

12/96  
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE MECANIQUE

## PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA COMBUSTION A VOLUME  
CONSTANT D'UN HYDROCARBURE  
AVEC L'AIR AVEC L'EFFET DE LA  
TEMPERATURE ET DE LA PRESSION  
SUR L'ETAT D'EQUILIBRE

Proposé par :  
B. BENKOUSSAS

Étudié par :  
S. IZABACHENE  
H. LADOU

Dirigé par :  
B. BENKOUSSAS

PROMTION: JUIN 1996

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE **الكلية الوطنية للتكنولوجيا** POLYTECHNIQUE

المكتبة - BIBLIOTHEQUE

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE MECANIQUE

## PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA COMBUSTION A VOLUME  
CONSTANT D'UN HYDROCARBURE  
AVEC L'AIR AVEC L'EFFET DE LA  
TEMPERATURE ET DE LA PRESSION  
SUR L'ETAT D'EQUILIBRE

Proposé par :  
B. BENKOUSSAS

Etudié par :  
S. IZABACHENE  
H. LADOUL

Dirigé par :  
B. BENKOUSSAS

PROMTION: JUIN 1996

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER



DÉDICACE

*Nous dédions ce travail à:*

*Nos parents*

*Pour tous les conseils et orientations que vous nous avez donné, pour ce que vous avez mis à notre disposition, pour votre compréhension et votre soutien moral. Que cet ouvrage soit témoin de notre grande reconnaissance, notre grand respect et notre estime.*

*Nos frères et soeurs,*

*Pour leurs aides, leurs encouragements. En témoignage d'un profond respect que nous leur portons.*

*Nos amis de la promotion 1996 que nous souhaitons qu'ils trouvent dans ce modeste travail amitié et reconnaissance.*



## REMERCIEMENTS

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promoteur M<sup>R</sup> BENKOUSSAS pour son aide permanente et ses judicieux conseils.*

*Nos remerciements s'adressent également au personnel de la Bibliothèque et spécialement à KRIMO, SALAH qui nous ont permis par leur collaboration de mener à bien ce travail.*

*Enfin, nous sommes reconnaissants à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce modeste travail.*



### Résumé :

Ce travail a pour objet l'étude et l'élaboration d'un programme informatique qui permettra de calculer la température d'équilibre, la pression d'équilibre et la composition des produits de la combustion à volume constant d'un hydrocarbure  $C_nH_m$  pour des conditions initiales données, ainsi que l'analyse des effets de la température d'équilibre, de la pression d'équilibre et de la richesse sur la température et les produits de la combustion.

### Abstract :

The object of this work is to outline a procedure which must be used for computing equilibrium temperature, pressure and composition of the products resulting from a constant volume combustion process of a hydrocarbon air mixture at prescribed initial conditions, and to study the effects of temperature, pressure and equivalent ratio on combustion products and adiabatic combustion temperature.

يهدف هذا البحث إلى دراسة وإعداد برنامج يسمح بحساب درجة حرارة وضغط نواتج احتراق الفحم الهيدروكربونية  $C_nH_m$  ، بالإضافة إلى دراسة تأثير الضغط ودرجة الحرارة والمكونات الابتدائية للمزيج على درجة الحرارة النهائية ومكونات نواتج الاحتراق

## TABLE DES MATIÈRES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
 المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
 Ecole Nationale Polytechnique

NOMENCLATURE .....	1
CHAPITRE I: INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE II: RAPPELS.....	7
II-1- RAPPEL DES GRANDEURS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE.....	8
II-2- ÉQUILIBRE CHIMIQUE - ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	12
II-2-1- Constante d'équilibre.....	12
II-2-2- Lois de déplacement d'équilibre.....	13
II-2-2-1- Principe de Le Châtelier.....	13
II-2-2-2- Influence de la température sur les constantes d'équilibre.....	14
II-2-2-3- Influence de la pression totale sur l'équilibre.....	15
II-2-2-4- Influence de la composition chimique sur l'équilibre.....	16
CHAPITRE III: ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COMBUSTION.....	17
III-1- LES COMBUSTIBLES.....	18
III-2- LA COMBUSTION.....	21
III-2-1- Généralités.....	21
III-2-2- Oxydation lente et combustion vive.....	22
III-3- CARACTÉRISTIQUES.....	23
III-3-1- Pouvoir comburivore - Pouvoir fumigène.....	23
III-3-2- Combustion stoechiométrique (ou neutre).....	23
III-3-3- Combustion complète avec excès d'air (ou oxydante).....	24
III-3-4- Combustion incomplète avec excès d'air.....	24
III-3-5- combustion incomplète en manque d'air.....	25
III-3-6- Combustion étagée.....	25
III-3-7- Auto-inflammation et propagation.....	26
III-4- TEMPÉRATURE DE FLAMME ADIABATIQUE.....	27
III-5- COMPOSITION ET TEMPÉRATURE DES GAZ.....	27
III-6- ASPECT CINÉTIQUE.....	30
III-6-1- Description des réactions en chaînes.....	30
III-6-2- Réaction de combustion des hydrocarbures.....	32
III-7- ÉTAPES DE L'ÉVOLUTION CHIMIQUE.....	37
III-8- CHILUMINESCENCE ET CHIMIONISATION.....	38
CHAPITRE IV: MISE EN ÉQUATION ET RÉOLUTION.....	40
IV-1- MISE EN ÉQUATION.....	41
IV-2- MÉTHODE DE RÉOLUTION.....	45
IV-3- STRUCTURE DU PROGRAMME.....	49
IV-4- ORGANIGRAMME.....	51
CHAPITRE V: RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION.....	53
V-1- EFFET DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES SUR LA TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE.....	54
V-1-1- Effet de la richesse.....	54
V-1-2- Effet de la pression d'équilibre.....	55
V-1-3- Effet de la température initiale.....	55

V-1-4- Effet de la concentration en azote dans le comburant.....	56
V-2- EFFET DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES SUR LA COMPOSITION DES PRODUITS DE LA COMBUSTION.....	57
V-2-1- Effet de la température d'équilibre.....	57
V-2-2- Effet de la pression d'équilibre.....	59
V-2-3- Effet de la richesse.....	60
CONCLUSION.....	80
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXE [A]	
ANNEXE [B]	

## NOMENCLATURE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

NOTATION ET SYMBOLES		
SYMBOLES	UNITÉ	DÉFINITION
$C_v$	kcal/kmol.k	Chaleur massique à volume constant.
$C_p$	kcal/kmol.k	Chaleur massique à pression constante.
$U_T$	kcal/kmol	Energie interne totale à la température T.
$U_i$	kcal	Energie interne total des réactifs.
$U_j$	kcal	Energie interne des produits.
$h^\circ_T$	kcal/kmol	Enthalpie totale à la température T.
$\Delta h^\circ_f$	kcal/kmol	Enthalpie molaire de formation à T=298.15K.
K		Constante d'équilibre.
$K_p(T)$		Constante d'équilibre de la réaction exprimée à partir des pressions partielles
$K_x(T,P)$		Constante d'équilibre de la réaction exprimée en fonction des fractions molaires.
$P_e$	atm	Pression d'équilibre.
$P_i$	atm	Pression totale des réactifs.
$P_j$	atm	Pression totale des produits.
$P_i$	atm	Pression partielle du $j^{eme}$ produit de combustion.
R	kcal/kmol.k	Constante des gaz parfaits.
T	°K	Température.
$T_e$	°K	Température d'équilibre.
$T_i$	°K	Température initiale .



SYMBOLES	UNITÉ	DÉFINITION
V	m <sup>3</sup>	Volume.
Q	kcal	Quantité de chaleur.
W	kcal	Travail
S	kcal/k.mol.k	Entropie.
F	kcal/k.mol	Energie libre.
G	kcal/k.mol	Enthalpie libre.
W, X, Y, Z		Nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote respectivement.
n <sub>i</sub>		Nombre d'atomes du i <sup>cmc</sup> réactifs.
n <sub>j</sub>		Nombre d'atomes du j <sup>cmc</sup> produit de la combustion.
x <sub>A</sub> , x <sub>B</sub> , x <sub>C</sub> , x <sub>D</sub>		Fractions molaires
α		Rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'oxygène.
β		Rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'hydrogène.
γ		Rapport du nombre d'atomes d'azote au nombre d'atomes d'oxygène.
φ		Richesse

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
 المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
 Ecole Nationale Polytechnique



*CHAPITRE I:*  
*INTRODUCTON*

**INTRODUCTION:**

Les besoins énergétiques du monde sont couverts à l'heure actuelle pour la part la plus importante par la combustion vive de charbon et de pétrole; la fraction provenant de l'exploitation de l'énergie potentielle hydraulique est bien inférieure tandis que celle obtenue dans les centrales nucléaires est moindre encore.

La conversion de l'énergie chimique dans la production des diverses formes d'énergie directement utilisable (énergie électrique, énergie mécanique, lumière, etc.) comporte à l'heure actuelle dans l'énorme majorité des cas, le passage par la production de chaleur assurée par la combustion vive du charbon ou de diverses fractions d'hydrocarbures extraits du pétrole brut.

La combustion va donc continuer à être impliquée très longtemps dans les techniques d'utilisation de l'énergie. Or ce secteur est dominé par un problème majeur. Le monde industriel a pris conscience de la nécessité d'économiser l'énergie, à cause de l'épuisement progressif des gisements de pétrole et des gaz les plus facilement exploitables qui impose de préserver ces réserves pour ménager un délai suffisant à la mise en place d'énergies de remplacement qui par ailleurs seront également des énergies chères, lourdes de problèmes sociaux et écologiques et de ce fait devront elles aussi être économisées.

La facilité d'ordre cinétique qu'offre la combustion a permis par une série de tâtonnements empiriques ou semi-empiriques de réaliser des machines dont les performances ont été jugées très acceptables tant que l'on ne s'est pas inquiété de la pollution ou d'économie d'énergie et qui, à la longue ne poser plus guère de problèmes de combustion. Sous la pression des événements la situation a bien changé. Dans un premier temps le souci de réduire les émissions de polluants a progressivement relancé l'intérêt des études sur un phénomènes dont il fallait arriver à maîtriser les manifestations beaucoup subtiles que la simple libération de chaleur. Puis plus récemment l'addition de la contrainte économie d'énergie a considérablement amplifié la difficulté. Ainsi les solutions de facilité envisagées ou utilisées pour réduire les émissions de polluants au prix d'une augmentation parfois

catastrophique de la consommation devront faire place à des procédés beaucoup plus élaborés, rendant compatible, économie d'énergie et réduction des polluants. La recherche de ces procédés implique nécessairement une connaissance plus fine des phénomènes en cause et notamment de la combustion.

Le potentiel chimique emmagasiné dans les combustibles naturels est converti en énergie thermique puis en énergie mécanique dans les installations traditionnelles (centrales thermiques, moteurs, turbines, etc) en faisant parcourir aux produits de combustion un cycle thermodynamique propre à chaque système de conversion, il est donc indispensable de pouvoir calculer pour chaque état du système après réaction chimique les grandeurs thermodynamiques qui lui correspondent. La connaissance des propriétés thermodynamiques des produits de combustion et la détermination de leur état immédiatement après la réaction chimique au terme d'évolutions données, revêtent une importance essentielle dans l'étude des machines thermiques et dans celle des appareils de chauffage puisque c'est en définitive par l'intermédiaire de ces produits que l'énergie chimique des réactifs est transformée en ses formes finales utiles: travail mécanique ou chaleur. Mais les recherches fondamentales visant à élucider le mécanisme de propagation des flammes requièrent également la connaissance de l'état, et d'une façon générale les propriétés des gaz brûlés, si l'on admet que les conditions des équilibres mécaniques, thermiques et chimiques sont réalisées, approximation légitime pour un grand nombre d'applications.

La puissance des ordinateurs modernes et la généralisation de leur emploi ont définitivement éliminé toutes les difficultés qui résultaient autrefois de la complexité de tels calculs.

Le présent travail consiste à étudier la combustion à volume constant d'un hydrocarbure ( $C_n H_m$ ) ainsi que la détermination des propriétés des gaz brûlés pour des conditions initiales données, en utilisant les lois de conservation de masse et de l'énergie ainsi que les lois de l'équilibre chimique. Le problème consiste donc à calculer:

- la composition chimique élémentaire en nombre de moles de chaque espèce. Les produits de combustion à considérer sont ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_{\text{graphite}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}$ ).
- la température et la pression d'équilibre.

Un programme informatique sera établi, ainsi que l'interprétation des résultats sur la base de :

- l'effet de la température initiale
- l'effet de la pression initiale
- l'effet de la composition initiale (richesse)

sur la température d'équilibre et la composition des produits de la combustion.



*CHAPITRE II :*  
*RAPPELS*

L'objet de ce chapitre est de donner un rappel des différentes grandeurs intervenant dans la description de la thermodynamique chimique.

## II-1- Rappel des grandeurs fondamentales de la thermodynamique:

### II-1-1- Énergie interne:

Lorsqu'il existe plusieurs modes de transformations pour faire passer un système d'un état (1) à un état (2) distinct, la somme  $W+Q$  est indépendante du mode de transformation et ne dépend que de l'état initial et l'état final.  $W+Q$  représente la variation d'une fonction des variables d'état du système. Cette fonction est précisément l'énergie interne. Cette fonction d'état appelée énergie interne ( $U$ ) peut s'exprimer sous forme différentielle:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{II.1})$$

Pour une transformation finie, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  s'écrit:

- si l'état 1  $\neq$  2: 
$$\Delta U = \int_1^2 dU$$
- si 1 confondu avec 2: 
$$\Delta U = \oint dU = 0$$

### II-1-1- Cas particuliers:

#### a- Transformation à volume constant:

Les états 1 et 2 correspondent au même volume et à la transformation entre 1 et 2 a lieu à volume constant. dans ce cas il n'y a pas d'échange de travail avec le milieu extérieur.

$$W = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

$$\Delta U = Q_v \quad (\text{II-2})$$

Pour une transformation effective à volume constant, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est égale à la variation d'énergie interne et par conséquent ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Notons que ce type de réaction peut se produire dans les conditions suivantes:

- bombe calorimétrique.
- réaction entre solides ou liquides sans dégagement gazeux.
- réaction entre des gaz, le nombre de molécules restant constant.

### b- Transformation à pression constante-Fonction Enthalpie:

Les états 1 et 2 correspondent cette fois-ci à la même pression et la transformation entre 1 et 2 a lieu à pression constante.

la variation d'énergie interne du système s'écrit

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p$$

On sait que:

$$W = -P (V_2 - V_1)$$

Soit:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

La fonction  $U + PV$  symbolisée par  $H$  est la fonction enthalpie. L'enthalpie est une fonction d'état car  $U$  et  $PV$  étant des fonctions d'état. L'enthalpie a la dimension d'une énergie.  $U_2 + PV_2$  et  $U_1 + PV_1$  représentent donc les valeurs que prend cette fonction respectivement pour les états 2 et 1 du système. On écrit alors:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\text{II-3})$$

### II-1-2- Entropie:

L'inégalité de Clausius se lit comme suit:

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0 \quad (\text{II.4})$$

L'inégalité, qui suit, entre deux états 1 et 2:

$$\int_1^2 \left( \frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{re}} \leq 0 \text{ ne dépend pas du chemin suivi; c'est la variation d'une fonction d'état:}$$

L'entropie.



