer plusieurs tableaux en même temps (par exemple, $[POS]$ et des tableaux auxiliaires impliqués dans le calcul des déplacements des particules par exemple). Son utilisation accélère significativement le calcul, spécialement pour les particules thermiques qui sont nombreuses.

On calcule les déplacements convectifs et diffusifs des particules qui se trouvent dans le système pendant le pas de temps actuel par les subroutines(*SSCONVEC_SP*, *SSDIFFUS*). Ensuite on fait appel à la subroutine (*DEPLPAR)* qui construit les trajectoires des particules par une marche aléatoire.

Si une particule q_O frappe une paroi solide, une réaction se produit si le grain de solide contient toujours du carbone et si la température local excéde $T_{r,o}$. Pour améliorer le traitement de la condition de sortie et ainsi permettre le développement éventuel d'un plateau de température, il est nécessaire de créer une technique à moindre coût. Cette technique utilise un modèle macroscopique pour décrire le transport de la chaleur dans cette région. Cette technique est définie par sous-programme (*COUPLAGE*).

Le transfert thermique par conduction et le transfert solide-gaz aux interfaces sont fait dans le sous-programme (*TRANSFERT*) qui est appelé chaque Δt. Après le calcul des deplacements convectifs et diffuisifs des particules de chaleur par les sous-programmes (*SSCONVEC_SP*,*SSDIFFUSCAL)*, le déplacement de particules de chaleur et le transfert gaz-solide aux interfaces sont fait dans le sous-programme (*DEPLPAR_CAL*).

La première partie du lissage des champs de concentrations instantanée est faite dans le sous-programme (*LISSAGE*) qui est appelé chaque Δt. Cette période de temps est grande devant le pas de temps de marche aléatoire mais petite devant les temps physiques du système. La deuxième partie du lissage est fait avant chaque sortie des résultats. Le temps de sortie, normalement, est choisi comme le temps nécessaire au front pour se déplacer d'une distance égale à un rayon de grain.

On passe ensuite au pas temporel suivant qui commence par une nouvelle injection de particules d'oxygène. Les pas de temps se poursuivent jusqu'à ce que le programme ait atteint le nombre maximum de pas temporels, puis s'arrête.

Il se peut, bien sûr, que le programme s'arrête inopinément, comme lors de l'augmentation du volume des listes qui peut dépasser la taille maximale initialement prévue. On peut alors intervenir dans le programme pour qu'il reprenne les calculs du point où il s'était arrêté, pour une raison ou une autre.

A.2 Modifications et ajouts

On a déjà indiqué qu'il existait deux versions du programme qui sont identiques pour l'essentiel, ne différant que dans certains détails concernant le modèle géométrique.

On a pensé, avant de commencer le développement du programme, à rassembler les deux versions en une seule plus générale. Bien que cela rende le programme plus compliqué, on augmente ainsi sa fiabilité en profitant de l'accumulation des améliorations et développements déjà apportés et on facilite sa maintenance.

Pour cela, on a procédé au rassemblement des deux versions, à la révision du programme et à sa réorganisation. De plus, on a ajouté deux nouveaux modèles géométriques qui sont : le canal plan et la plaque solide.

Lors de la révision du programme, on a introduit des modifications et des corrections dont l'importance varie d'un niveau à l'autre.

La figure A.2 montre la situation actuelle du programme : la couleur noire désigne

les sous programmes qui déjà existent sans modification ; la couleur bleue désigne ceux qui ont été modifiés, réparés ou améliorés ; la couleur verte désigne ceux qui ont été faits et ajoutés durant cette étude ; enfin la couleur rouge désigne ceux qui ont été faits pour une fin d'organisation tandis que leurs contextes ou des parties de ces contextes existaient déjà dans le programme. On peut remarquer que certains sous-programmes ont été mis en rouge et bleu pour montrer qu'ils ont été fait pour un but d'organisation avec un contexte modifié, corrigé, accompli ou amélioré.

Les grandes lignes des tâches accomplies par chacun des sous programmes cités dans la figure sont données dans la Section précédente.

Dans les paragraphes suivant on abordera les modifications principales apportées au programme. Beaucoup d'autres modifications et ajouts plus mineurs ne sont pas mentionnés, qui porte souvent sur la généralisation de fonctionnalités codées initialement dans des cas particuliers, généralisation rendue nécessaire par les extensions opérées et par la complexification de l'ensemble. Par exemple, le calcul de la vitesse de front supposait que les valeurs des particules de carbone et d'oxygène étaient égales, et que les éléments de volume solides contenaient une seule particule de carbone. Le développement du modèle chimique a rendu nécessaire de pouvoir fixer la valeur de la particule d'oxygène égale à la moitié de celle de carbone, et de d'imposer que le cube solide contienne plus qu'une seule particule de carbone, afin d'augmenter le nombre des particules chimiques dans le système et de diminuer le bruit des résultats. Un autre exemple est le calcul du taux d'injection des particules d'oxygène à l'entrée du systéme, qui supposait que chaque démarrage du programme était un cas à part, et ne permettait pas le passage d'un cas à un autre avec des valeurs différentes pour les particules ou le débit, par exemple. La complexité croissante du programme et, par conséquent, l'augmentation du temps de calcul a rendu nécessaire (et surtout très pratique) de doter le programme de la possibilité de faire évoluer ces paramètres, pour passer d'une situation à une autre sans avoir besoin de redémarrer à l'instant zéro. Cela économise le temps de stabilisation nécessaire pour chaque cas. Tout ceci exige toutefois une gestion plus souple, complexe et générale, et demandait donc un effort de rationalisation.

A.2.1 L'injection d'oxygène

Une des améliorations de la procedure numérique était la correction du mode d'injection des particules d'oxygène dans le système. Les particules d'oxygène sont injectées dans des positions (y, z) aléatoires à x=0. En suivant le mouvement du front de réaction réel qui est la moyenne des positions de la réaction pendant une durée τ, on a remarqué que ce front faisait de petits mouvements d'avant en arrière pendant des périodes consécutives (Figure A.3), phénomène curieux qu'on a cherché à comprendre.

Après avoir inspecté les positions de réaction (Figure A.4 a) on a remarqué qu'elles n'étaient pas réparties aléatoirement dans la tranche du front de la flamme. L'analyse