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_r \quad (\text{II.5})$$

Conséquences:

- L'entropie d'un système fermé adiabatique ne peut qu'augmenter.
- la fonction entropie ne se conserve pas (sauf en cas de réversibilité).
- Les systèmes peuvent atteindre un état d'équilibre lorsque l'entropie est maximale.
- plus l'irréversibilité d'un système est grande, plus la variation d'entropie est importante.

### II-1-3- Energie libre et enthalpie libre:

L'énergie libre ou fonction d'Helmholtz est définie comme suit:

$$F = U - TS \quad (\text{II.6})$$

L'enthalpie libre ou fonction de Gibbs est définie comme suit:

$$G = F + PV = H - TS \quad (\text{II.7})$$

L'enthalpie libre G est une fonction d'état comme la fonction d'Helmholtz. Ce sont des grandeurs extensives.

### II-1-4- Loi des gaz parfaits:

Pour les gaz parfaits, l'équation d'état est:

$$PV = nRT \quad (\text{II.8})$$

- P: pression (Pa).
- V volume ( $\text{m}^3$ ).
- n: nombre de moles de gaz (mol).
- R: constante des gaz parfaits =  $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- T: température ( $^{\circ}\text{K}$ ).

On sait que pour un gaz parfait, l'énergie interne et l'enthalpie ne sont fonctions que de la température.

$$dU = nC_v dT \quad (\text{II.9})$$

$$dH = nC_p dT \quad (\text{II.10})$$

**II-1-5- État standard**

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'une atmosphère et à la température de 298,16 K.

Une réaction chimique se déroule dans les conditions standards lorsqu'elle est conduite de façon telle que les réactifs et les produits soient pris ou obtenus à l'état standard.

**II-1-6- Enthalpie de formation - Loi de Hess:**

Par définition on appelle enthalpie standard de formation d'un corps pur dans un état physique donné, la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de formation, dans les conditions standards, d'une mole de ce corps pur à partir des corps simples pris également dans les conditions standards. elle est symbolisée par  $\Delta H^\circ_f$ . Elle est nulle pour un corps simple.

Ainsi:  $\Delta H^\circ_f(\text{N}_2) = 0$   $\Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 0$

La loi de Hess nous permet de déterminer la variation d'enthalpie d'une réaction chimique. Elle s'exprime à l'aide de la relation:

$$\Delta H^\circ_{T_0} = \sum \Delta H^\circ_f(\text{Produits}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{réactifs}) \quad (\text{II.11})$$

Avec:

- $T_0 = 298.16 \text{ K}$ .
- $H^\circ_{T_0}$  désigne la variation d'enthalpie de la réaction.
- $\Delta H^\circ_f(\text{Produits})$  désigne la somme algébrique des enthalpies de formation des produits.
- $\Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$  la somme algébrique des enthalpies de formation des réactifs.

**II-1-7- Fraction molaire:**

Considérons un mélange de gaz parfaits formé par  $n_1$  moles de gaz  $g_1$ ,  $n_2$  moles de gaz  $g_2, \dots, n_i$  moles de gaz  $g_i$ .

Le nombre total de moles du mélange est:

$$n = \sum n_i$$

On appelle fraction molaire du gaz  $g_i$  dans le mélange le rapport:

- $\Delta G^\circ_T$  : enthalpie libre à la température T.
- R : constante des gaz parfaits.

Si on tient compte des fractions molaires on peut exprimer les pressions partielles en fonction des fractions molaires (II-13).

On établira alors la relation:

$$K_P = \frac{(x_C)^{\lambda_C} (x_D)^{\lambda_D}}{(x_A)^{\lambda_A} (x_B)^{\lambda_B}} \cdot P^{\Delta n} \quad (\text{II-17})$$

Si on désigne par  $K_x$  le rapport:

$$\frac{(x_C)^{\lambda_C} (x_D)^{\lambda_D}}{(x_A)^{\lambda_A} (x_B)^{\lambda_B}}$$

Ce rapport est une constante à température et une pression données. On écrit alors:

$$K_{x(T,P)} = \frac{(x_C)^{\lambda_C} (x_D)^{\lambda_D}}{(x_A)^{\lambda_A} (x_B)^{\lambda_B}} = K_P \cdot P^{-\Delta n} \quad (\text{II-18})$$

## II-2-2- Lois de déplacement d'équilibre:

### II-2-2-1- Principe de Le Châtelier:

Les facteurs pouvant influencer l'équilibre sont la température, la pression et la composition chimique. Selon le principe de Le Châtelier[1], une modification quelconque d'un des facteurs de l'équilibre produit une variation de l'état d'équilibre dans un sens qui entraîne une variation en sens contraire du facteur modifié.

**II-2-2-2- Influence de la température sur les constantes d'équilibre:**

A partir de la relation  $\ln K_p = -\Delta G_T / RT$ , nous pouvons déduire l'influence de la température sur la constante d'équilibre.

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = -\frac{d\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right)}{dT} = \frac{\Delta G_T^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d\Delta G_T^\circ}{dT}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

comme:

on obtient l'équation de Van T Hoff :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (\text{II.19})$$

La loi représentée par l'équation de Van T Hoff peut s'interpréter comme suit:

\* Si  $\Delta H > 0$  (réaction endothermique): La constante d'équilibre  $K_p$  croit avec la température, cela provoque le déplacement de l'équilibre vers la droite ( $\rightarrow$ ). Plus  $K_p$  est grande plus il y a des produits formés au détriment des réactifs.

\* Si  $\Delta H < 0$  (réaction exothermique): La constante d'équilibre  $K_p$  diminue si la température augmente, cela provoque un déplacement de l'équilibre vers la gauche ( $\leftarrow$ ). Plus  $K_p$  est petite moins il y a de produits formés au détriment des réactifs.

Dans les deux cas envisagés plus haut,  $K_p$  varie, ce qui signifie que les pressions partielles des composés présents à l'équilibre varient. La loi qualitative de déplacement de l'équilibre qui s'en déduit a été donnée par Le Chatelier:

*“ Une élévation de la température, en fournissant de la chaleur, provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique ”.*

“ Une diminution de la température provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique ”.

### II-2-2-3- Influence de la pression totale sur l'équilibre:

Pour voir l'influence de la pression totale sur le déplacement de l'équilibre considérons la relation (II-18):

$$K_{x(T,P)} = \frac{(x_C)^{\lambda_C} (x_D)^{\lambda_D}}{(x_A)^{\lambda_A} (x_B)^{\lambda_B}} = K_P \cdot P^{-\Delta n}$$

À température constante on peut écrire:

$$\frac{\delta \text{Log} K_x}{dP} = \frac{-\Delta n}{P}$$

- Si  $\Delta n < 0 \Rightarrow \frac{\delta \text{Log} K_x}{dP} > 0$

$K_x$  est une fonction croissante de la pression c'est-à-dire que si P augmente le rapport:

$$\frac{(x_C)^{\lambda_C} (x_D)^{\lambda_D}}{(x_A)^{\lambda_A} (x_B)^{\lambda_B}}$$

augmente. L'équilibre sera déplacé vers la droite ( $\rightarrow$ ). Le système a réagi de façon à modérer la perturbation dans le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles.

- Si  $\Delta n > 0 \Rightarrow \frac{\delta \text{Log} K_x}{dP} < 0$ .

$K_x$  est une fonction décroissante de la pression. c'est la réaction inverse de la précédente qui se produit.

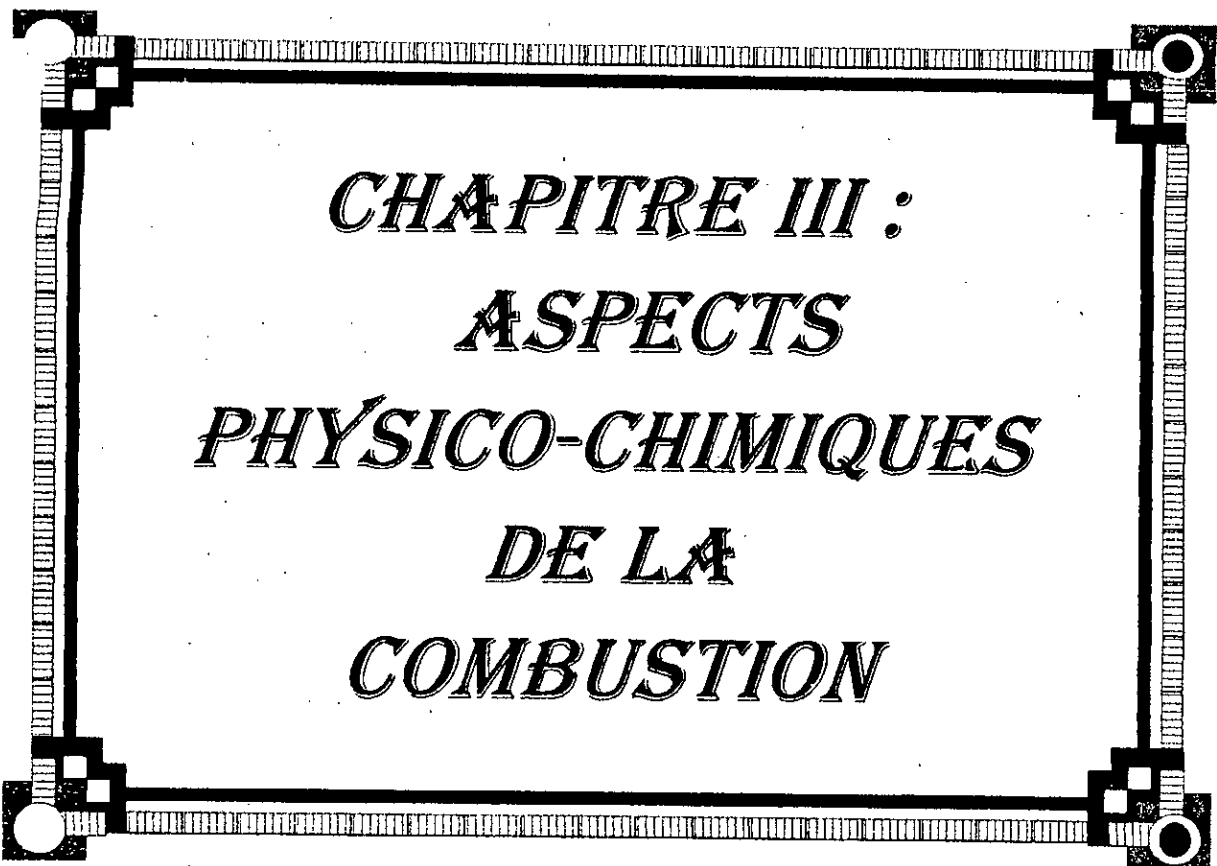
- Si  $\Delta n = 0$  la pression totale n'influe pas sur le déplacement de l'équilibre.

**II-2-2-4- Influence de la composition chimique sur l'équilibre:**

Soit un système se trouvant dans un état d'équilibre à une température donnée.

\* Pour provoquer un déplacement de cet équilibre vers la droite c'est-à-dire une formation supplémentaire de produits au dépend des réactifs, on augmente la concentration d'un ou de plusieurs réactifs ou on diminue la concentration d'un ou plusieurs produits.

\* En augmentant la concentration d'un ou plusieurs produits ou en diminuant la concentration d'un ou plusieurs réactifs on provoque au contraire, un déplacement de l'équilibre vers la gauche c'est-à-dire une formation supplémentaire de réactifs au dépend des produit



*CHAPITRE III :*  
*ASPECTS*  
*PHYSICO-CHIMIQUES*  
*DE LA*  
*COMBUSTION*

Avant d'aborder l'étude des aspects généraux de la combustion, il a paru opportun d'indiquer brièvement les différentes familles d'hydrocarbures et quelques rappels relatifs aux propriétés physiques et chimiques de ces produits.

### III-1- LES COMBUSTIBLES:

La plupart des combustibles d'hydrocarbures liquides ou gazeux sont un mélange de plusieurs hydrocarbures différents.

Par exemple, l'essence est avant tout un mélange d'environ quarante hydrocarbures, auxquels s'ajoutent des traces de nombreux autres. Lorsque l'on s'intéresse à la combustion des combustibles liquides, on préfère généralement en exprimer la composition en fonction d'un seul hydrocarbure, même s'il s'agit d'un mélange. La composition d'un combustible d'hydrocarbures peut aussi être exprimée en fonction des pourcentages de carbone et d'hydrogène.

Les deux principales sources de combustibles d'hydrocarbures gazeux sont les puits de gaz naturel et certains procédés chimiques de fabrication.

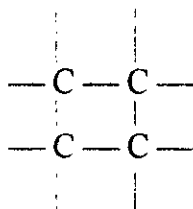
#### III-1-1- Classification générale des hydrocarbures:

Les hydrocarbures sont répartis en un certain nombre de classes suivant la nature et le type des enchaînements carbonés qui les constituent. Des structures chimiques dissemblables entraînent bien entendu des propriétés physiques et chimiques différentes.

D'une façon générale, on désigne sous le nom d'hydrocarbures saturés, ceux qui ne comportent que des liaisons simples. Ils se divisent en :

- Alcanes, si les chaînes sont ouvertes:  $\left( \begin{array}{c} | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \quad | \end{array} \right)$

- Cyclanes, si les chaînes se ferment sur elles-mêmes pour former des cycles ( $C_nH_{2n}$ ).





Les hydrocarbures insaturés possèdent dans leur molécule, une ou plusieurs doubles ou triples liaisons. Par analogie avec les définitions précédentes, les composés présentant une double liaison sont appelés:

- Alcènes (chaînes ouvertes).
- Cyclènes (chaînes fermées ou cycles).

De même les hydrocarbures à triple liaison se divisent théoriquement en :

- Alcynes.
- Cyclynes.

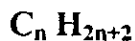
### III-1-2- Description des différentes familles d'hydrocarbures:

On se limitera à l'étude des formes les plus simples comme : Alcanes, Alcènes, Alcynes.

#### III-1-2-1- Hydrocarbures saturés:

##### III-1-2-1-1- Alcanes:

Ces composés, encore appelés paraffines, ou hydrocarbures paraffiniques ont pour formule générale:



##### a- Nomenclature

Les quatre premiers termes de la série des alcanes ont conservé leur ancien nom: méthane, éthane, propane, butane. Pour désigner les autres hydrocarbures à chaîne droite de cette famille, on utilise le préfixe grec qui représente le nombre d'atomes de la molécule, suivi de la terminaison " ane".

##### Exemple:

n- octane	$C_8 H_{18}$
n-undécane	$C_{11} H_{24}$
n- eicosane	$C_{20} H_{42}$

**b- Propriétés physiques:**

A température et pression normales (25°C, 1bar) les alcanes à chaîne droite sont gazeux de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, liquides de C<sub>5</sub> à C<sub>17</sub>, et solides à partir de C<sub>18</sub>; Les alcanes sont insolubles dans l'eau.

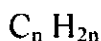
**c- Propriétés chimiques:**

Les alcanes sont caractérisés par une faible réactivité chimique à température ambiante. Ils ne peuvent être transformés que par action de chaleur ou de réactifs puissants: halogènes, oxygène, acides sulfurique et nitriques.

**III-1-2-2- Hydrocarbures insaturés:****III-1-2-2-1- Alcènes:**

Les hydrocarbures dont la forme ne présente qu'une seule double liaison sont appelés oléfines.

leur formule générale est:

**a- nomenclature:**

On utilise les règles déjà décrites pour les alcanes, en remplaçant la terminaison "ane" par "ène".

**b- propriétés physiques:**

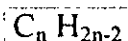
Les alcènes sont gazeux à température et pression normales jusqu'à C<sub>4</sub>, Liquides de C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub> et solides au-delà de C<sub>12</sub>; Les alcènes sont insolubles dans l'eau.

**c- propriétés chimiques:**

Les alcènes présentent une grande réactivité chimique due à la présence d'une double liaison. Celle-ci est facilement transformable en liaison simple et les atomes de carbone correspondants peuvent fixer par leur valence rendue libre différents groupements fournis par les réactifs.

### III-1-2-2-2- Alcynes:

Ces composés, encore appelés hydrocarbures acétyléniques sont caractérisés par la présence d'une triple liaison. Leur formule générale est:



#### a- Nomenclature:

Ces hydrocarbures sont désignés par la terminaison " yle ". Le premier terme de la série est toujours appelé par son nom ancien: acétylène (  $CH \equiv CH$  ).

#### b- Propriétés physiques et chimiques:

Les propriétés physiques des alcynes sont très voisines de celles des alcènes. Toutefois les points d'ébullition sont légèrement supérieurs et la solubilité dans l'eau plus grande.

Les alcynes peuvent donner lieu à un grand nombre de réactions chimiques; Ces hydrocarbures ne se trouvent pas dans les carburants usuels.

## III-2- LA COMBUSTION:

### III-2-1-Generalités:

La combustion appartient au groupe des processus d'oxydation constitués par les réactions chimiques naturelles. Lorsque le processus d'oxydation est suffisamment rapide pour que le dégagement de chaleur ne puisse pas être totalement évacué vers l'extérieur des parois du système, la température au sein de la réaction s'élève dans des proportions importantes et ce processus porte le nom de combustion. La combustion ne peut pas être une réaction d'oxydation isothermique.

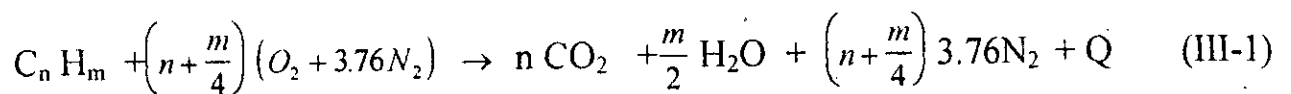
La procédure de combustion et son évolution ultérieure nécessite la présence simultanée de carburant et de comburant porteur d'oxygène de l'air, libre ou apporté par un composant. Elle ne peut se poursuivre que s'il existe un niveau élevé de température au sein du mélange en réaction. Comburant et carburant peuvent être dilués par un composant neutre ou par un produit de combustion antérieur qui n'intervient pas dans la combustion.

Le comburant peut être à une température supérieure à la température ambiante soit parce que l'on en dispose chaud, soit parce qu'on réchauffe volontairement; non seulement la chaleur sensible du comburant est récupérée dans les échanges, mais les conditions de combustion sont améliorées. L'air (comburant) chaud à 300°C est indispensable avec les combustibles liquides très lourds (goudron) et avec les combustibles gazeux pauvres (gaz de hauts fourneaux) pour obtenir une combustion complète et stable. L'oxygène est utilisé comme comburant si l'on souhaite obtenir des températures très élevées.

L'air appauvri en oxygène ou les fumées fortement diluées dans l'air sont également choisis comme comburant, par exemple dans les cycles mixtes où les gaz d'échappements de turbines à gaz sont utilisés comme comburant pour valoriser leur oxygène résiduaire et récupérer la chaleur sensible.

Pour faciliter la combustion, le combustible peut également être réchauffé, c'est le cas du gaz de hauts fourneaux par exemple.

L'évolution de combustion fait intervenir l'oxydation des composants de combustible; elle peut donc être représentée par une équation chimique. D'une façon générale, pour un hydrocarbure  $C_nH_m$  :



Où  $Q$ , la quantité de chaleur libérée par mole de combustible brûlé, est appelée chaleur de combustion; elle est égale à la différence entre la somme des chaleurs de formation des réactifs et celles des produits. La valeur de  $Q$  dépend donc à la fois de la nature du combustible et du comburant.

### III-2-2- Oxydation lente et combustion vive:

Un mélange d'air et de carburant peut entrer en réaction soit par oxydation lente, soit par combustion vive.

Pour l'oxydation lente, il suffit d'une faible élévation de température pour observer la formation progressive de produits intermédiaire d'oxydation (aldéhydes, oxyde de carbone, etc.) qui se transforment ensuite, plus ou moins totalement, en  $CO_2$

et  $H_2O$ . La vitesse de transformation reste à tout moment limitée et, après être passée par un maximum, diminue en relation avec l'épuisement des réactifs. Ce processus d'oxydation lente se rencontre assez fréquemment en chimie industrielle.

La combustion vive, utilisée elle dans toutes les applications énergétiques, se distingue très nettement de l'oxydation lente par la présence, dans la zone de réaction, de certaines espèces chimiques transitoires (atomes, radicaux libres) en concentration hors équilibre. Ces espèces émettent de la lumière selon le processus de chimiluminescence et sont responsables, par conséquent, de l'apparition de la flamme. La vitesse réactionnelle est très élevée et peu maîtrisable par une action extérieure; la transformation se poursuit jusqu'à son terme sans que l'on puisse isoler les espèces actives ou arrêter la réaction à un stade intermédiaire.

### III-3- CARACTERISTIQUES:

#### III-3-1- La combustion est caractérisée par

- Le pouvoir comburivore: c'est la quantité d'air nécessaire pour la combustion stoechiométrique de la quantité unitaire de combustible, c'est-à-dire la combustion neutre, sans excès d'air et sans imbrûlés;

- Le pouvoir fumigène: qui représente la quantité de fumées sèches correspondant à la combustion stoechiométrique de la quantité unitaire de combustible.

#### III-3-2- Combustion stoechiométrique ( ou neutre )

Il s'agit d'une combustion complète opérant sans excès ni défaut de comburant, c'est-à-dire en milieu stoechiométrique à la richesse ( $\varphi = 1$ ).

Elle est dite "neutre", car les produits de combustion ne renferment ni oxydant à l'état libre, ni composés autres que ceux résultant d'une oxydation totale, ils sont donc chimiquement inactifs.

Elle est dite " théorique", car il est bien connu qu'une combustion complète obtenue à partir d'un mélange stoechiométrique constitue un cas idéal.

Les fumées correspondant à la combustion stoechiométrique sont composées de  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $N_2$ , les autres gaz n'apparaissent que sous forme de traces. La

composition peut être déterminée à partir de l'analyse complète du gaz et des équations de combustion de chacun des constituants et en tenant compte des gaz inertes ( $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ ) et de l'oxygène entrant dans la constitution de combustible qui intervient négativement.

### III-3-3- Combustion complète avec excès d'air ( ou oxydante ) :

Elle est dite "oxydante" du fait qu'elle se déroule en présence d'un excès de comburant, c'est-à-dire à la richesse  $\phi < 1$ .

La combustion vive implique un contact intime entre les molécules de combustible et de comburant, on conçoit ainsi que la probabilité de rencontre efficace, menant finalement à l'oxydation complète, sera d'autant plus grande qu'on mettra d'avantage de molécules d'oxydant en présence d'une molécule de réducteur (combustible). C'est pour cette raison que dans la plupart des applications industrielles, en particulier dans les chaudières, la combustion est réalisée en présence d'un excès d'air.

On trouve dans les gaz de combustion, en plus des composants cités pour la combustion stoechiométrique, l'oxygène excédentaire qui s'exprime en excès d'air. L'excès d'air adopté avec les combustibles liquides et gazeux est sensiblement le même et il est plus faible que celui nécessaire aux combustibles solides à titre indicatif on peut retenir :

- 15% d'excès d'air pour les unités de petite puissance ( < 25000 th/h, soit 29 MW)
- 5 à 10% d'excès d'air pour les unités industrielles de grande puissance ( jusqu'à 250 000 th/h, soit 290 MW)
- 2 à 3% d'excès d'air pour certaines installations de centrales thermiques (actuellement jusqu'à 1500000 th/h, soit 1740 MW ).

### III-3-4- Combustion incomplète avec excès d'air:

Il arrive que, malgré l'excès d'air, des éléments combustibles ne réagissent pas complètement avec l'oxygène avant d'être évacués du foyer. Ces éléments gazeux se retrouvent dans les gaz de combustion sous la forme de  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ ; les autres gaz se

rencontrent rarement du fait qu'ils sont décomposés et ramenés aux deux formes précédentes. La combustion incomplète engendre également des imbrûlés solides, qui sont constitués par du carbone dont une partie est entraînée par les fumées. C'est ce type de combustion que l'on rencontre habituellement dans l'industrie avec excès d'air réduit le plus possible pour améliorer le rendement mais choisi à la limite de l'apparition des imbrûlés gazeux et solides.

### III-3-5- Combustion incomplète en manque d'air (ou combustion réductrice):

C'est une combustion dans laquelle la quantité de comburant mise en jeu est inférieure à la quantité stoechiométrique, c'est-à-dire que la richesse  $\varphi$  du milieu réactionnel est supérieure à l'unité ( $\varphi > 1$ ).

Les fumées comportent d'autant plus de CO et de H<sub>2</sub> que le manque d'oxygène est important et il se forme également des imbrûlés solides. Tandis que la combustion oxydante domine le domaine de "production de chaleur" du fait que l'oxydation totale du combustible conduit à la libération maximale d'énergie, la combustion réductrice occupe une place de choix dans le domaine de "valorisation chimique des combustibles". Elle est également utilisée lorsqu'on recherche une atmosphère réductrice par exemple dans les fours de sidérurgie, dans les autres cas, il s'agit d'un dérèglement de la combustion. Il faut noter qu'on peut trouver dans les fumées une petite quantité d'oxygène qui n'a pas réagi malgré sa pénurie durant la combustion.

### III-3-6- La combustion étagée:

Cette technique est utilisée pour lutter contre la pollution atmosphérique par les oxydes d'azotes (les oxydes d'azotes se présentent en quantité très faible et négligeable dans la composition volumique des fumées, mais importante en regard de la pollution). La combustion étagée consiste à opérer les réactions en deux temps. Dans un premier temps, l'air comburant admis en quantité insuffisante conduit à une combustion incomplète et réductrice à basse température; dans un second temps, le complément d'air et l'excès d'air sont admis pour terminer la combustion. L'atmosphère réductrice et la température réduite qui résultent de la première phase sont des conditions qui

limitent la combinaison de l'oxygène avec l'azote de l'air et du combustible.

### III-3-7- Auto-inflammation et propagation:

la combustion comprend deux phénomènes essentiels qui sont :

- L'auto-inflammation
- La propagation

#### III-3-7-a- L'auto-inflammation:

En fonction des caractéristiques du milieu réactionnel (  $P$ ,  $T$ , composition des réactifs (  $c$  ) ), la combustion peut se dérouler suivant des modalités fort différentes. Si l'un des trois paramètres  $P$ ,  $T$  ou  $C$  a une valeur inférieure à une certaine valeur dite " critique" , le milieu réactionnel est le siège d'un processus d'oxydation lente, et on ne peut avoir l'emballement de la réaction. Par contre si ces trois paramètres atteignent ou dépasse un certain seuil critique on a une auto-inflammation. L'oxydation lente, exothermique, s'est auto-accélérée jusqu'à l'emballement. Ce processus d'auto-inflammation peut intéresser la totalité de la charge à brûler ou se produire au contraire dans une zone localisée où les conditions de température, de pression et de concentration sont ( ou ont été rendues artificiellement ) plus favorables. Il s'agit, dans ce dernier cas, d'un allumage. Celui-ci implique le plus souvent un apport d'énergie extérieure sous forme d'allumette, d'étincelle électrique ou de corps incandescent. L'auto-inflammation se déclenche après une période d'induction appelée délai d'auto-inflammation; elle nécessite que soient réalisées initialement des conditions minimales de température et de pression ( $T,P$ ) et intéresse la totalité du système en même temps.

#### III-3-7-b- Propagation:

L'auto-inflammation ayant été déclenchée, il peut y avoir ou non propagation de la réaction de combustion dans le reste du mélange.

A partir du point d'allumage et si la composition initiale du système le permet (on dit alors que le mélange est inflammable), la combustion peut se propager de proche en proche. C'est le processus de propagation. Le front de la flamme de très faible épaisseur, de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre, sépare à chaque instant le



système en deux régions contenant respectivement les réactifs (ou gaz frais) et les produits de combustion (ou gaz brûlés).

La propagation du front de flamme n'implique pas la réalisation de conditions particulières de température et de pression initiales mais exige, en revanche, que le mélange air - carburant respecte un domaine de composition bien défini, compris entre deux limites " haute " et " basse " dites limites d'inflammabilité ( $L_i < \phi < L_s$ ).

#### III-4- TEMPERATURE DE FLAMME ADIABATIQUE:

Considérons une évolution de combustion donnée qui se produit adiabatiquement, sans travail et sans changement d'énergies cinétique et potentielle. Pour une telle évolution, on appelle la température des produits, température de flamme adiabatique.

Etant donné l'absence de travail et de changement d'énergies cinétique et potentielle, il s'agit de la température maximale qui peut être atteinte pour les réactifs donnés, car toute perte de chaleur par les substances réagissantes et toute combustion incomplète auraient tendance à abaisser la température des produits.

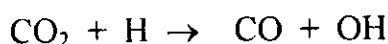
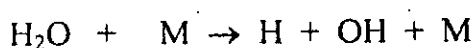
Pour un combustible donné et pour une pression et une température données des réactifs, la température de flamme adiabatique maximale qui peut être atteinte est celle d'un mélange stoechiométrique.

La température de flamme adiabatique peut être contrôlée par la quantité d'air en excès utilisée. Cela est important, par exemple, dans les turbines à gaz où la température maximale admissible est déterminée par des considérations métallurgiques à propos de la turbine; un contrôle sévère de la température des produits y est donc essentiel [2].

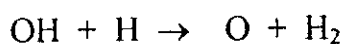
#### III-5- COMPOSITION ET TEMPERATURE DES GAZ:

Après la combustion complète du carburant, le carbone se trouve normalement sous forme d'anhydride carbonique ( $\text{CO}_2$ ) et d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sous forme d'eau. En réalité la composition du mélange finale est toujours plus complexe. En mélange riche, par exemple, le système réactionnel ne contient pas suffisamment d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) pour

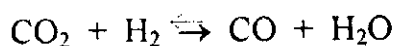
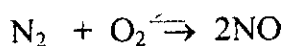
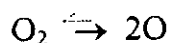
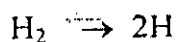
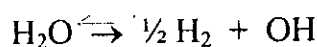
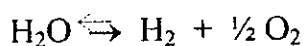
permettre une oxydation totale. Il se forme alors en plus des espèces citées précédemment, de l'oxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H<sub>2</sub>). Par ailleurs les produits obtenus peuvent subir un grand nombre de réactions ultérieures (dissociation, combinaisons) dont le degré d'avancement varie avec la pression et la température. C'est ainsi que lorsque la température finale est inférieure à une température comprise entre 1700 et 1800K, les dissociations sont négligeables et la combustion parfaite est assimilable à une combustion complète. Par contre à température plus élevée les molécules de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O peuvent se briser dans des collisions avec d'autres particules du mélange ainsi:



de même, en fin de réaction certaines réactions de rupture produisent néanmoins des radicaux



Il faut en effet tenir compte des équilibres relatifs aux dissociations endothermiques qui deviennent importants à une mesure que le niveau thermique s'élève. Pour les combustibles les plus usuels, les équilibres principaux à considérer sont les suivants:



Les réactions précédentes se caractérisent par des constantes d'équilibre qui dépendent elles même de la température et de la pression. Les constantes sont fournies

dans des tables thermodynamiques, ce qui permet de calculer la composition finale du mélange à pression et à température données, si l'on suppose l'équilibre thermodynamique atteint. La composition du mélange tend donc au bout d'un certain temps vers un état d'équilibre où les vitesses des réactions directes et inverses s'équilibrent deux à deux.