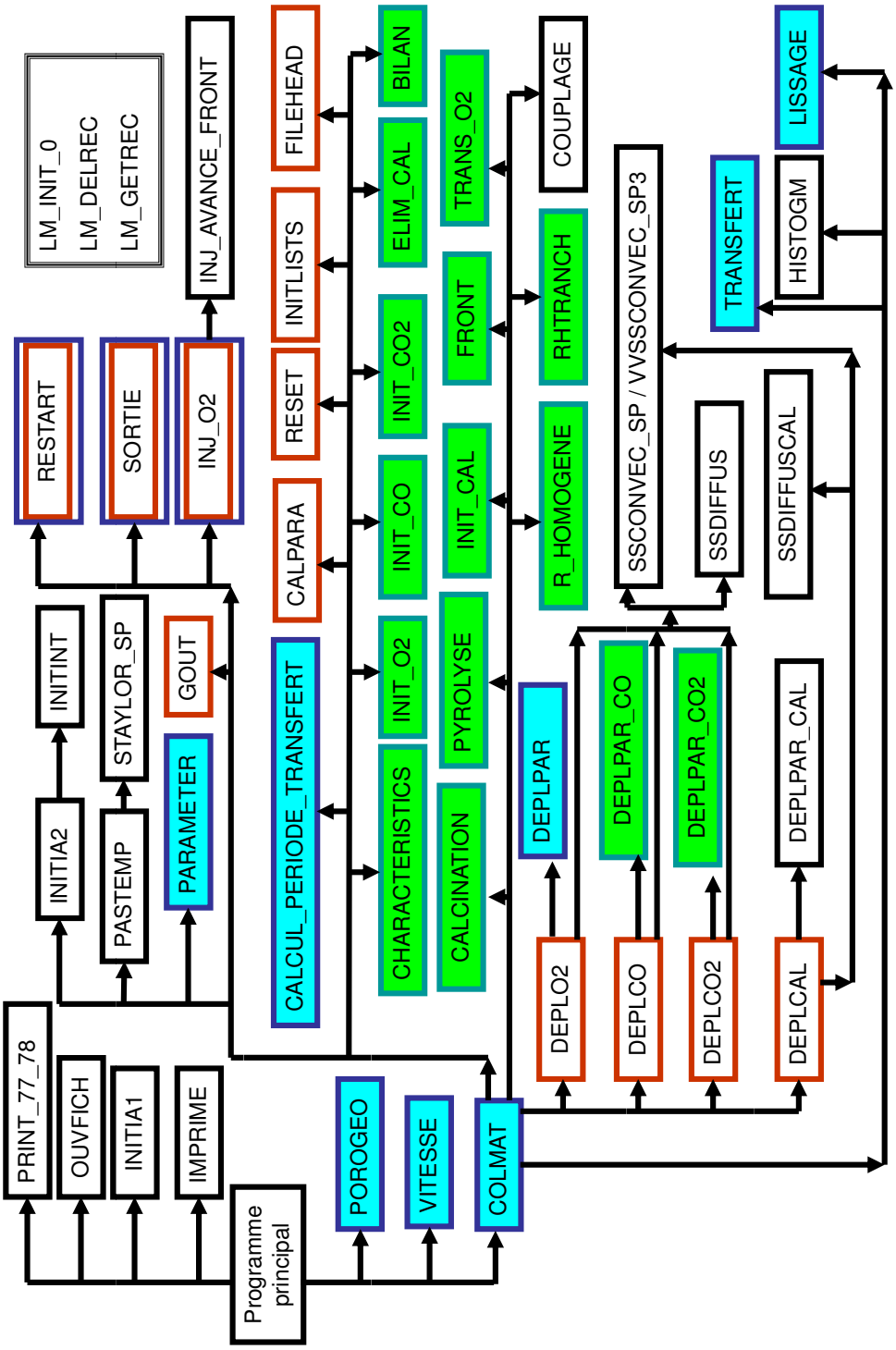


Figure A.2. Plan général du programme montrant les modules pré-existants non modifiés (en noir), les modules modifiée ou corrigées (en bleu), les modules qui ont été crées dans ce travail (en vert) et les modules à fin d'organisation (en rouge). Les modules en haut à droite gèrent les listes des particules et sont appelés par différents sous-programmes.

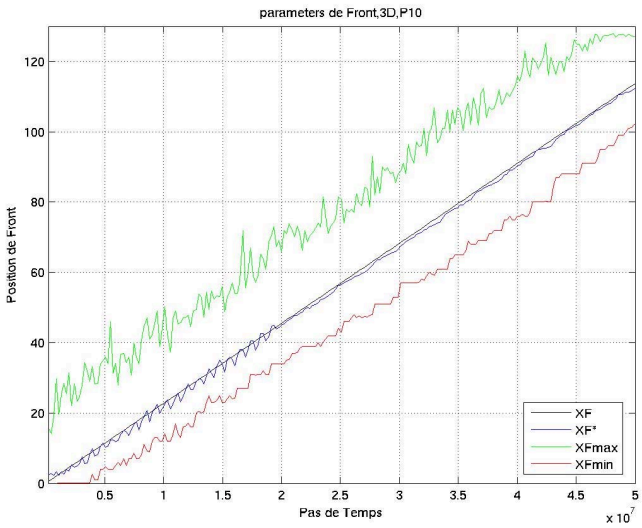
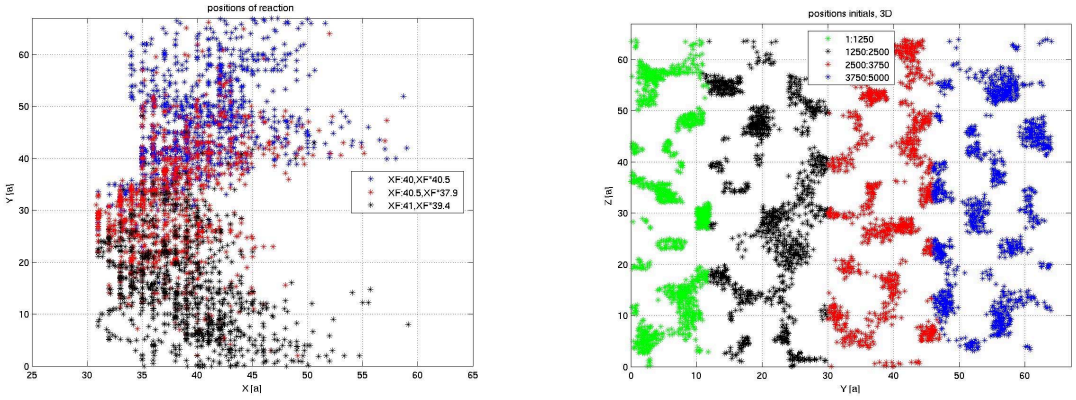


Figure A.3. L'hésitation du front de flamme X_{F*} dans la simulation autour du front théorique X_F. X_{Fmax} montre la position de réaction la plus éloignée et X_{Fmin} montre celle la plus proche pendant τ. La position du front numérique pour $X_F < 45$ correspond au comportement oscillatoire et pour $X_F > 45$ illustre son avancement après la correction de l'algorithme.



a : b :

Figure A.4. (a) Les positions de réaction aux instants consécutifs de période τ qui montrent les corrélations non souhaitées des positions de combustion, (b) la répartition des positions initiales auxquelles O_2 était injecté, avant de correction du code numérique.

des positions initiales auxquelles l'oxygène était injecté a montré que l'aspect aléatoire de leur répartition n'est vérifié que dans la direction Z (Figure A.4 b), tandis que dans la direction Y elles obéissaient á une certaine règle. De ce fait, la combustion commence au point le plus haut dans la direction Y et se déplace vers le bas et ainsi de suite d'une façon périodique.

Pour remédier à ce problème on a corrigé la randomisation des positions d'injections. On a ainsi pu obtenir des résultats satisfaisant, comme le montre la figure A.3 où le comportement oscillatoire du mouvement du front de réaction disparaît après la correction ($XF > 45$).