Dans les applications pratiques, on utilise l'énergie thermique des gaz en fin de combustion (transfert par échangeur ou détente dans une turbine). Le refroidissement entraîne un déplacement de l'équilibre vers  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . S'il est trop rapide, il y a figeage ou trempe dans des conditions de composition correspondant à une haute température, ce qui explique l'existence à basse température de  $\text{CO}$  ou  $\text{NO}$ .

En dehors de la trempe, la combustion préalable peut ne pas être parfaite (par exemple, à la suite d'une hétérogénéité du mélange). Il est alors possible de trouver dans les gaz refroidis  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CO}$  en proportions très supérieures à celle de l'équilibre.

Enfin, les oxydes d'azote sont un cas particulier, en raison de très faibles vitesses de production de  $\text{NO}$  qui conduisent à des délais importants pour les réactions de production atteignent l'équilibre dans la flamme:



Mais, comme au refroidissement, la destruction de  $\text{NO}$  est très faible (car il existe peu de  $\text{N}$ ), il y a trempe et on trouve du  $\text{NO}$  dans les gaz brûlés.

Quant à la température des gaz de combustion, l'estimation de celle-ci n'est possible que si l'on suppose la composition idéale d'équilibre exactement atteinte. Ce calcul est très complexe, il résulte du bilan entre les calories dégagées par la réaction, d'une part, et celles absorbées, d'autre part, aussi bien par l'échauffement des produits de réaction, y inclus les radicaux et les atomes, que par le processus endothermique de formation de ces derniers. Les chaleurs spécifiques utilisées sont des valeurs moyennes valables pour l'intervalle de température considéré. Le système d'équation à résoudre

pour ce calcul comprend donc les relations d'équilibre, les relations de la stoechiométrie ainsi que l'équation exprimant la conservation de l'énergie; ce système étant en général insoluble sans faire appel à une méthode longue et fastidieuse d'approximations successives. L'utilisation des machines à calculer électronique a beaucoup contribué à rendre ces déterminations plus faciles grâce à l'emploi de graphiques et d'abaques spécialement établis à cet effet.

### III-6- ASPECT CINETIQUE:

La transformation des réactifs en produits de combustion s'effectue par des étapes élémentaires faisant intervenir des espèces réactives appelées radicaux libres. Ces étapes se succèdent à très grande vitesse selon des réactions en chaînes qui aboutissent à l'inflammation.

#### III-6-1- Description des réactions en chaînes:

Rappelons tout d'abord qu'un radical libre est une partie de molécule possédant un électron de valence solitaire que nous symbolisons par un point (•).

Toute étape élémentaire faisant intervenir des radicaux libres respecte la règle dite de parité. Celle-ci stipule que la différence entre le nombre de radicaux formés et disparus est soit nulle, soit paire. Il faut distinguer quatre types de réactions: L'initiation, la propagation, la ramification et la rupture.

##### III-6-1-1-Initiation:

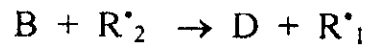
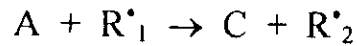
Elle fournit les premiers radicaux libres  $R^{\bullet}$ , le plus souvent par décomposition thermique d'un hydrocarbure RH



Il suffit d'un très petit nombre de réactions de ce type pour initier le processus de combustion.

**III-6-1-2- Propagation:**

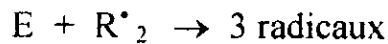
Si l'on désigne par A et B les réactifs, carburant et oxygène, par C et D les produits de combustion et par  $R_1^*$  et  $R_2^*$  deux radicaux libres, la propagation de la chaîne s'écrit:



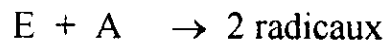
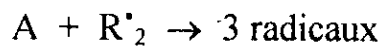
Ainsi le radical propagateur  $R_1^*$  se trouve régénéré à chaque maillon de chaîne et la réaction peut théoriquement se poursuivre jusqu'à épuisement des réactifs. Le radical  $OH^*$  exerce très fréquemment un rôle de propagateur de chaîne.

**III-6-1-3- Ramification:**

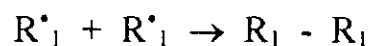
Cette étape essentielle contribue à accroître le nombre de radicaux libres dans le système. Elle peut résulter de la collision entre un des réactifs initiaux et un radical, ou bien faire intervenir un produit intermédiaire (E) formé dans une chaîne de propagation. Les schémas correspondants définissent alors une ramification directe:



ou une ramification indirecte:

**III-6-1-4- Rupture:**

Une chaîne peut être terminée ou rompue par la disparition d'un radical propagateur  $R_1^*$ , transformé en espèce chimique stable. Cela peut se réaliser soit en phase homogène:



Soit au contact de la paroi, plus précisément des atomes métalliques  $M^*$  qui la constituent:



**III-6-2- Réaction de combustion des hydrocarbures:**

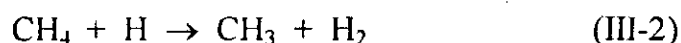
Les hydrocarbures, et la plupart des combustibles, brûlent également suivant des mécanismes complexes de chaînes ramifiées. Les réactions font intervenir, outre les radicaux O, H, OH, des espèces intermédiaires (formaldéhyde HCHO, par exemple) et des radicaux carbonés tels que CH<sub>3</sub>, CH, CHO.

Le cas le plus simple, celui du méthane CH<sub>4</sub>, peut cependant déjà se révéler d'une très grande complexité. Le schéma direct d'oxydation de CH<sub>4</sub> en CO, par l'intermédiaire de CH<sub>3</sub>, HCHO et CHO est relativement simple (figure 1). On peut le représenter à l'aide des quelques réactions les plus importantes:

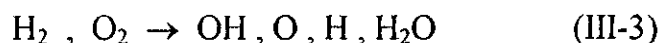
- initiation:



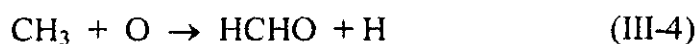
-propagation et production de H<sub>2</sub>:



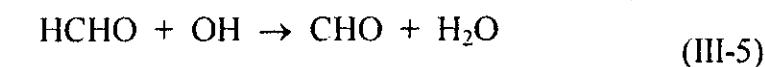
- chaîne ramifiée ( H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> )



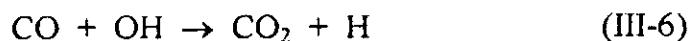
- propagation et formation de formaldéhyde



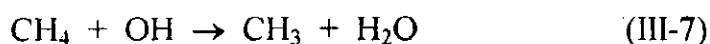
- chaîne de CHHO



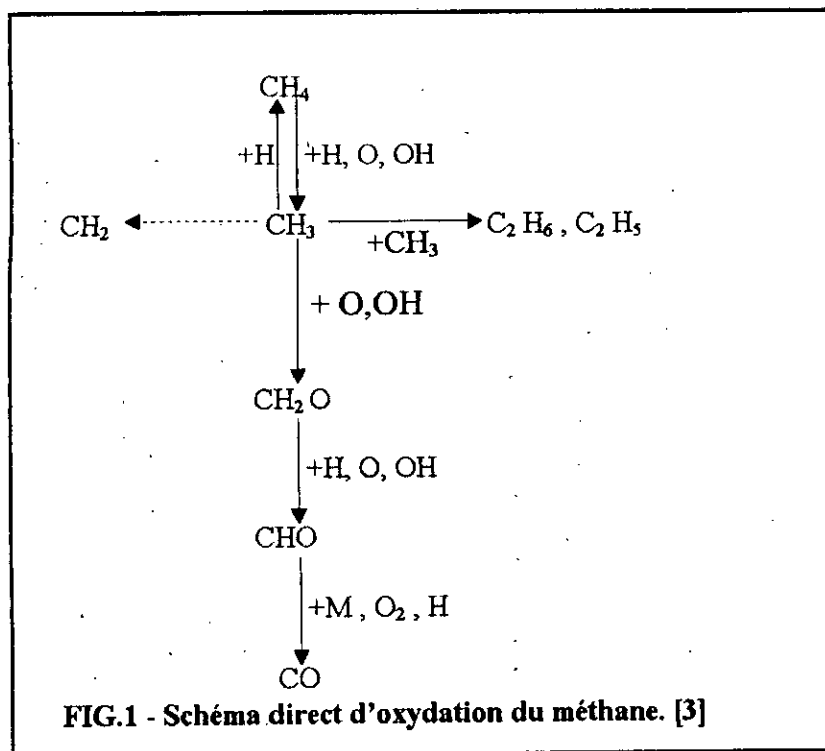
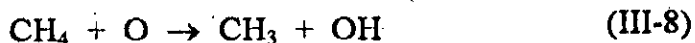
- combustion de CO



- propagation :



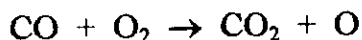
- ramification:



La chaîne principale de combustion du méthane est constituée des réactions (III-2), (III-4), (III-7) et (III-8).

La réaction (III-5) résume la chaîne de décomposition de HCHO via le radical CHO, groupement aldéhyde.

Seul CO peut conduire à CO<sub>2</sub>, principalement par la réaction (III-6). La production de CO<sub>2</sub> par la réaction directe:



est lente et d'importance secondaire; La combustion de CO en air sec, en l'absence d'atomes d'hydrogène susceptible de former OH, est pratiquement impossible.

Le chemin direct qui vient d'être décrit n'est pas le seul possible. De très nombreuses autres réactions ont été recensées. On peut représenter les différents chemins possibles (fig.2), leur importance est très variable suivant les conditions

initiales. Ainsi dans le cas d'une combustion pauvre en combustible ou stoechiométrique de méthane à pression atmosphérique, le chemin direct décrit sur la figure (3) est le principal. Mais, dans le cas d'un mélange riche en combustible, la voie qui, à partir du radical  $\text{CH}_3$ , conduit à des hydrocarbures de rang 2 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) est primordiale. Elle aboutit à la formation d'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$ , dont la combustion est extrêmement complexe (fig.4).

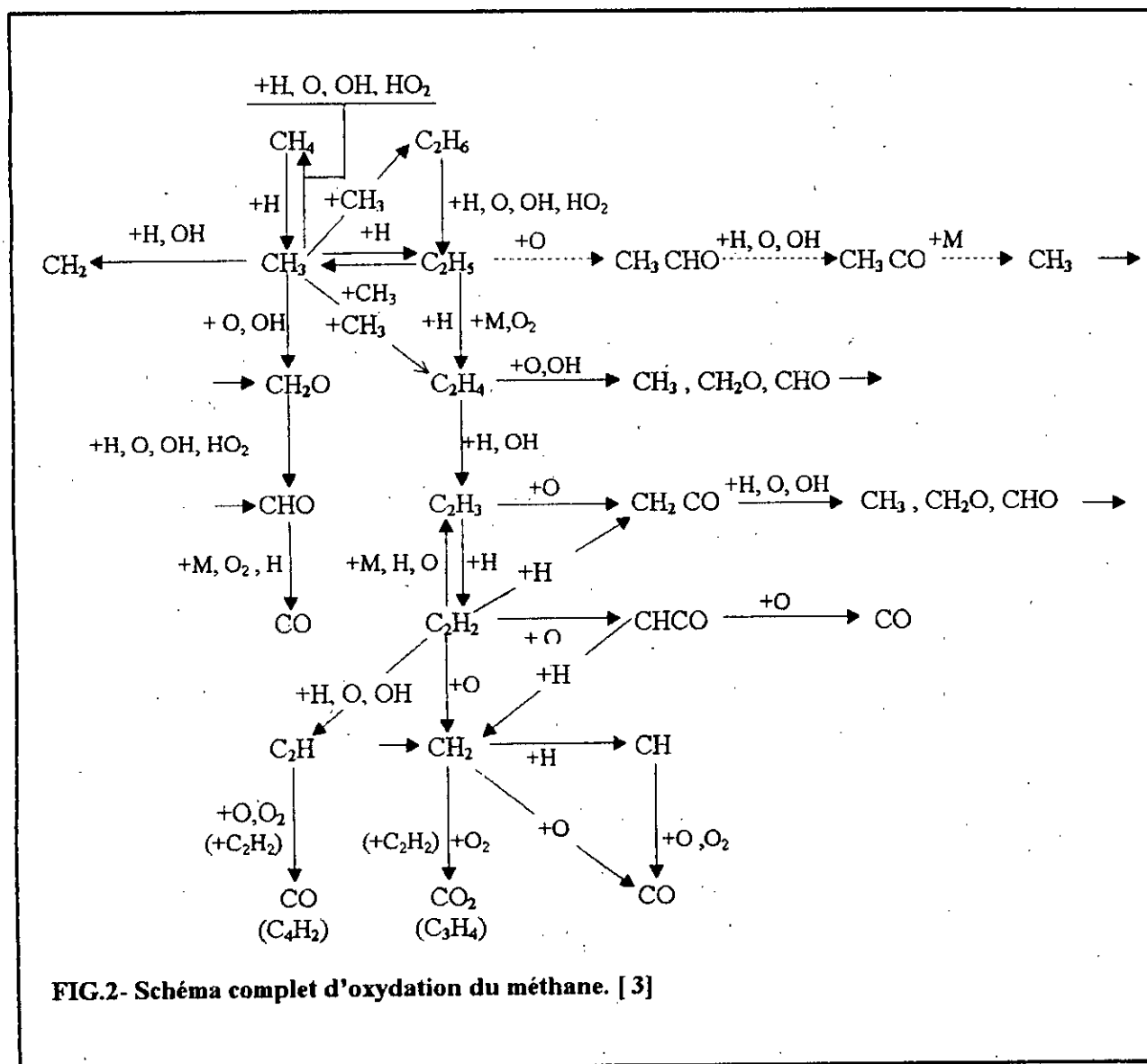


FIG.2- Schéma complet d'oxydation du méthane. [ 3 ]



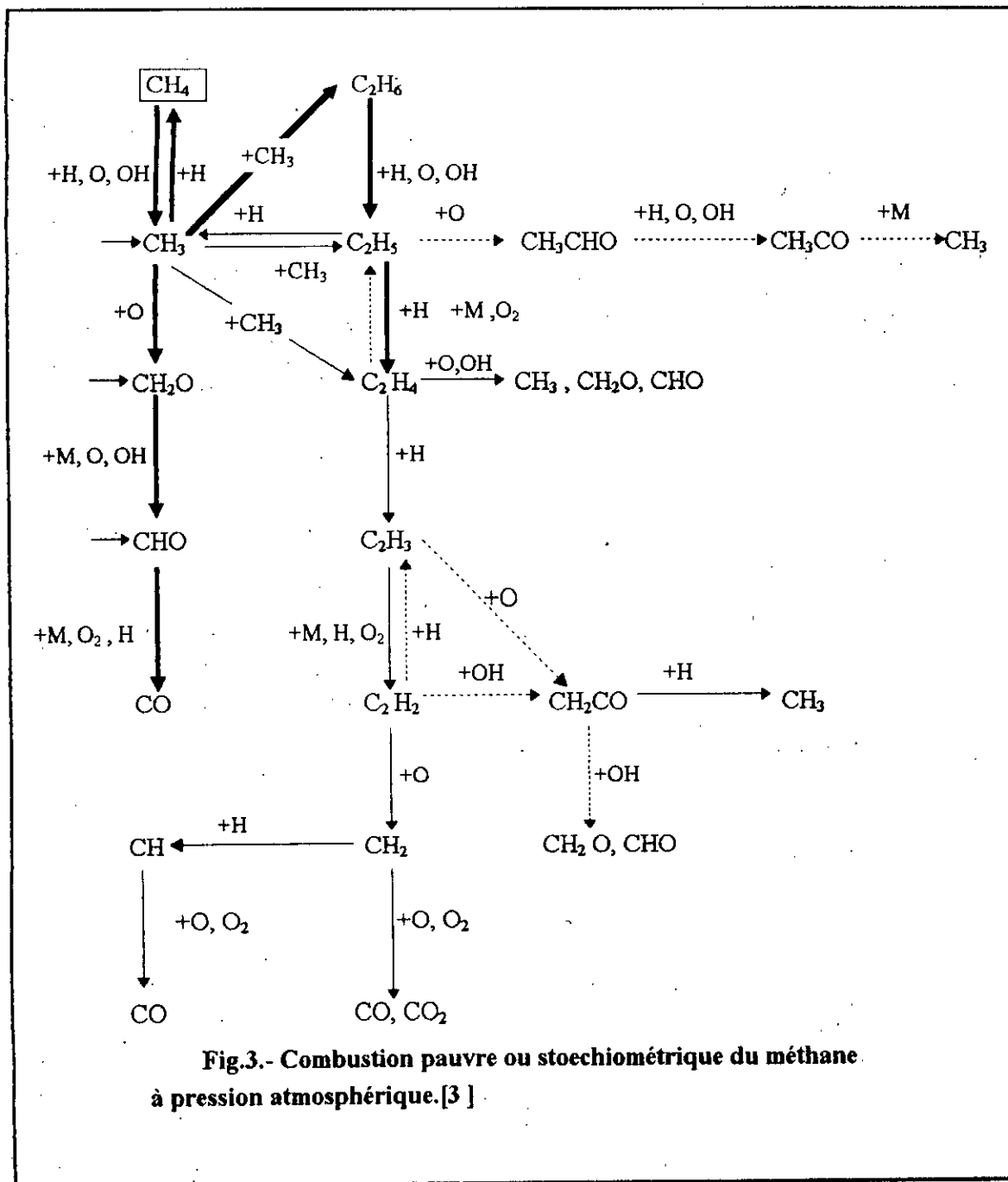


Fig.3.- Combustion pauvre ou stoechiométrique du méthane à pression atmosphérique.[3]

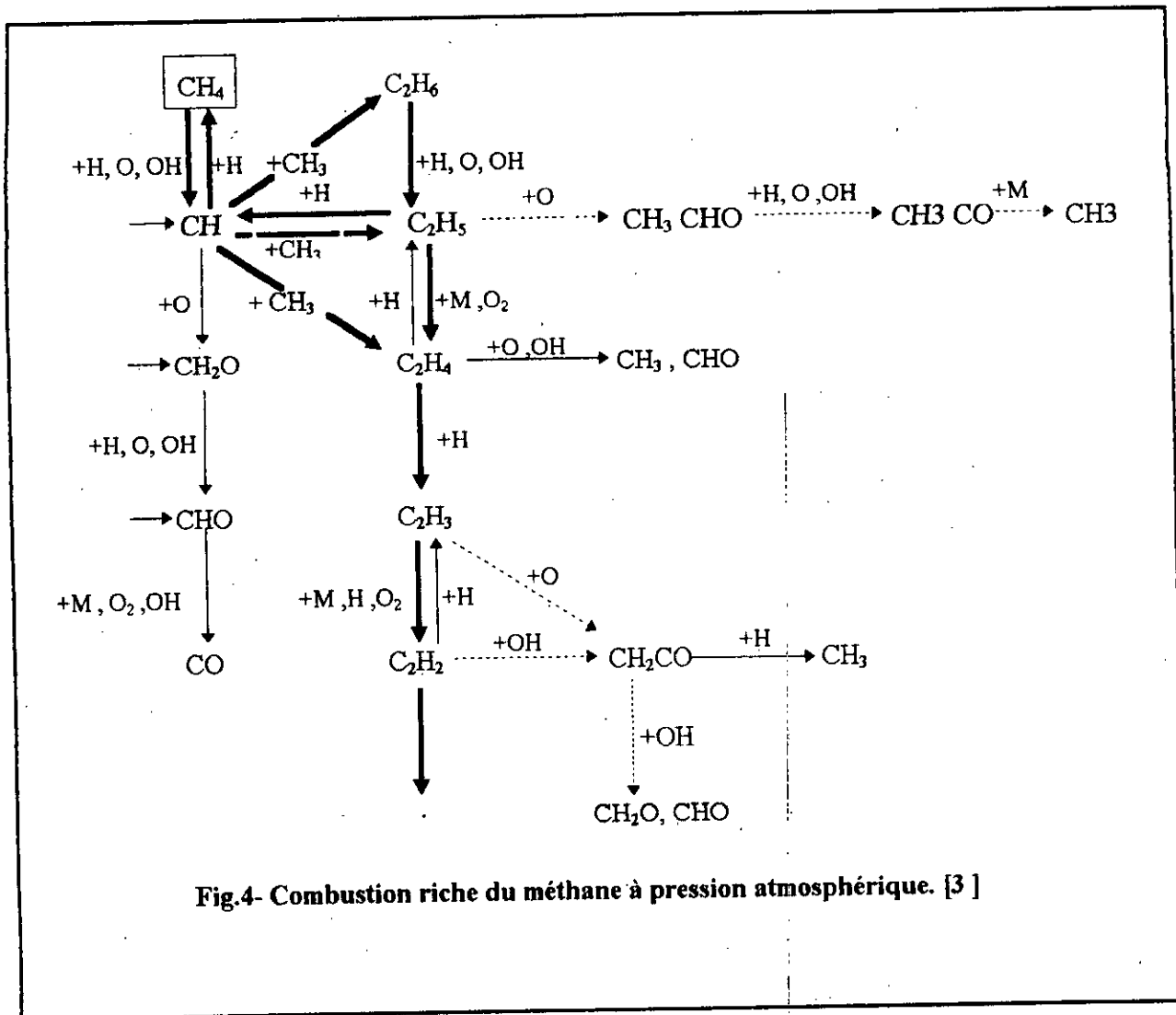
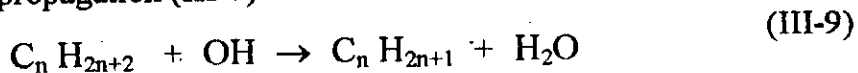


Fig.4- Combustion riche du méthane à pression atmosphérique. [3]

Les réactions (III-4), (III-5) et (III-7) peuvent se généraliser aux hydrocarbures saturés en chaîne droite.

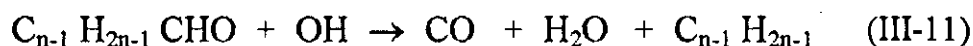
- La réaction de propagation (III-7) devient :



- Le radical formé  $C_n H_{2n+1}$  assure la propagation avec formation d'un aldéhyde supérieur :



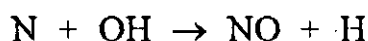
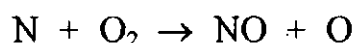
- Cet aldéhyde donne lieu à la formation d'une chaîne dérivée :



La séquence se reproduit jusqu'à la réaction (III-5) par formation d'aldéhydes inférieurs à partir de  $C_{n-1} H_{2n-1}$ .

Les réactions de combustion des hydrocarbures peuvent être précédées de réactions de craquage thermique qui conduisent à des hydrocarbures plus légers et, éventuellement, à du carbone. Les hydrocarbures plus aromatiques et tous ceux dont le rapport carbone/hydrogène est élevé y sont très sensibles.

Les réactions de combustion sont accompagnées et suivies de formation d'oxyde d'azote, principalement NO suivant un schéma :



### III-7- ÉTAPES DE L'ÉVOLUTION CHIMIQUE:

Quand la température initiale est faible (inférieure à la température d'inflammation spontanée) la concentration en radicaux reste très basse et la combustion s'accomplit à une vitesse très lente, quasi nulle.

Soit un état initial avec quelques radicaux libres. Au début, malgré leur énergie d'activation nulle, les réactions de rupture, en raison du faible nombre de radicaux, consomment moins de radicaux que n'en produisent les réactions d'initiation. La concentration de radicaux sera donc croissante, mais l'accélération des réactions sera très lente, puisque les températures d'activation de la chaîne d'initiation sont assez élevées. De plus, les vitesses des réactions de rupture de chaîne, qui détruisent les radicaux, sont proportionnelles au carré de la concentration en radicaux et les réactions de production de radicaux sont proportionnelles à la concentration en radicaux, cette concentration tend donc vers une valeur stationnaire assez faible.

La combustion se produit alors très lentement, l'énergie thermique dégagée se perd dans le milieu ambiant, la température reste stationnaire. la combustion lente est une étape transitoire suivie d'un régime quasi stationnaire de faux équilibre (avec consommation et production de radicaux).

Si l'on apporte de l'énergie de l'extérieur, la température augmente, ainsi que la vitesse de combustion lente. Au-delà d'un certain seuil, l'énergie dégagée par les réactions entraîne une élévation de plus en plus rapide de la température. Comme les vitesses de production des radicaux libres dépendent exponentiellement de la température, leur concentration va croître exponentiellement et va déclencher le processus des réactions vives de combustion.

L'évolution chimique devient très rapide et insensible au milieu ambiant. Les concentrations en radicaux libres atteignent alors des valeurs très supérieures à celles de l'équilibre, puis le mélange tend vers cet équilibre par épuisement des réactifs et sous l'effet des réactions de consommation des radicaux libres (réactions de rupture, réactions inverses des réactions de ramification et de propagation). L'évolution globale est alors nulle.

Certaines espèces atteignent rapidement l'équilibre ( $\text{HCHO}$ ,  $\text{C}_n \text{H}_m$ ,  $\text{H}_2$ ), la fin de combustion du monoxyde de carbone  $\text{CO}$  est lente, la formation du monoxyde  $\text{NO}$  est très lente et se poursuit dans les gaz brûlés.

### III-8-CHIMILUMINESCENCE ET CHIMIONISATION:

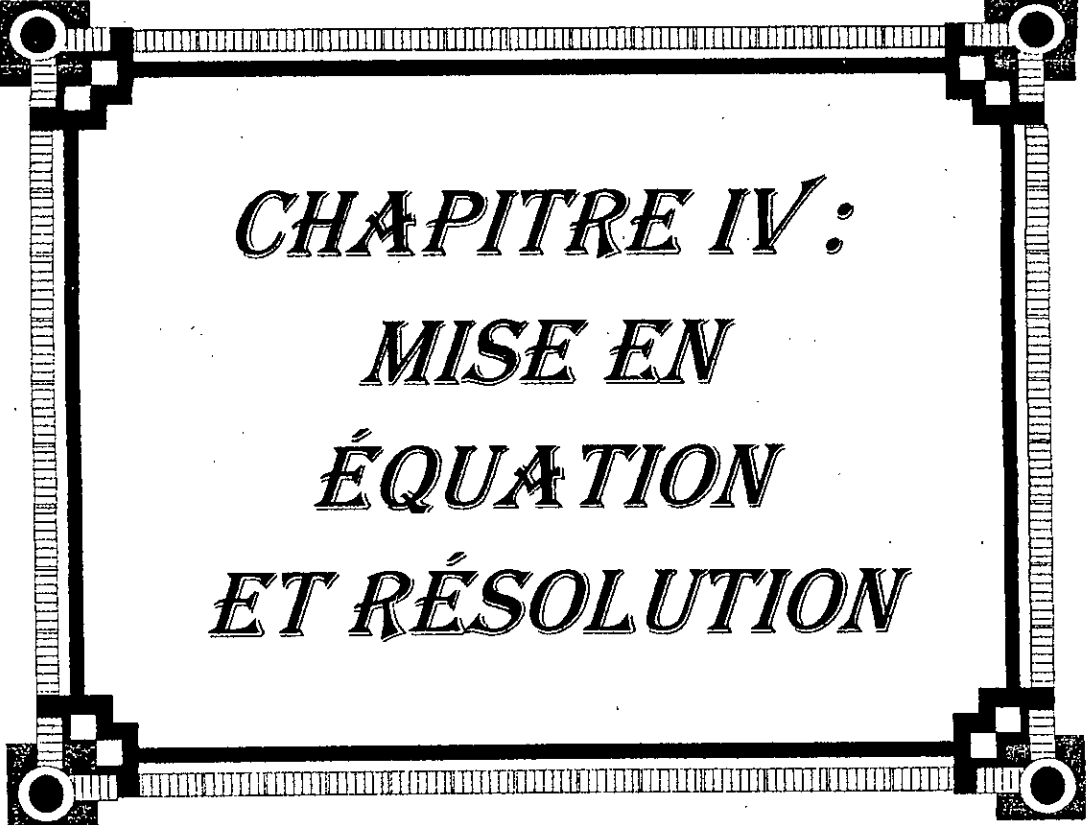
Dans la zone de réaction vive, une fraction des espèces formées est dans un état d'excitation hors équilibre suffisant pour émettre dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge ; c'est le rayonnement de chimiluminescence.

L'écart à l'équilibre thermique s'explique par le fait que l'énergie potentielle chimique est libérée au cours de collisions efficaces dont le nombre relatif est faible. les molécules impliquées sont alors dans des niveaux d'énergie très supérieurs au niveau moyen et le spectre visible émis visualise la flamme.

En dehors de la chimiluminescence, il existe dans l'infrarouge une importante émission de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O conforme à ce que prévoit l'équilibre thermique des molécules à la température de la flamme. Ce rayonnement, qui est énergétiquement très supérieur à la chimiluminescence, peut ne pas être négligeable.

Lorsqu'il existe des particules de carbone libérées (par exemple, dans des poches où la concentration en combustible est supérieure à 1,5 fois la valeur stoechiométrique), on observe une émission thermique continue dans le jaune. Ces particules, si le mélange est hétérogène, peuvent ensuite brûler dans la postflamme. Le déséquilibre thermique détermine également une chimionisation non négligeable. Le retour à l'équilibre des ions est lent et ces derniers persistent dans les gaz brûlés.

Les phénomènes de chimiluminescence et chimionisation sont énergétiquement secondaires, mais ils peuvent être utilisés pour la détection et la surveillance des flammes.



*CHAPITRE IV :*  
*MISE EN*  
*ÉQUATION*  
*ET RÉOLUTION*

L'objet de ce chapitre consiste en l'élaboration d'un programme informatique permettant de calculer la température, la pression ainsi que la composition des produits de la combustion à volume constant d'un hydrocarbure ( $C_nH_m$ ) pour des conditions initiales données.