A.2.2 La correction de la réflexion spéculaire

Les transports des espèces sont simulés par un algorithme de marche aléatoire. Dans cette approche, la quantité transportée est représentée par des particules Browniennes. Les trajectoires de ces particules sont explicitement suivies par pas de temps élémentaires, au cours desquels elles subissent un déplacement déterministe dû au champ de vitesse local du fluide convecteur et un déplacement aléatoire qui correspond à la diffusion. Quand une particule est déplacée, nous vérifions si elle frappe une surface solide pendant son vol. Dans ce cas, nous testons si elle réagit sur cette paroi et si c'est le cas, elle disparaît. Si la particule survit, nous simulons maintenant une réflextion spéculaire mais l'amplitude du saut est multipliée par la fraction restante de t. Ceci est fait parce qu'il est plus commode d'avoir toutes les particules avec un même temps pour évaluer les concentrations, et peut donc être considéré comme une amélioration du code numérique.

A.2.3 Remarques sur le transfert de chaleur

Dans l'algorithme initial, le transfert de la chaleur du gaz vers le solide se produit lorsqu'une particule thermique frappe une interface. Les transferts de chaleur entre les cubes de solide voisins sont pris en compte à la fin du pas de temps Δt, comme décrit par la formulation aux différences finies. Ensuite seulement, le transfert de la chaleur vers le gaz depuis les cubes solides en contact avec le fluide, est pris en compte.

En opérant dans cet ordre, les particules thermiques transférées aux cubes solides, s'accumulent dans les cubes superficiels durant chaque pas de temps δt, ce qui fait monter, d'une façon instantanée, la température de ces cubes et, par conséquent, augmenter la différence de température entre les cubes superficiels et intérieurs. Ceci amplifie le taux de transfert de la chaleur par conduction aux cubes voisins qui se fait à la fin de l'intervalle de temps Δt. Par la suite, un transfert de chaleur des cubes superficiels au gaz a lieu, et cette perte n'est pas compensée des cubes intérieurs car le transfert de chaleur par conduction à ce moment-là est déjà accompli. Ceci fait chuter la température des cubes superficiels. Ainsi une perturbation de l'équilibre thermique a lieu comme le montre la figure A.5a.

Pour y remédier, on a réorganisé les étapes de transfert de chaleur. A la fin de l'intervalle de temps Δt il se passe d'abord le transfert des particules de chaleur des cubes superficiels au gaz, ensuite on passe au transfert de chaleur par conduction entre les cubes solides, ce qui pernnet obtenir un équilibre thermique du milieu solide. La figure A.5 b

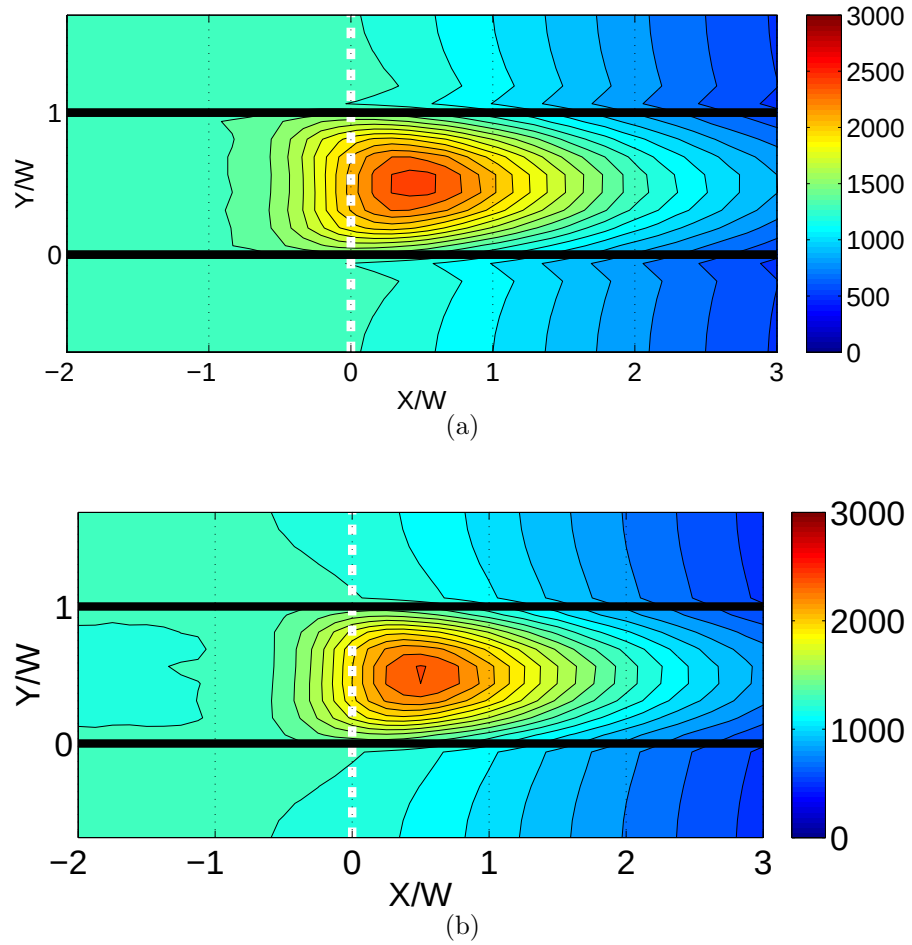


Figure A.5. Champs locaux de température dans le canal plan avec ouverture W=8. Le nombre de Péclet pour le transport de l'oxygéne $P_{eo} = 5$. Les distances sont mesurées en W; les lignes verticales indiquent la position oú 50% du combustible a été consommé. (a) avant et (b) après la réorganistion des processus de transfert de chaleur.

montre les isothermes après la modification décrite, qu'on peut comparer aux lignes de la figure précédente.

Il faut noter que cette réorganisation a augmenté, à son tour, le nombre de particules de chaleur passées du solide au gaz. Ce excès de transfert induit un écart entre les températures du gaz et du solide, dans des régions où l'équilibre devrait régner.

On peut voir cela dans la figure A.6 qui montre le refroidissement d'un canal plan dont la température est de 1000 $^{\circ}C$ par un courant d'air à 0 $^{\circ}C$. On remarque que - loin de l'entrée du canal- la température moyenne du gaz est plus haute que celle du milieu solide de 50 $^{\circ}C$ à peu prés, ce qui est physiquement inadmissible.

Il doit être noté que l'évaluation du taux de transfert du solide vers le gaz n'est pas très précis, pour au moins deux raisons. La première provient de l'évaluation du nombre de chocs sur l'interface qui est basée sur des arguments géométriques monodimensionnels,

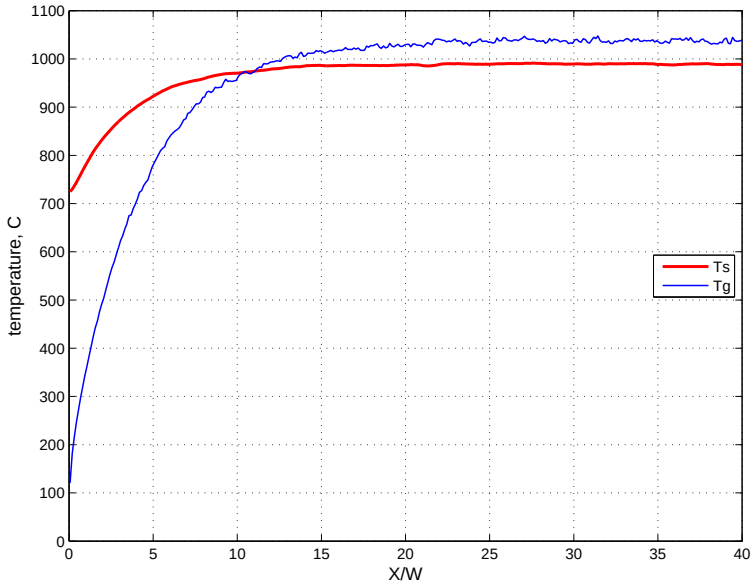


Figure A.6. Le refroidissement d'un canal plan dont la température est de 1000 $^{\circ}C$ par un courant d'air à 0 $^{\circ}C$.

alors que celle-ci n'est pas plane. La deuxième, et la plus importante, est que la méthode ignore les variations de température dans le cube solide. Celles-ci peuvent être dues à un gradient réel de température dans le solide, normal ou parallèle à l'interface, mais aussi aux particules transférées elles-mêmes. Des essais systématiques ont montré qu'un facteur correctif pour le taux de transfert du solide vers le gaz est nécessaire. Ce facteur valait 1.0925 avec nos paramètres thermiques habituels (capacités et diffusivités) dans la version initiale du programme. Il a du être ramené à 1.04 pour régler la probléme de l'équilibrage thermique entre gaz et solide.

La figure A.7 montre une comparaison de la différence de température entre les milieux solide et gazeux dans les trois cas : le premier, avant la réorganisation des étapes du transfert de chaleur avec un facteur de correction de 1.0925. La deuxième après la réorganisation avec un facteur de correction de 1.0925 et la troisième après la réorganisation avec un facteur 1.04. On peut voir que le facteur 1.04 donne les meilleurs résultats après la correction.

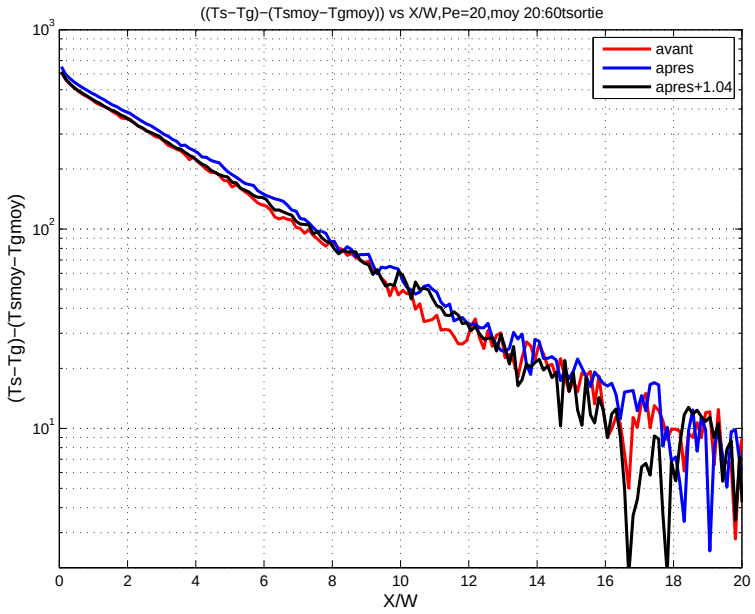


Figure A.7. Comparaison de la différence de température entre les milieux solide et gazeux dans les trois cas : le premier, avant la réorganisation des étapes du transfert de chaleur avec un facteur de correction de 1.0925 ; la deuxième après la réorganisation avec un facteur de correction de 1.0925 ; la troisième après la réorganisation avec un facteur 1.04.

Appendix B

Appendice au Chapitre 6

Tableaux complets des résultats pour les simulations numériques dans le milieu stratifié.

U_F [mm/s]

Pe_O $\rightarrow$ $\downarrow$ Δ_n	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	1.3	0.64	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	1.4	3.2	2.8	6.1
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1.3	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	1.4	-	-	-
0.35	-	0.45	0.73	1.5	3.0	5.3	10.2
0.38 (ξ_2)	0.4	0.48	1.4	2.8		5.4	10.6
0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.5	-	2.5		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0.49	-	2.3		-	-
0.45 bv	-	0.84	1.4	2.6	2.5	5.1	10.0
0.60 (ξ_2)	-	-	-	2.3	1.98	4.5	8.8
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	2.17	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	1.64	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	1.3	-	2.6	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1.31	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.65	-	-	-

Table B.1. Vitesses de front U_F [mm/s] observées dans les simulations numériques.

$\mathrm{Pe}_{F,S}$

$Pe_O \rightarrow$ $\downarrow\ \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	0.717	0.353	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	0.772	1.76	1.54	3.37
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.717	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.772	-	-	-
0.35	-	0.248	0.402	0.828	1.66 2	2.92	5.63
0.38 (ξ_2)	0.221	0.264	0.772	1.54		2.98	5.85
0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.276	-	1.38		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0.270	-	1.27		-	-
0.45	-	0.463	0.772	1.43	1.38	2.81	5.53
0.60 (ξ_2)	-	-	-	1.27	1.09	2.48	4.86
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1.20	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.905	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	0.717	-	1.44	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.722	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.359	-	-	-

Table B.2. Le nombre de Péclet $\mathrm{Pe}_{F,S}$ dans les résultats numériques.

$Pe_O \rightarrow$	2	3	5	10		20	40
$\downarrow \Delta_n$	[C]	[C]	[C]	[C]	[O]	[C]	[C]
0.28	-	-	-	0.85	0.81	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	0.80	0.099	0.70	0.51
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.79	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.77	-	-	-
0.35	-	0.83	0.80	0.73	0.13	0.035	0.023
0.38 (ξ_2)	0.77	0.79	0.24	0.17		0.11	0.088
0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.74	-	0.051		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0.77	-	0.055		-	-
0.45	-	0.46	0.40	0.34	0.25	0.285	0.26
0.60 (ξ_2)	-	-	-	0.6	0.42	0.55	0.53
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.5	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.015	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	0.998	-	0.98	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.996	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.0003	-	-	-

ω_C

Table B.3. Fraction molaire ω_C de CO dans les oxydes de carbone en sortie.

$Pe_O \rightarrow$	2	3	5	10		20	40
$\downarrow \Delta_n$	[C]	[C]	[C]	[C]	[O]	[C]	[C]
0.28	-	-	-	0.79	0.890	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	0.73	0.0079	0.70	0.63
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.7397	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.7268	-	-	-
0.35	-	0.68	0.68	0.65	0.0046	0.078	0.097
0.38 (ξ_2)	0.57	0.62	0.0156	0.0039		0.0043	0.0052
0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.56	-	0.038		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0.60	-	0.13		-	-
0.45	-	0.007	< 0.001	< 0.001	0.003	< 0.001	< 0.001
0.60 (ξ_2)	-	-	-	< 0.001	0.043	< 0.001	< 0.001
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	< 0.001	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.0016	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	< 0.001	-	0	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0	-	-	-

ω_O

Table B.4. Fraction ω_O d'oxygène non consommée.