Le problème consiste donc à calculer les grandeurs caractéristiques du mélange :

- la composition chimique élémentaire en nombre de moles de chaque espèce (formule brute du mélange). Les produits de combustion à considérer sont  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H$ ,  $OH$ ,  $C$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $NO$  et  $N$ .
- deux grandeurs thermodynamiques indépendantes (pression, température).

Soit 14 inconnues : Les 12 nombres de moles  $n_j$  de chaque espèce chimique présente dans le mélange ainsi que la pression et la température d'équilibre.

La détermination de ces grandeurs est rendue possible par l'application des lois de conservation de masse et de l'énergie ainsi que les lois de l'équilibre chimique.

Pour la détermination des inconnues ci-dessus nous aurons besoins de 14 équations qui seront obtenues comme suit :

**- 1 équation exprimant la condition de concentration:**

On a :

$$\sum n_i = \frac{P_i V}{RT_i}$$

et

$$\sum n_j = \frac{P_e V}{RT_e}$$

en combinant les deux équations précédentes nous obtenons:

$$\frac{P_e}{\sum n_j} = \frac{T_e}{T_i} \frac{P_i}{\sum n_i} \quad (IV.1)$$

– 4 équations de conservation de masse:

La conservation du nombre total d'atomes peut s'exprimer par :

$$\sum n_i c_i = \sum n_j c_j$$

ou autrement :

$$W + X + Y + Z = 3n_{CO_2} + 2n_{CO} + n_C + 3n_{H_2O} + 2n_{H_2} + 2n_{OH} \quad (IV-2)$$

$$+ n_H + 2n_{O_2} + n_O + 2n_{N_2} + 2n_{NO} + n_N$$

de même la conservation du nombre d'atomes de chaque élément peut être exprimé par la conservation des rapports atomiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Soit :

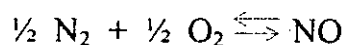
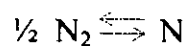
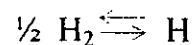
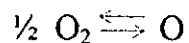
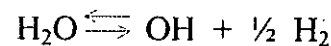
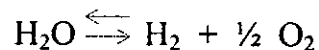
$$\alpha [ 2n_{CO_2} + 2n_{O_2} + n_{CO} + n_{OH} + n_{NO} + n_{H_2O} + n_O ] = n_{CO_2} + n_{CO} + n_C \quad (IV.3)$$

$$\beta [ 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + n_{OH} + n_H ] = n_{CO_2} + n_{CO} + n_C \quad (IV.4)$$

$$\gamma [ 2n_{CO_2} + 2n_{O_2} + n_{CO} + n_{OH} + n_{NO} + n_{H_2O} + n_O ] = 2n_{N_2} + n_{NO} + n_N \quad (IV.5)$$

– 8 équations exprimant l'équilibre chimique:

À ces équations doivent être adjointes celles qui traduisent l'équilibre chimique. Considérons pour cela les réactions de dissociation suivantes:





Ces réactions sont caractérisées par des constantes d'équilibre qui dépendent elles mêmes de la pression et de la température d'équilibre. En assimilant les produits considérés à des gaz parfaits, la loi d'équilibre pour chacune des réactions de dissociation indiquées s'exprime au moyen des pressions partielles par :

$$K_1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}}$$

$$K_2 = \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

$$K_3 = \frac{P_{OH} \cdot P_{H_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

$$K_4 = \frac{P_O}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$K_5 = \frac{P_H}{P_{H_2}^{1/2}}$$

$$K_6 = \frac{P_N}{P_{N_2}^{1/2}}$$

$$K_7 = \frac{P_{NO}}{(P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2})}$$

$$K_8 = \frac{P_C \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}}$$

La loi de DALTON nous permet d'écrire:

$$P_j = \frac{n_j}{\sum n_j} P_e$$

Les relations précédentes peuvent alors être réécrites de la façon suivante:

$$K_1 = \frac{n_{CO} \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_{CO_2}} \left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (IV.6)$$

$$K_2 = \frac{n_{H_2} \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_{H_2O}} \left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (IV.7)$$

$$K_3 = \frac{n_{OH} \cdot n_{H_2}^{1/2}}{n_{H_2O}} \left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (IV.8)$$

$$K_4 = \frac{n_O}{n_{O_2}^{1/2}} \left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (IV.9)$$

$$K_5 = \frac{n_H}{n_{H_2}^{1/2}} \left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (IV.10)$$

$$K_6 = \frac{n_N}{n_{N_2}^{1/2}} \left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (IV.11)$$

$$K_7 = \frac{n_{NO}}{(n_{N_2} \cdot n_{O_2})^{1/2}} \quad (IV.12)$$

$$K_8 = \frac{n_C \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_{CO}} \left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (IV.13)$$

Nous avons donc 8 équations supplémentaires qui expriment l'équilibre chimique.

#### - Une équation de conservation de l'énergie

Pour une combustion adiabatique à volume constant, l'énergie interne totale des produits de la combustion est égale à l'énergie interne totale des réactifs, donc :

$$U_j = U_i \quad (IV.14)$$

avec :

$$U_i = n_f(h^\circ_{Ti})_f + n_{O_2}(h^\circ_{Ti})_{O_2} + N_{N_2}(h^\circ_{Ti})_{N_2} - \sum n_i RT_i$$

$$U_j = [n_{CO_2}(h^\circ_T)_{CO_2} + n_{CO}(h^\circ_T)_{CO} + \dots] - \sum n_j RT = \sum n_j (h^\circ_T)_j - \sum n_j RT$$

$n_f$ : nombre de moles du combustible

On est dès lors en possession, pour une valeur donnée de  $\phi$ , de 14 équations permettant de déterminer la composition des produits de la combustion, la pression et la température d'équilibres.

**N.B.**

Les valeurs des enthalpies de formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) et des chaleurs spécifiques ( $C_p$ ) de chaque constituant sont données dans l'annexe [B].

Les énergies internes molaires des différents constituants ont été calculées suivant la formule:

$$U_T = h_T^\circ - RT$$

$$h_T^\circ = \Delta h_{f, 298.16}^\circ + \int_{298.16}^T C_V \cdot dT$$

La résolution de ces 14 équations permettra de déterminer la composition des produits de la combustion, la pression et la température d'équilibre. Ceci fera l'objet du paragraphe suivant.

**IV-2 METHODE DE RESOLUTION:**

De nombreuses méthodes de résolution ont été données. Celle qu'on a choisi paraît la plus rationnelle et elle s'adopte particulièrement à notre cas.

Elle consiste d'une façon générale à se donner les valeurs de ( $r$ ) inconnues

( $r \leq q$ ) parmi le nombre total d'inconnues ( $q$ ); à calculer les ( $q-r$ ) inconnues restantes et à vérifier si les ( $r$ ) équations non utilisées sont satisfaites; le calcul se poursuit par approximations successives jusqu'à ce qu'il en soit ainsi. Les détails de ces calculs sont donnés dans les étapes suivantes.

**Etape 1:**

Une valeur arbitraire de la température d'équilibre ( $T_e$ ) est supposée, puis la

quantité  $\left( \frac{Pe}{\sum n_j} \right)$  est calculée à partir de l'équation (IV.1).

Les valeurs des constantes d'équilibre  $K_1$  à  $K_8$  qui sont fonction de la température sont ensuite calculées à partir de la relation [5]:

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10} K = & -C_1 + C_2 (T - 1200) - C_3 (T - 1200) (T - 1600) \\ & - C_4 (T - 1200) (T - 1600) (T - 2000) - C_5 (T - 1200) \\ & (T - 1600) (T - 2000) (T - 2400) + C_6 (T - 1200) \\ & (T - 1600)(T - 2000) (T - 2400) (T - 2600) (T - 2800). \end{aligned}$$

Les valeurs des coefficients  $C_1, C_2, \dots, C_8$  sont données dans l'annexe[B].

### Étape 2:

Il convient de rappeler que pour faciliter le processus de résolution, il faut bien choisir les espèces de bases. On a intérêt à choisir les espèces que l'on espère être majoritaires à l'équilibre, ce qui rend les termes non linéaires du système faibles devant les termes linéaires.

L'expérience montre que les espèces ( $H_2, CO_2, H_2O, N_2$ ) sont majoritaires à l'équilibre. C'est ce qui nous pousse à prendre ces 4 espèces comme composition de base.

Les nombres de moles des espèces restantes seront ensuite exprimés en fonction des nombres de moles des espèces majoritaires ( $A = n_{H_2}; B = n_{H_2O}; C = n_{CO_2}; D = n_{N_2}$ ) en utilisant les équations (IV.6) à (IV.13), ainsi que les valeurs déjà connues de  $(P_e/\sum n_i)$  et de  $K_i, i = 1, 8$ , Ce qui donne:

$$E = n(O) = \frac{K_4 \times K_2 \times B}{A \cdot (PEME)} \quad (IV.15)$$

$$F = n(O_2) = \frac{K_2^2 \times B^2}{(A^2 \times (PEME))} \quad (IV.16)$$

$$G = n(H) = \frac{K_5 \times \sqrt{A}}{\sqrt{(PEME)}} \quad (IV.17)$$

$$H = n(OH) = \frac{K_3 \times B}{\sqrt{A} \times \sqrt{(PEME)}} \quad (IV.18)$$

$$P = n(CO) = \frac{K_1 \times C \times A}{K_2 \times B} \quad (IV.22)$$

$$Q = n(C) = \frac{K_3 \times K_1 \times C \times A^2}{K_2^2 \times B^2} \quad (\text{IV.20})$$

$$R = n(N) = \frac{K_6 \times D}{\sqrt{(PEME)}} \quad (\text{IV.21})$$

$$S = n(NO) = \frac{K_7 \times K_2 \times B \times D^{1/2}}{(A \times \sqrt{(PEME)})} \quad (\text{IV.22})$$

Avec: 
$$PEME = \frac{PI \times T}{TI \times \sum n_i}$$

### Étape 3

En remplaçant les valeurs de (E, F, G, H, P, Q, R, S) dans les équations (IV-2), (IV-3), (IV-4) et (IV-5), celles-ci peuvent être réécrites sous la forme:

$$\begin{cases} F(A, B, C, D) = 0 \\ G(A, B, C, D) = 0 \\ H(A, B, C, D) = 0 \\ J(A, B, C, D) = 0 \end{cases} \quad (\text{IV.23})$$

Où A, B, C, D sont les nombres de moles des espèces ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) respectivement.

### Étape 4:

Le développement en série de Taylor du système d'équations non-linéaires précédent au voisinage des racines en négligeant les termes de grande puissance, donne:

$$\begin{cases} F = F_0 + F_A \delta A + F_B \delta B + F_C \delta C + F_D \delta D \\ G = G_0 + G_A \delta A + G_B \delta B + G_C \delta C + G_D \delta D \\ H = H_0 + H_A \delta A + H_B \delta B + H_C \delta C + H_D \delta D \\ J = J_0 + J_A \delta A + J_B \delta B + J_C \delta C + J_D \delta D \end{cases} \quad (\text{IV.24})$$

où:

$$\begin{aligned} F_A &= \frac{\partial F}{\partial A}; F_B = \frac{\partial F}{\partial B}; F_C = \frac{\partial F}{\partial C}; F_D = \frac{\partial F}{\partial D} \\ G_A &= \frac{\partial G}{\partial A}; G_B = \frac{\partial G}{\partial B}; G_C = \frac{\partial G}{\partial C}; G_D = \frac{\partial G}{\partial D} \\ H_A &= \frac{\partial H}{\partial A}; H_B = \frac{\partial H}{\partial B}; H_C = \frac{\partial H}{\partial C}; H_D = \frac{\partial H}{\partial D} \\ J_A &= \frac{\partial J}{\partial A}; J_B = \frac{\partial J}{\partial B}; J_C = \frac{\partial J}{\partial C}; J_D = \frac{\partial J}{\partial D} \end{aligned}$$

et:

$$F_0 = F(A_0, B_0, C_0, D_0)$$

$$G_0 = G(A_0, B_0, C_0, D_0)$$

$$H_0 = H(A_0, B_0, C_0, D_0)$$

$$J_0 = J(A_0, B_0, C_0, D_0)$$

### **Etape 5:**

En démarrant le processus itératif par des valeurs arbitraires des nombres de moles des espèces majoritaires (  $A_0, B_0, C_0, D_0$  ), le système précédent peut être aisément résolu par une méthode d'élimination de Gauss-Jordan pour trouver les corrections  $\delta A, \delta B, \delta C, \delta D$  à effectuer aux valeurs de départ. On calcule ensuite les nouvelles valeurs de départ.

$$A = A_0 + \delta A$$

$$B = B_0 + \delta B$$

$$C = C_0 + \delta C$$

$$D = D_0 + \delta D$$

Ce processus est répété jusqu'à ce que les rapports ( $\delta A/A, \delta B/B, \delta C/C, \delta D/D$ ) soient tous inférieurs à une certaine valeur (  $\epsilon$  ) qui sera fixée selon la précision requise. Pour notre part celle-ci sera prise égale à  $\epsilon = 10^{-7}$ .

Il est à noter que les équations (IV.23) peuvent avoir aussi bien des racines positives que négatives. Cependant les corrections  $\delta A, \delta B, \delta C$  et  $\delta D$  doivent être

prises en valeur absolue (seules les valeurs positives de  $\delta A$ ,  $\delta B$ ,  $\delta C$  et  $\delta D$  sont physiquement significatives). Il sera encore nécessaire de vérifier à chaque fois que les nouvelles valeurs de A, B, C et D ne soient pas négatives. Si s'était le cas, les corrections  $\delta A$ ,  $\delta B$ ,  $\delta C$  et  $\delta D$  seront divisées en deux ( $\frac{\delta A}{2}, \frac{\delta B}{2}, \frac{\delta C}{2}$  et  $\frac{\delta D}{2}$ ) et le processus de vérification sera de nouveau effectué jusqu'à ce qu'il n'y ait aucune valeur négative parmi les grandeurs A, B, C et D.

Une fois les valeurs de A, B, C et D seront déterminées la composition des produits de combustion sera réellement connue.

#### **Etape 6:**

Connaissant la composition des produits de la combustion, leurs énergies internes seront facilement calculées et comparées à celles des réactifs. Si l'énergie interne totale des produits de combustion est différente de celle des réactifs, la température d'équilibre supposée au début sera diminuée dans le cas où ( $E_{\text{produits}} > E_{\text{réactifs}}$ ) ou augmentée dans le cas inverse. Les étapes précédentes seront ensuite répétées de nouveau.

Puisqu'il n'y a pas une relation linéaire entre la température et l'énergie interne, l'égalité ( $E_{\text{produits}} = E_{\text{réactifs}}$ ) sera difficile à atteindre. Une différence de 10Kcal entre  $E_{\text{produits}}$  et  $E_{\text{réactifs}}$  sera donc considérée acceptable. L'expérience montre que cette différence aura un effet très négligeable sur la température et la pression d'équilibre.

### **IV-3 STRUCTURE DU PROGRAMME:**

L'expérience a montré qu'il est très difficile de relire les programmes des autres, et qu'il est parfois difficile de relire ses propres programmes, même peu de temps après les avoir écrits.

C'est à partir de ce principe fondamental de produire un programme plus lisible et plus facile à appréhender que nous avons préféré de subdiviser en plusieurs sous programmes que nous exposons ci dessous.

**IV-3-1 Sous-programme COMPOS:**

Ce programme calcule les nombres de moles des différentes espèces chimiques présentes dans les gaz d'échappement, qui sont au nombre de 12, c'est-à-dire en d'autres termes la composition des produits de la combustion, et cela en faisant lui-même appel à d'autres sous-programmes que voici:

**IV-3-2 Sous-programme RESOLV:**

Ce programme permet de résoudre un système d'équations linéaires  $Ax = B$  par la méthode d'élimination de Gauss-Jordan pour trouver les corrections  $\delta A$ ,  $\delta B$ ,  $\delta C$  et  $\delta D$  à effectuer aux valeurs de départ ( $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  et  $D_0$ ).

**IV-3-3 Sous-programme VERIF:**

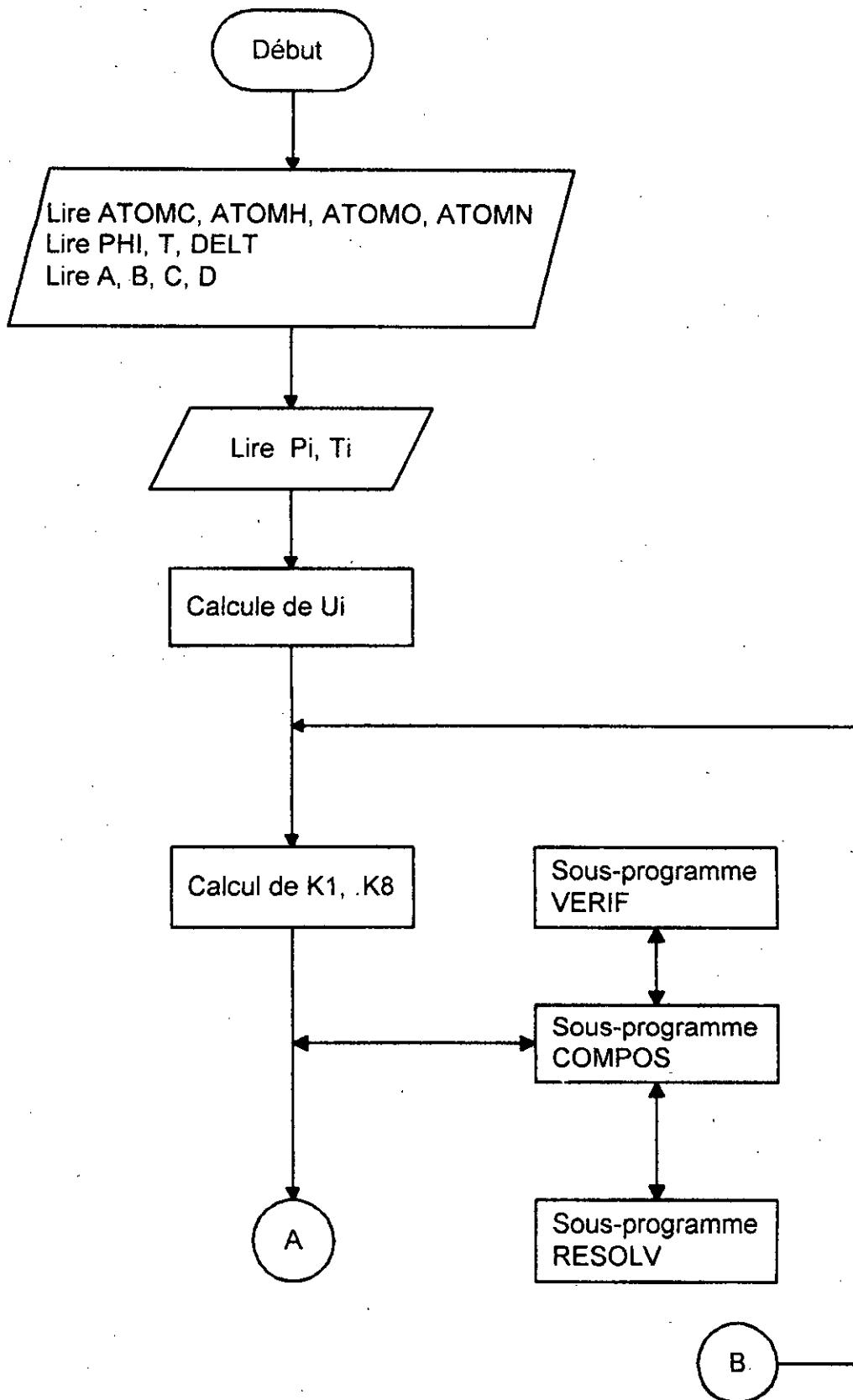
Après avoir effectué les corrections  $\delta A$ ,  $\delta B$ ,  $\delta C$  et  $\delta D$  aux valeurs de départ, ce programme permet de vérifier que les nouvelles valeurs de A, B, C et D ne soient pas négatives et d'y remédier dans le cas affirmatif.

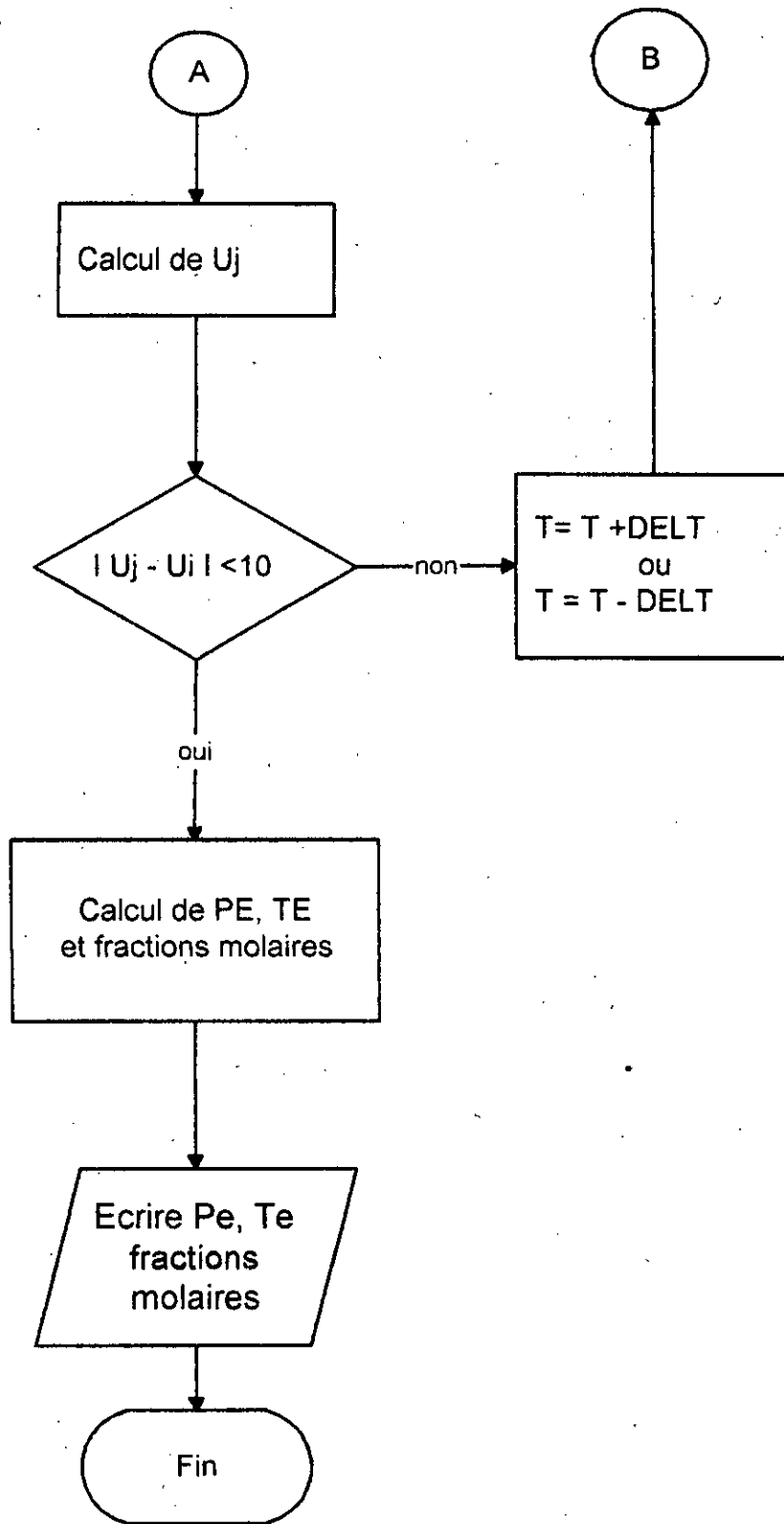
**IV-3-4 Programme principal:**

Ce programme permet, en plus de la lecture et de l'écriture des différents paramètres d'entrée et de sortie, de calculer l'énergie interne totale des réactifs, de la comparer avec celle des produits et d'effectuer enfin les corrections nécessaires à la température d'équilibre supposée au départ.



IV-4- Organigramme:







***CHAPITRE V :***  
***RÉSULTATS ET***  
***INTERPRÉTATIONS***

Il convient tout d'abord de rappeler que même si la température adiabatique revêt un caractère théorique, il n'en demeure pas moins, que l'étude de son évolution en fonction des différents paramètres (pression, richesse, préchauffage, etc.) présente un grand intérêt pratique du fait que les températures réelles de combustion suivront les mêmes sens de variation, ce qui permettra ainsi de présager les répercussions sur le comportement du foyer de chaudière ou du four.

### V-1- Effet des différents paramètres sur la température d'équilibre:

#### V-1-1- Effet de la richesse:

Des figures ( A-2-1, A-2-2, A-2-3 ) représentant la variation de la température en fonction de la richesse, on peut facilement remarquer que les courbes présentent un maximum au voisinage du mélange stoechiométrique, ceci peut être expliqué par le fait que le rapport de mélange stoechiométrique est celui de la réaction exacte et complète conduisant au maximum d'énergie libérée. Cette valeur maximale de ( $T_e$ ) au voisinage du mélange stoechiométrique justifie, sur le plan des transferts thermiques, le fonctionnement à faible excès d'air des générateurs de chaleur.

En milieu pauvre ( $\varphi < 1$ ), la décroissance de la température d'équilibre ( $T_e$ ) s'explique par l'augmentation de la masse des produits gazeux au sein desquels va se dissiper l'énergie initiale ( $U_{\text{réactifs}}$ ).

De même, la décroissance de la température d'équilibre ( $T_e$ ) en milieu riche ( $\varphi > 1$ ) est due à l'importance accrue des réactions de dissociation, dont le caractère endothermique arrive à l'emporter sur l'échauffement des produits formés.

On constate également (fig. A-2-4), que toutes choses égales, la température d'équilibre ( $T_e$ ) de combustion des hydrocarbures considérés ne sont pas très différentes les unes des autres et que cette différence est beaucoup plus importante en mélange riche qu'en mélange pauvre.

De même que pour la température d'équilibre ( $T_e$ ), la pression d'équilibre ( $P_e$ ) présente un maximum au voisinage de la stoechiométrie et décroît très rapidement

pour les mélanges pauvres ( $\varphi < 1$ ) ou riche ( $\varphi > 1$ ), sauf que la diminution de la pression d'équilibre en mélange riche est moins importante qu'en mélange pauvre.

### V-1-2- Effet de la pression d'équilibre:

Des figures ( A-1-1, A-1-2, A-1-3 ) il apparaît clairement que la température finale de combustion est fonction croissante de la pression. Cette variation s'explique par l'effet de la pression sur le déplacement des équilibres physico-chimique qui régissent la composition des produits de combustion. La fraction dissociée et par conséquent l'énergie spécifique des produits augmente lorsque la pression diminue. L'influence de la pression est d'autant plus marquée que le domaine de température considéré est plus élevé.

### V-1-3- Effet de la température initiale:

Sur le plan thermodynamique, le préchauffage des réactifs a pour conséquence d'accroître le premier membre de l'équation énergétique ( $U_{\text{réactifs}} = U_{\text{produits}}$ ) tout au moins jusqu'à une certaine limite.

En effet il peut arriver un moment où les chaleurs de dissociation l'emportent sur la chaleur de combustion, d'où une diminution de l'énergie libérée lors de la combustion, accompagnée d'une chute de la température adiabatique.

On notera qu'un préchauffage important des réactifs est néfaste, car il augmente le pourcentage de molécules dissociées. On s'aperçoit (fig. A-2-1, A-2-2, A-2-3) qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la température initiale, les courbes de la température en fonction de la richesse ont des formes de plus en plus plates, les maxima se déplacent vers les mélanges riches ( $\varphi > 1$ ), les températures de fin de combustion n'augmentent pas aussi vite que la température d'entrée de l'air, car de nombreuses réactions endothermiques de dissociation absorbent une bonne partie de l'énergie apportée par le préchauffage des réactifs (fig. A-1-1, A-1-2, A-1-3). Le rapport  $T_e/T_i$  des températures d'équilibre à la température initiale tend rapidement vers l'unité.

On remarquera également que le gain sur la température d'équilibre ( $T_e$ ) est plus fort aux préchauffages modestes, comme le montre les figures ( A-3-1, A-3-2, A-3-3 ).

Le préchauffage des réactifs se fait généralement sur l'air uniquement, le préchauffage du combustible ne présente qu'un intérêt limité, car la masse du combustible mis en jeu dans une réaction de combustion en mélange stoechiométrique est très faible vis-à-vis de la masse de l'air (rapport de l'ordre de 1 à 15). Dans la pratique le préchauffage est ordinairement obtenu par les échanges thermiques avec les fumées chaudes, il n'est techniquement limité que par la température interne des fumées et par la tenue des matériaux constituant l'échangeur.

#### **V-1-4- Effet de la concentration en azote dans le comburant:**

A partir de la figure (A-4--1, A-4-2, A-4-3) représentant la variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse pour différentes concentrations en azote ( $N_2$ ) du comburant, on constate que la diminution de la teneur en azote dans le comburant se traduit par une augmentation notable de la température de combustion; Ceci est dû d'une part à l'accroissement de l'énergie interne spécifique des réactifs et d'autre part à la diminution de la masse d'azote qui se trouve dans les fumées. L'énergie dégagée pendant la combustion se fixe donc sur une moindre masse de produits issus de la combustion, et le niveau thermique de ces produits se trouve ainsi considérablement élevé. L'effet maximal est observé dans les combustions à l'oxygène pur.

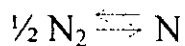
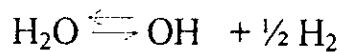
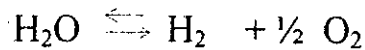
On remarque également que l'écart du maximum par rapport à la richesse unitaire est d'autant moins prononcé que la teneur en azote ( $N_2$ ) est réduite.

**V-2- Effet des différents paramètres sur la composition des produits de combustion:****V-2-1- Effet de la température d'équilibre:**

Rappelons au préalable le principe de LE CHATELIER qui nous permettra par la suite de justifier l'allure de certaines courbes. Ce principe permet de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur de l'équilibre (P, T, Composition), il s'énonce comme suit:

*« Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification ».*

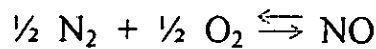
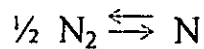
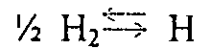
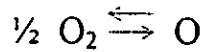
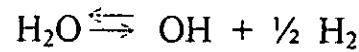
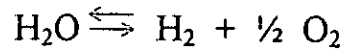
Des figures ( B-1-1, B-1-2, B-1-3 ) représentant la variation des fractions molaires des espèces chimiques à l'équilibre en fonction de la température, on constate que les fractions molaires des espèces majoritaires à l'équilibre ( H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) diminuent lorsque la température augmente. Pour justifier ce comportement on considère les réactions de dissociation suivantes :



En calculant les constantes d'équilibre de ces réactions pour différentes valeurs de la température, on constate ( voir tableau ci-dessous ) qu'une augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation progressive des constantes d'équilibre, ce qui signifie un déplacement de l'équilibre vers la droite (→) (consommation des molécules H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>); ceci explique le comportement précédent.