Δ_r

Pe_O → / ↓ Δ_n	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	0.78	1.54	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	0.71	0.31	0.70	0.64
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.75	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.72	-	-	-
0.35	-	0.65	0.67	0.65	0.33	0.37	0.38
0.38 (ξ_2)	0.55	0.61	0.35	0.355		0.365	0.37
0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.56	-	0.391		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0.61	-	0.43		-	-
0.45	-	0.35	0.36	0.373	0.40	0.386	0.392
0.60 (ξ_2)	-	-	-	0.421	0.495	0.437	0.44
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.45	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.598	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	0.75	-	0.77	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.75	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	1.50	-	-	-

Table B.5. Valeur réelle Δ_r de Δ calculée *a posteriori*, en fonction des fractions de carbone et d'oxygène effectivement consommées.

ΔH_{eff} [kJ/mol]

Pe_O → / ↓ Δ_n	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	150	164	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	167	366	195	249
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	172	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	176	-	-	-
0.35	-	160	167	185	357	384	388
0.38 (ξ_2)	176	169	325	347		362	370
0.38 ($\xi_2/20$)	-	183	-	380		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	175	-	379		-	-
0.45	-	264	281	297	325	314	321
0.60 (ξ_2)	-	-	-	224	274	239	245
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	252	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	390	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	111	-	117	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	112	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	394	-	-	-

Table B.6. Chaleur de réaction effective ΔH_{eff} [kJ / mol C].

T_{ad} [°C]

Pe_O → / ↓ Δ_n	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	303	446	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	377	997	441	562
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	387	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	398	-	-	-
0.35	-	396	411	466	972	949	957
0.38 (ξ_2)	479	461	886	944		986	1006
0.38 ($\xi_2/20$)	-	499	-	1035		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	477	-	1031		-	-
0.45	-	839	890	943	884	995	1017
0.60 (ξ_2)	-	-	-	950	746	1014	1039
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1071	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	1655	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	1174	-	1231	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1181	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	4165	-	-	-

Table B.7. Température adiabatique T_{ad} dans les simulations numériques.

T_p [°C]

Pe_O → / ↓ Δ_n	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	1289	819	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	1298	1438	1456	1559
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1529	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	1427	-	-	-
0.35	-	1152	1244	1336	1448	1512	1551
0.38 (ξ_2)	1064	1187	1351	1464		1553	1601
0.38 ($\xi_2/20$)	-	1120	-	1700		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	1213	-	1816		-	-
0.45	-	1290	1391	1504	1465	1621	1672
0.60 (ξ_2)	-	-	-	1640	1478	1800	1867
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1952	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	4116	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	4723	-	5272	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	4721	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	8367	-	-	-

Table B.8. Température de plateau T_p dans les simulations numériques.

	$Pe_O \rightarrow$ $\downarrow \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	 [O]	20 [C]	40 [C]
	0.28	-	-	-	0.37	0.18	-	-
	0.32 (ξ_2)	-	-	-	0.44	0.3	0.45	0.48
	0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.43	-	-	-
	0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.445	-	-	-
	0.35	-	0.55	0.52	0.51	0.49	0.63	0.6
	0.38 (ξ_2)	0.69	0.62	0.6	0.58		0.53	0.53
R_1	0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.69	-	0.58		-	-
	0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0.64	-	0.89		-	-
	0.45	-	0.51	0.49	0.47	0.7	0.43	0.42
	0.60 (ξ_2)	-	-	-	0.34	0.89	0.31	0.3
	0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.23	-	-	-
	0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	1.01	-	-	-
	1.50 (ξ_2)	-	-	-	0.049	-	0.073	-
	1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.0366	-	-	-
	1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	1.0001	-	-	-

Table B.9. Taux effectif de la réaction (1) [mol / mol O_2 injecté].

	$Pe_O \rightarrow$ $\downarrow \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	 [O]	20 [C]	40 [C]
	0.28	-	-	-	0.002	0.002	-	-
	0.32 (ξ_2)	-	-	-	0.006	0.65	0.014	0.029
	0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.00033	-	-	-
	0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0	-	-	-
	0.35	-	0.005	0.007	0.014	0.58	0.31	0.3
	0.38 (ξ_2)	0.012	0.010	0.52	0.50		0.53	0.51
R_2	0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.001	-	0.41		-	-
	0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0	-	0.0		-	-
	0.45	-	0.77	0.76	0.73	0.44	0.74	0.73
	0.60 (ξ_2)	-	-	-	1.09	0.32	1.1	1.07
	0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1.1	-	-	-
	0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.0	-	-	-
	1.50 (ξ_2)	-	-	-	1.93	-	1.9	-
	1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1.937	-	-	-
	1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.0	-	-	-

Table B.10. Taux effectif de la réaction (2) [mol / mol O_2 injecté].

	$Pe_O \rightarrow$ $\downarrow \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	 [O]	20 [C]	40 [C]
	0.28	-	-	-	0.058	0.04	-	-
	0.32 (ξ_2)	-	-	-	0.09	1.6	0.15	0.29
	0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	0.09	-	-	-
	0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.103	-	-	-
	0.35	-	0.11	0.11	0.15	1.5	1.22	1.19
	0.38 (ξ_2)	0.17	0.14	1.36	1.42		1.46	1.46
R_3	0.38 ($\xi_2/20$)	-	0.18	-	1.35		-	-
	0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	0.15	-	0.85		-	-
	0.45	-	1.47	1.51	1.53	1.29	1.57	1.58
	0.60 (ξ_2)	-	-	-	1.66	1.02	1.7	1.71
	0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1.76	-	-	-
	0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.99	-	-	-
	1.50 (ξ_2)	-	-	-	1.94	-	1.93	-
	1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	1.941	-	-	-
	1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	0.999	-	-	-

Table B.11. Taux effectif de la réaction (3) [mol / mol O_2 injecté].

$\Delta H_{eff,s}$

$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	40.6	19.6	-	-
0.32 (ξ_2)	-	-	-	47.6	-78.9	47.4	48.1
0.32 ($\xi_2/20$)	-	-	-	47.5	-	-	-
0.32 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	49.2	-	-	-
0.35	-	60.0	56.3	54.0	-45.9	16.2	14.6
0.38 (ξ_2)	74.2	66.7	-23.3	-21.4		-32.8	-29.4
0.38 ($\xi_2/20$)	-	76.1	-	-6.6		-	-
0.38 ($\xi_2 = 0$)	-	70.8	-	98.4		-	-
0.45	-	-76.4	-76.9	-73.9	1.5	-80.1	-79.5
0.60 (ξ_2)	-	-	-	-150	43.2	-156	-151
0.60 ($\xi_2/20$)	-	-	-	-164	-	-	-
0.60 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	112	-	-	-
1.50 (ξ_2)	-	-	-	-328	-	-320	-
1.50 ($\xi_2/20$)	-	-	-	-330	-	-	-
1.50 ($\xi_2 = 0$)	-	-	-	111	-	-	-

Table B.12. Bilan de chaleur net $\Delta H_{eff,s}$ dans le solide [kJ/mol O_2 injecté].

$\Delta H_{eff,g}$

$Pe_O \rightarrow$ / $\downarrow \Delta_n$	2 [C]	3 [C]	5 [C]	10 [C]	10 [O]	20 [C]	40 [C]
0.28	-	-	-	16.3	11.3	-	-
0.32(ξ_2)	-	-	-	25.3	450	42.2	81.6
0.32($\xi_2/20$)	-	-	-	25.3	-	-	-
0.32($\xi_2 = 0$)	-	-	-	28.9	-	-	-
0.35	-	30.9	30.9	42.2	422	343	335
0.38(ξ_2)	47.8	39.3	383	396		411	411
0.38($\xi_2/20$)	-	50.6	-	380		-	-
0.38($\xi_2 = 0$)	-	42.2	-	239		-	-
0.45	-	414	425	430	363	442	445
0.60(ξ_2)	-	-	-	467	287	478	481
0.60($\xi_2/20$)	-	-	-	495	-	-	-
0.60($\xi_2 = 0$)	-	-	-	278	-	-	-
1.50(ξ_2)	-	-	-	546	-	543	-
1.50($\xi_2/20$)	-	-	-	546	-	-	-
1.50($\xi_2 = 0$)	-	-	-	281	-	-	-

Table B.13. Bilan de chaleur net $\Delta H_{eff,g}$ dans le canal [kJ/mol O_2 injecté].

Références

Abu-Qudais M., J.O.Jaber and S.Sawalha, 2005. Kinetics of pyrolysis of Attarat oil shale by thermogravimetry, *Oil Shale*, **22**, 51-63.

Adler P.M., C.G. Jacquin and J.-F. Thovert, 1992. The formation factor of reconstructed porous media, *Water Resours. Res.*, **28**, 1571-1576.

Ahd M., A. Bouhafid, P. Bruel, B. Deshaies, A. Maslouhi, A. Ouhroucheand and J.P. Vantelon, 2000. Report on an experimental study of smoldering in packed beds of Moroccon oil shales, unpublished.

Akkutlu I.Y. and T.C. Yortsos, 2003. The dynamics of in-situ combustion fronts in porous media *Combustion and Flame*, **134**, 229-247.

Alaoui Sosse A., F. Gaboriaud, J.P. Vantelon, M. Halim and M. Zyhad, 1988. Dégradation thermique des schistes bitumineux de Timahdit. Etude sur la formation des principaux gaz de pyrolyse, *Journal de Chimie Physique*, **85**, 103-111.

Arthur J.R., 1951. Reaction between carbon and oxygen, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 164-178.

Avid B., M. Born, B. Purevsuren, N. Undrakh and A. Tuvshinjargal, 2003. Thermal behavior of Khoot oil shale in different conditions, *Oil Shale*, **20**, 47-55.

Ballice L., M. Yuksel, M. Saglam and H. Schulz, 1996. Evolution of volatile products from oil shales by temperature-programmed pyrolysis, *Fuel*, **75**, 453-458.

Barkia H., L. Belkbir and S.A.A. Jayaweera, 2003. Oxidation kinetics of Timahdit and Tarfaya Moroccan oil shales, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 97-106.

Barkia H., L. Belkbir and S.A.A. Jayaweera, 2004. Thermal analysis studies of oil shales residual carbon, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **76**, 615-622.

Békri S., 1995a. *Dissolution et déposition dans les milieux poreux et fracturés*, Ph.D. thesis, Ecole Centrale de Paris, Paris.

Bermudez A., Ferrin J.L. and Linan A., 2007. The modelling of the generation of volatiles, H_2 and CO, and their simultaneous diffusion controlled oxidation, in pulverized coal furnaces *Combustion Theory and Modelling*, **11**, 949-976.

Bews I.M., A.N. Hayhurst, S.M. Richardson, and S.G. Taylor, 2001. The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon, *Combustion and Flame* , **124**, 231-245.

Bruan V., M. Halim, M. Ziyad, C. Largeau and A. Amblès, 2001. Characterization of the Moroccan Timahdit (X-layer) oil shale kerogen using pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation, *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*, **61**, 165-179.

Burk S. P. and T.E.W Schuman, 1931. Diffusion flames, *Industrial and engineering chemistry*, **20**, 998-1004.

Calleja G., A. Sarofim, C. Georgakis, 1981. Effect of char gasification order on the bounding solutions for char combustion, *Chem. Engng.*, **36**, 919-929.

Caram H.S., N.R.Amundson, 1977. Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle, *Industrial Engg. Chemistry Fundamentals*, **16**, 171-181.

Chen Z., M. Lin, J. Ignowski, B. Kelly, T.Linjewile and P.Agarwal, 2001. Mathematical modeling of fluidized bed combustion . 4 :N_2O and NO_x emissions from the combustion of char, *Fuel*, **80**, 1259-1272.

Cheng C. and E. Specht, 2006. Reaction rate coefficients in decomposition of lumpy limestone of different origin, *Thermochimica Acta*, **449**, 8-15.

Coelho D., 1996. *Génération, géométrie et propriétés de transport de milieux granulaires*, Ph.D. thesis, Poitiers.

Coelho D., J.-F Thovert and P.M Adler, 1997. Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles, *Phys. Rev. E*, **55**, 1959-1978.

Commissaris F.A.C.M., V.E. Banin, D.J.E.M Roekaerts and A.Veefkind, 1998. The rates of production of CO and CO_2 from the combustion of pulverized coal particles in a shock tube, *Combustion and flame*, **112**, 121-131.

Cooper J. and W.L.H. Hallett, 2000. A numerical model for packed-bed combustion of char particles, *Chemical Engineering Science*, **55**, 4451-4460.

Lide David R., 1993. *Handbook of chemistry and physics* , CRC Press, USA.

Debenest G., 2003. *Simulation numérique tridimensionnelle, à la microéchelle, de la combustion en lit fixe de schistes bitumineux*, Ph.D. thesis, Université de Poitiers, Poitiers.

Debenest G., V.V. Mourzenko and J.-F. Thovert, 2005a. Smoldering in fixed beds of oil shale grains. A three-dimensional microscale numerical model, *Combust. Theory Modelling*, **9**, 113-135.

Debenest G., V.V. Mourzenko and J.-F. Thovert, 2005b. Smoldering in fixed beds of oil shale grains. Governing parameters and global regimes, *Combust. Theory Modelling*, **9**, 301-321.

Dixon-Lewis G., D. Bradley and S. El-din Habik, 1991. Oxidation of carbon particales in methane-air flames, *Combustion and flame*, **86**, 12-20.

Dobrego K.V., I.M. Kozlov, V.I. Bubnovich and C.E. Rosas, 2003. Dynamics of filtration combustion front perturbation in the tubular porous media burner, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **46**, 3279-3289.

Doğan Ö. M. and B.Z. Uysal, 1996. Non-isothermal pyrolysis kinetics of three Turkish oil shales, *Fuel*, **75**, 1424-1428.

Doğan Ö. M. and B.Z.Uysal, 2002. Pyrolysis of three Turkish oil shales and analysis of shale oils using FT-IR and NMR spectroscopy, *Oil Shale*, **19**, 399-410.

Dryer F.L. and I. Glassman, 1973. High-Temperature Oxidation of CO and CH_4, *Fourteenth symposium (international) on combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh. 987-1003.

Dutta S. and C.Y. Wen, 1977. Reactivity of coal and char 2. In oxygen-nitrogen dioxide atmospheres, *Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.* , **16**, 31-36.

Dutta S., C.Y. Wen and R. Belt, 1977. Reactivity of coal and char 1. In carbon dioxide atmospheres, *Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.* , **16**, 20-30.

El harfi K., A. Mokhlisse, M. Ben Chanâa, 2000. Yields and composition of oil obtained by isothermal pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales with steam or nitrogen as carrier gas, *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*, **56**, 207-218.

Essenhigh R.H., 1981. Fundamentals of coal combustion, *In Chemistry of Coal Utilization*, Ed. M.A. Elliot, Wiley & Sons, 1153-1312.

Fennell P.S., S. Kadchha, H.-Y.Lee, J.S.Dennis and A.N.Hayhurst, 2007. The measurement of

the rate of burning of different coal chars in an electrically heated fluidised bed of sand, *Chemical Engingeering Science*, **62**, 608-618.

Field M. A., 1969. Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K, *Combustion and flame* , **13**, 237.

Field M. A., D. W. Gill, B.B. Morgan and P.G.W. Hawksley, 1967. Combustion of pulverized coal, BCURA Leatherhead, Cherey and Sons, Ltd., Banbury, England.

Georgakis C., H. Congalidis and Y.Y. Lee, 1980. Physical interpretation of the feasibility regionin the combustion of char by the use of single and double film theories. *Ind. Chem. Engng Fundam.*, **19**, 98-103.

Gerritsen M., Kovscek A., Castanier L., Nilsson J., Younis R. and He B., 2004. Experimental investigation and High resolution Simulator of in-situ Combustion Processes ; 1. Simulator design and improved Combustion with Metallic Additives, SPE Paper 86962.

Goetz J. G., N.Nsakala, R.L. Patel and T. C. Lao, 1982. Combustion and gasification kinetics of chars from four commercially significant coals of varying rank, *Proceedings of the second annual EPRI contractors' Conference on coal gasification*, 15-1 :15-27.

Hackert C.L., J.L. Ellzey and O.A. Ezekoye, 1999. Combustion and heat transfer in model two-dimensional porous burners, *Combust. Flame*, **116**, 177-191.

Han X.X., X. M. Jiang and Z. G. Cui, 2006. Thermal analysis studies on combustion mechanism of oil shale, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **84**, 631-636.

Han X.X., X. M. Jiang and Z. G. Cui, 2006. Mathematical model of oil shale particle combustion, *Combustion Theory and Modelling*, **10**, 145-154.

Hautman D.J., F.L. Dryer, K.P.Schug and I. Glassman, 1981. *Combustion Science Technology*, **25**, 219.

Hayhurst A.N. and M.S.Parmar, 1998. Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO_2 directly ? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air, *Chemical Engineering Science*, **53**, 427-438.

Heikkinen J. M., 2005. *Characterisation of supplementary fuels for co-combustion with pulverised coal*, Ph.D. thesis, Université Delft, Finland.

Hottel H.C., G.C.Williams, N.M. Nerheim and G.R.Schneider, 1965. Kinetic studies in stirred reactors : combustion of carbon monoxide and propane. *Tenth symposium (international) on combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 111-121.

Howard J. B., G.C.Williams and D.H.Fine, 1973. Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation in Postflame Gases, *Fourteenth symposium (intl.) on combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 975-986.

Johannes I. and L. Tiikma, 2004. Kinetics of oil shale pyrolysis in an autoclave under non-linear increase of temperature, *Oil Shale*, **21**, 273-288.

Khraisha Yahya H., 2005. Batch combustion of oil shale particles in a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology* , **86**, 691-706.

KöK M.V. and R. Pamir, 1995. Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods, *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, **35**, 145-156.

KöK M.V. and R. Pamir, 1998. ASTM kinetics of oil shales, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , **53**, 567-575.

KöK M.V. and R. Pamir, 1999. Non-isothermal pyrolysis and kinetics of oil shales, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **56**, 953-958.

KöK M.V. and R. Pamir, 2003. Pyrolysis kinetics of oil shales determined by DSC and TG/DTG,

Oil shale, **20**, 57-68.

Kozlov G.I., 1959. On high-temperature oxidation of methane, Seventh symposium (international) on combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 142-149.

Kulasekaran S., T.M.Linjewile, P.K. Agarwal and M.J.Biggs , 1998. Combustion of a porous char particle in an incipiently fluidized bed, *Fuel*, **77**, 1549-1560.

Kulasekaran S., T.M.Linjewile and P.K.Agarwal , 1999. Mathematical modeling of fluidized bed combustion- 3 :Simultaneous combustion of char and combustible gases *Fuel*, **78**, 403-417.

Kurylko L. and R. Essenhigh, 1973. Steady and unsteady combustion of carbon, *Fourteenth symposium (international) on combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1375-1386.

Lapène A., 2006. *Modélisation numérique de la combustion en lit fixe de combustibles solides*, Master Recherche, Université Paul Sabatier, IMFT, Toulouse.

Linjewile T.M., V.S. Gururaja and R.K. Agarwal, 1995. The $CO/CO2$ Product ratio from the combustion of single petroleum coke spheres in an incipiently fluidized bed, *Chemical Engingeering Science*, **50**, 1881-1888.

Lu C. and Y.C. Yortsos, 2000. The dynamics of combustion in porous media at the pore-network scale, *ECMOR VII*, Baveno, Italy, September 2000.

Lu C. and Y.C. Yortsos, 2004. Percolation phenomena in filtration combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 3008-3018.

Mal and Calo, 2001. *Porous Media. Geometry and Transports*, Butterworth-Heinemann, Stoneham.

Manor Y., E.M. Suuberg, M.Ho and H. L. Toor, 1982. The ignition and combustion behavior of spent shale particles, *Nineteenth symposium (international) on combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1093-1103.

Marsh H., 1989. *Introduction to carbon science*, Butterworths, London, 108.

Martins M.F., 2008. *Structure d'un front de combustion propagé en co-courant dans un lit fixe de schiste bitumineux broyé*, Ph.D. thesis, ENSTIMAC, Albi.

Martins M.F., S. Salvador, J.M. Commandré, A. Lapene, G. Debenest and J.-F. Thovert, 2007. Thermochemical characterization of a combustion front propagation in reactive porous medium : A new experimental device, *Eurotherm Seminar N^o 81*, Ecole d'mines d'Albi, France, June 4-6, 2007.

Martins M.F. et al., 2008 Co-current combustion of oil shale - Part 1 : Characterisation of the solid and gaseous products. Co-current combustion of oil shale - Part 2 : Propagation of the combustion front. En préparation.

Moallemi M.K., H. Zhang and S. Kumer, 1993. Numerical modeling of two-dimensional smoldering processes, *Combust. Flame*, **95**, 170-182.

Mon E. and N.R.Amundson, 1978. Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle. 2.An Extension, *Industrial Engg. Chemistry Fundamentals*, **17**, 313-320.

Murphy J.J. and C.R. Shaddix, 2006. Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments, *Combustion and flame*, **144**, 710-729.

Nazzal J. M., 2001. Gas evolution from the pyrolysis of jordan oil shale in a fixed-bed reactor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **65**, 847-857.

Nazzal J. M., 2002. Influence of heating rate on the pyrolysis of jordan oil shale, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 225-238.

Ohlemiller, T.J., 1985. Modeling of smoldering combustion propagation, *Prog. Energy Combust.*

Sci., **11**, 277-310.

Oliveira A.A.M. and M. Kaviani, 2001. Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media, *Progress in Energy and Combustion Science*, **27**, 523-545.

Redl C., 2002. In Situ Combustion Modeling in Porous Media Using Lattice Boltzmann Methods, *ECMOR VIII*, Freiberg,Germany, September 2002.

Rein G., 2005. *Computational model of forward and opposed smoldering combustion with improved chemical kinetics*, Ph.D. thesis, University of California, Berkely.

Rossberg M. and E. Wicke, 1956. Transportvorgänge und Oberflächenreaktionen bei der Verbrennung graphitischen Kohlenstoffs, *Chem. -Ing. -Tech.*, **28**, 181-189.

Rostami A., Murthy J. and Hajaligol M., 2003. Modeling of a smoldering cigarette, *J. Anal. Pyrolysis*, **66**, 281-301.

Rostami A., Murthy J. and Hajaligol M., 2004. Modeling of smoldering process in a porous biomass fuel rod, *Fuel*, **83**, 1527-1536.

Roudani Cherkaoui, 2008. *Modélisation du transfert raditife couplage avec la conduction dans un milieu poreuse*, Ph.D. thesis, Université de Poitiers, Poitiers.

Sadiki A., W. Kaminsky, H. Halim and O. Bekri, 2003. Fluidised bed pyrolysis of Moroccan oil shales using the hamburg pyrolysis process, *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*, **70**, 427-435.

Sallès J., 1993. *Caractérisation et colmatage des milieux poreux. Application au faciès calcaire du Dogger dans le Bassin Parisien*, Ph.D. thesis, Université Paris 6, Paris.

Sallés J., J.F. Thovert and P.M. Adler, 1993c. Deposition in porous media and clogging, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2839-2858.

Salvador S., Quintard M. and David C., 2004. Combustion of a substitution fuel made of cardboard and polyethylene : influence of the mix characteristics - experimental approach, *Fuel*, **83**, 451-462.

Schult D.A., B.J. Matkowsky, V.A. Volpert and A.C. Fernandez-Pello, 1995. Propagation and extinction of forced opposed flow smolder waves, *Combust. Flame*, **101**, 471-490.

Shapiro M. and H. Brenner, 1988. Dispersion of a chemically reactive solute in a spatially periodeic model of a porous medium, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 551-571.

Shuyuan L., Y. Zhe, Q. Jialin and G. Shaohui ,2001. Thermograimetric kinetics study on some Chinese oil shales, *Oil Shale*, **18**, 307-314.

Smith I.W., 1978. The intrinsic reactivity of carbons to oxygen, *Fuel*, **57**, 409-414.

Smith I.W., 1981. New approaches to coal pyrolysis-CSIRO, *EPRI conference on coal pyrolysis*, Palo Alto.

Smith I.W., 1982. The combustion rates of coal chars : A review, *Nineteenth symposium (international) on combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1045-1065.

Smoot L.D., 1992. *Fundamentals of coal combustion*, Elsevier, Amsterdam.

Srinivasan R.A., S.Sriramulu, S. Kulasekaran and P.K.Agarwal, 1998. Mathematical modeling of fluidized bed combustion- 2 :combustion of gases, *Fuel*, **77**, 1033-1049.

Stanmore B.R. and P. Gilot, 2005. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration, *Fuel Processing Technology*, **86**, 1707-1743.

Tognotti L., J. P. Longwell and A. F. Sarofim, 1990. The products of the high temperature oxidation of a single char particle in an electrodynamic balance, *Twenty-Third symposium (international) on combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1207-1213.

Tomeczek J., 1994. *Coal Combustion*, Krieger, Malabar, Florida.

Torrente M.C. and M.A. Galán, 2001. Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain), *Fuel*, **80**, 327-334.

Turns, S.R., 1996, *An introduction to combustion ; Concepts and applications*, McGraw-Hill, New-York.

Van Krevelen D.W., 1961. *Coal*, Elsevier, Amsterdam.

Vantelon J.P., C. Breillat, F. Gaboriaud and A. Alaoui Sosse, 1990. Thermal degradation of Timahdit oil shales : behaviour in inert and oxidizing environments, *Fuel*, **69**, 211-215.

Williams P.T. and N. Ahmad, 1999. Influence of process conditions on the pyrolysis of Pakistani oil shales, *Fuel*, **78**, 653-662.

Williams A., R. Backreedy, R. Habib, J.M. Jones and M. Pourkashanian, 2002. Modelling coal combustion : the current position, *Fuel*, **81**, 605-618.

Wooding R.A., 1960. Instability of a viscous fluidof variable density in a Hele-Shaw cell, *J. Fluid. Mech.*, **7**, 501-515.

Yagmur S. and T.Durusoy, 2006. Kinetics of the pyrolysis and combustion of Göynük oil shale, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **86** , 479-482.

Zajdlik R., L. Jelemensky, B. Remiarova, and J. Markos, 2001. Experimental and modelling investigations of single coal particle combustion, *Chemical Engineering Science*, **56**, 1355-1361.

Résumé

La combustion en milieu poreux est traitée par le biais de simulations numériques directes et détaillées, à la microéchelle, dans une extension du travail de Debenest (2003, 2005) qui porte principalement sur un enrichissement du modèle chimique. On considère plus particulièrement la combustion en lit fixe de particules solides, avec comme première application le brûlage de schistes bitumineux. Les processus de transport (convection, diffusion, conduction) et les réactions chimiques sont explicitement décrits à l'échelle des pores, ce qui permet d'exhiber leurs couplages et de révéler les phénomènes locaux qui déterminent les comportements globaux.

Les simulations sont conduites principalement dans deux configurations bidimensionnelles, milieu stratifié ou réseau de cylindres, en examinant les effets des réactions pyrolytiques (cracking du kérogène et calcination des carbonates), et avec un schéma d'oxydoréduction qui fait intervenir jusqu'à quatre réactions. Une typologie phénoménologique est établie, incluant notamment l'existence de deux régimes principaux, avec ou sans flamme dans les pores. Des plages de fonctionnement sont identifiées, suivant les paramètres opératoires. On peut en rationaliser les tendances à l'aide de considérations théoriques, et montrer qu'une description macroscopique peut nécessiter des formulations différentes, selon les situations.

Abstract

Combustion in porous media is addressed by means of direct, detailed numerical simulations, on the microscale, in an extension of the work of Debenest (2003) where the main improvements are related to the chemical model. More specifically, fixed bed combustion of solid particles is considered, with application to the burning of oil shales. The transport processes (convection, diffusion, conduction) and the chemical reactions are explicitely described on the pore scale, which allows to account for their local couplings and to identify the small-scale phenomena which control the global behaviors.

The simulations are conducted mainly in two two-dimensional configurations, a stratified medium and a network of cylinders. The effect of pyrolytic reactions (kerogen cracking and calcination of the carbonates) are examined, as well as the oxydative processes, with a chemical scheme involving four species and up to four reactions. A phenomenological typology is established, which features for instance two main regimes, with or without a flamme in the pore space. Ranges of functioning modes are identified, according to the operating parameters. Their trends can be rationalized by theoretical considerations, and it is shown that different situations may require different formulations in a macroscopic description.