Contrairement aux espèces majoritaires, les fractions molaires des espèces (H<sub>2</sub>, CO, N, H, OH, O, O<sub>2</sub>, NO ) ne font qu'augmenter au fur et à mesure de l'augmentation de la température.

Afin d'expliquer ce comportement, considérons les réactions de dissociation suivantes :



et calculons les constantes d'équilibre correspondantes ( tableau ci dessous).

T (°K)	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200
$K_1$	$6.302 \cdot 10^{-2}$	$1.009 \cdot 10^{-1}$	$1.559 \cdot 10^{-1}$	$2.331 \cdot 10^{-1}$	$3.387 \cdot 10^{-1}$	$4.803 \cdot 10^{-1}$	$6.686 \cdot 10^{-1}$
$K_2$	$9.944 \cdot 10^{-3}$	$1.537 \cdot 10^{-2}$	$2.999 \cdot 10^{-2}$	$3.339 \cdot 10^{-2}$	$4.728 \cdot 10^{-2}$	$6.558 \cdot 10^{-2}$	$8.971 \cdot 10^{-2}$
$K_3$	$8.818 \cdot 10^{-3}$	$1.348 \cdot 10^{-2}$	$2.138 \cdot 10^{-2}$	$3.281 \cdot 10^{-2}$	$4.899 \cdot 10^{-2}$	$7.169 \cdot 10^{-2}$	$1.038 \cdot 10^{-1}$
$k_4$	$2.508 \cdot 10^{-2}$	$3.873 \cdot 10^{-2}$	$5.785 \cdot 10^{-2}$	$8.390 \cdot 10^{-2}$	$1.178 \cdot 10^{-1}$	$1.651 \cdot 10^{-1}$	$2.272 \cdot 10^{-1}$
$k_5$	$3.845 \cdot 10^{-2}$	$5.689 \cdot 10^{-2}$	$8.176 \cdot 10^{-2}$	$1.145 \cdot 10^{-1}$	$1.568 \cdot 10^{-1}$	$2.112 \cdot 10^{-1}$	$2.815 \cdot 10^{-1}$
$k_6$	$7.102 \cdot 10^{-7}$	$1.615 \cdot 10^{-6}$	$3.441 \cdot 10^{-6}$	$6.910 \cdot 10^{-6}$	$1.313 \cdot 10^{-5}$	$2.378 \cdot 10^{-5}$	$4.135 \cdot 10^{-5}$
$k_7$	$6.979 \cdot 10^{-2}$	$8.148 \cdot 10^{-2}$	$9.401 \cdot 10^{-2}$	$1.073 \cdot 10^{-1}$	$1.215 \cdot 10^{-1}$	$1.367 \cdot 10^{-1}$	$1.531 \cdot 10^{-1}$
$k_8$	$1.755 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$	$2.645 \cdot 10^{-7}$	$3.186 \cdot 10^{-7}$	$3.801 \cdot 10^{-7}$	$4.505 \cdot 10^{-7}$	$5.328 \cdot 10^{-7}$

L'examen de ces constantes montre clairement une augmentation continue avec la température, donc un déplacement des équilibres précédents vers la droite ( $\rightarrow$ ) (production de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,..., au détriment de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$ ) ce qui explique l'allure des courbes précédentes.



**N.B:** Les constantes d'équilibre ont été calculées suivant la relation [5]:

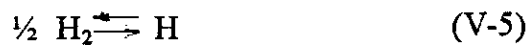
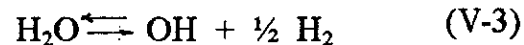
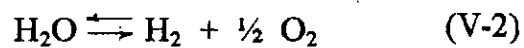
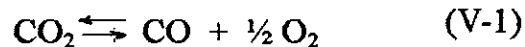
$$\begin{aligned} \text{Log}_{10} K = & - C_1 + C_2 (T - 1200) - C_3 (T - 1200) (T - 1600) \\ & - C_4 (T - 1200) (T - 1600) (T - 2000) - C_5 (T - 1200) \\ & (T - 1600) (T - 2000) (T - 2400) + C_6 (T - 1200) \\ & (T - 1600)(T - 2000) (T - 2400) (T - 2600) (T - 2800). \end{aligned}$$

Les valeurs des coefficients  $C_1, C_2, \dots, C_8$  sont données dans l'annexe[B].

### V-2-2- Effet de la pression d'équilibre:

L'effet de la pression est tout à fait le contraire de celui la température, c'est-à-dire qu'une augmentation de la pression se manifeste par une augmentation des fractions molaires des espèces majoritaires ( $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{N}_2$ ) et une diminution des fractions molaires des espèces restantes. Ce comportement peut être expliqué comme suit :

Considérons les réactions réversibles suivantes:



et calculons la différence entre le nombre de moles des produits et ceux des réactifs:

$$\Delta n = \sum n_j - \sum n_i$$

Réactions	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta n$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	0	1/2

Le tableau ci-dessus montre que mise à part la réaction ( V-7 ) de production de NO à partir N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> toutes les autres réactions s'accompagnent d'une augmentation du nombre de moles des produits par rapport au nombre de moles de réactifs.

Sachant que l'augmentation de la pression P se traduit par un déplacement de l'équilibre vers le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles ( voir §.II-2-2-2 ), on conçoit ainsi que l'équilibre sera déplacé dans le sens de la réaction ( $\leftarrow$ ), c'est-à-dire dans le sens inverse des réactions de dissociation.

On constate ainsi ( voir fig. B-1-4, B-1-5, B-1-6 ) qu'une augmentation de la pression se traduit par une augmentation des fractions molaires des espèces majoritaires et une diminution des fractions des espèces restantes, alors que la diminution de la pression provoque l'effet inverse.

### V-2-3- Effet de la richesse :

En mélange riche ( $\phi > 1$ ) le défaut de comburant conduit à une oxydation partielle du combustible menant à la formation de CO et H<sub>2</sub> au détriment de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. C'est ainsi qu'on constate qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la richesse (Fig : B-2-1, B-2-2, B-2-3), les fractions molaires de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O diminuent considérablement tandis que celles de CO et H<sub>2</sub> croissent rapidement jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à celles de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et ceci à partir de ( $\phi = 1.5$ ).

En mélange pauvre ( $\phi < 1$ ), les quantités de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O produites au cours des combustions neutre ( $\phi = 1$ ) et oxydantes ( $\phi < 1$ ) sont tout à fait les mêmes. Néanmoins, on constate que leurs concentrations augmentent en fonction de la richesse, ceci s'explique par le fait que leurs concentrations augmentent non pas parce que les quantités de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O augmentent, mais uniquement à cause de l'augmentation de la fraction du combustible dans le mélange avec la richesse. Pour ce qui est des espèces ( NO, OH, O, N, H ) leurs concentrations augmentent considérablement en mélange pauvre pour atteindre leur maximum au voisinage de la stoechiométrie et diminuer ensuite rapidement en mélange riche.

En ce qui concerne  $O_2$  et  $N_2$  la diminution de leurs concentrations avec la richesse s'explique par le fait que  $O_2$  et  $N_2$  proviennent de l'air et que la diminution de la fraction de l'air en fonction de la richesse entraîne obligatoirement la diminution de celles de  $O_2$  et  $N_2$ .

PI/TI

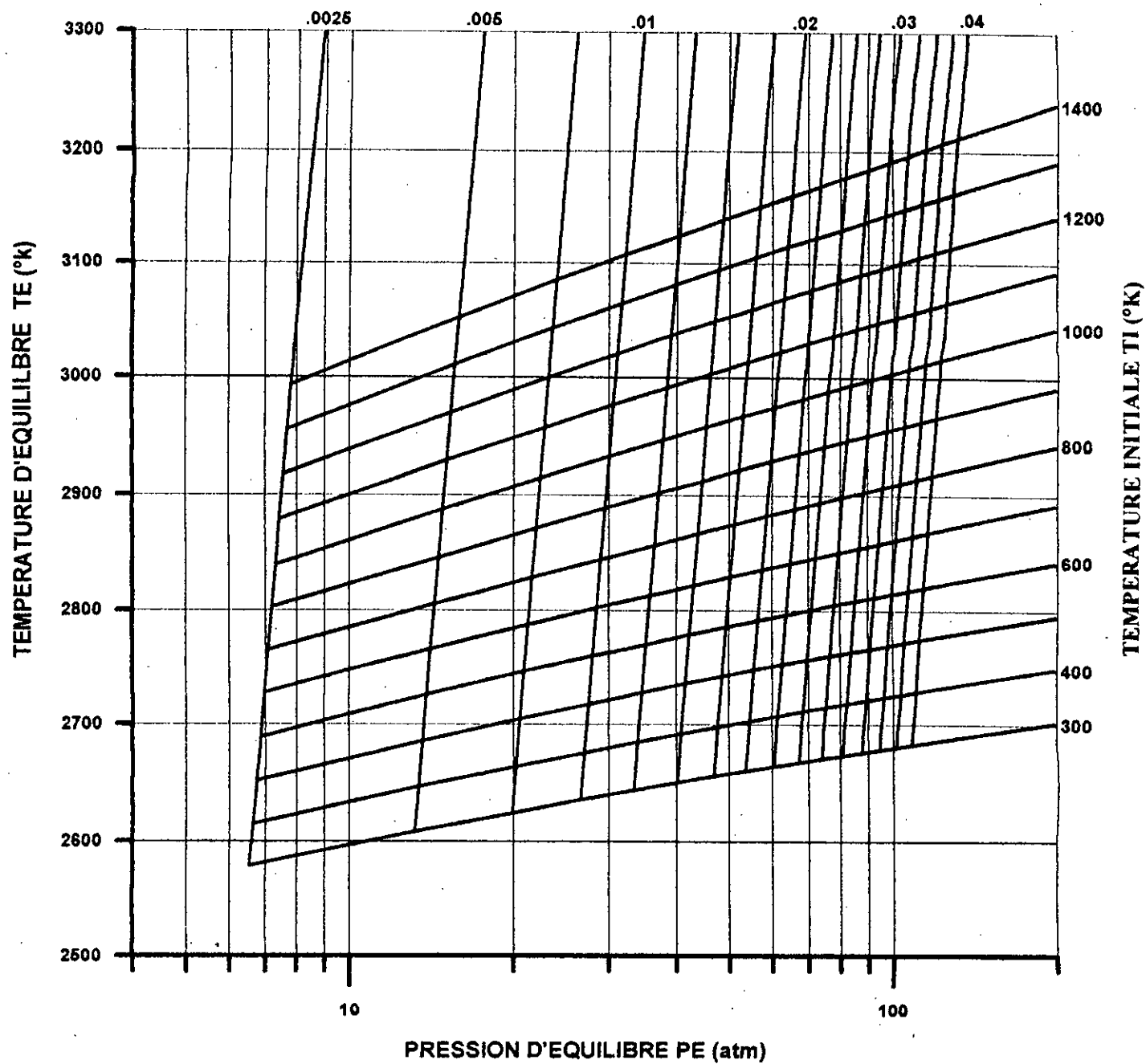


Fig (A-1-1)- TEMPERATURE ET PRESSION D'EQUILIBRE DE LA COMBUSTION DU METHANE (CH4).(richesse=1)

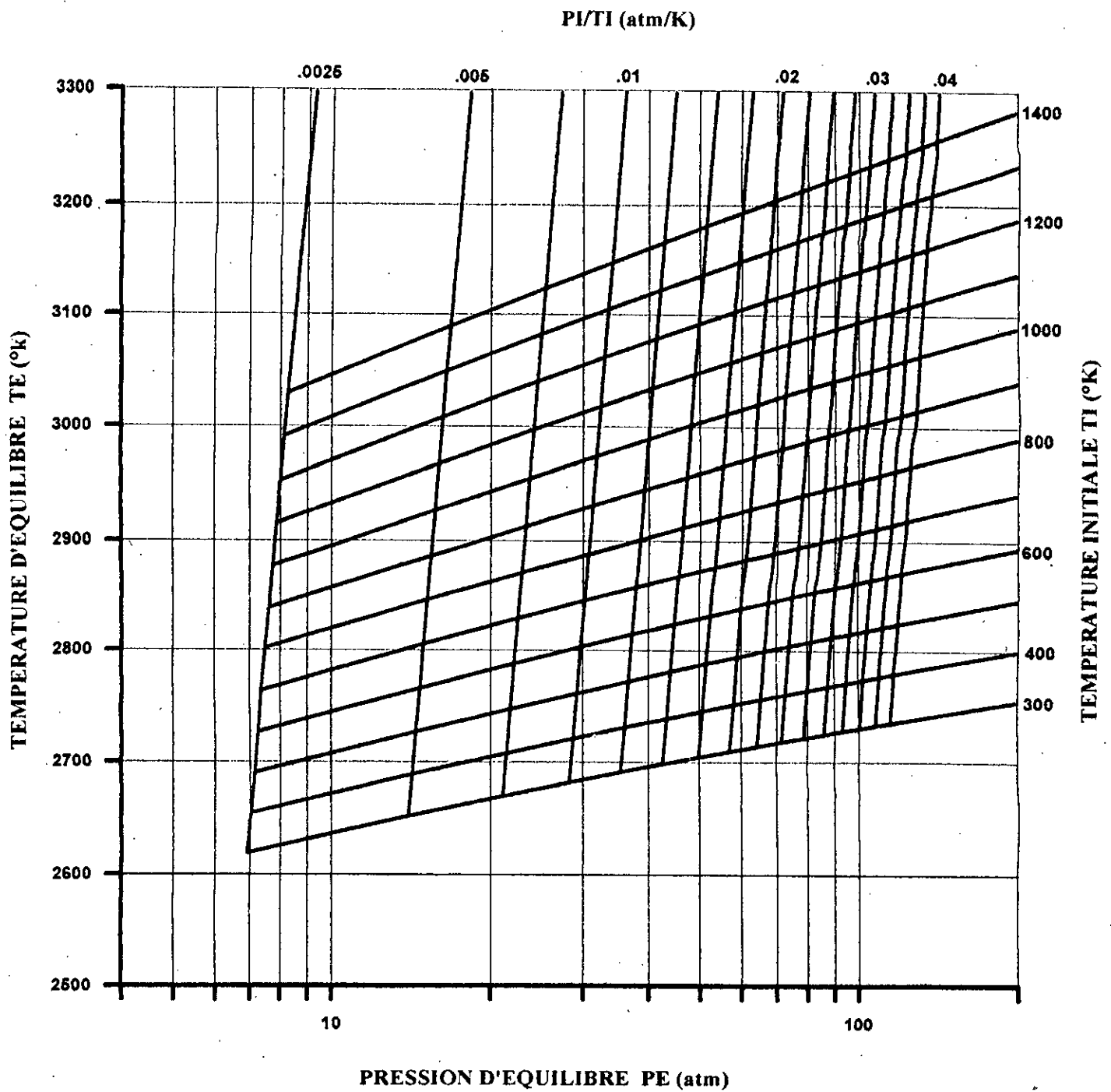
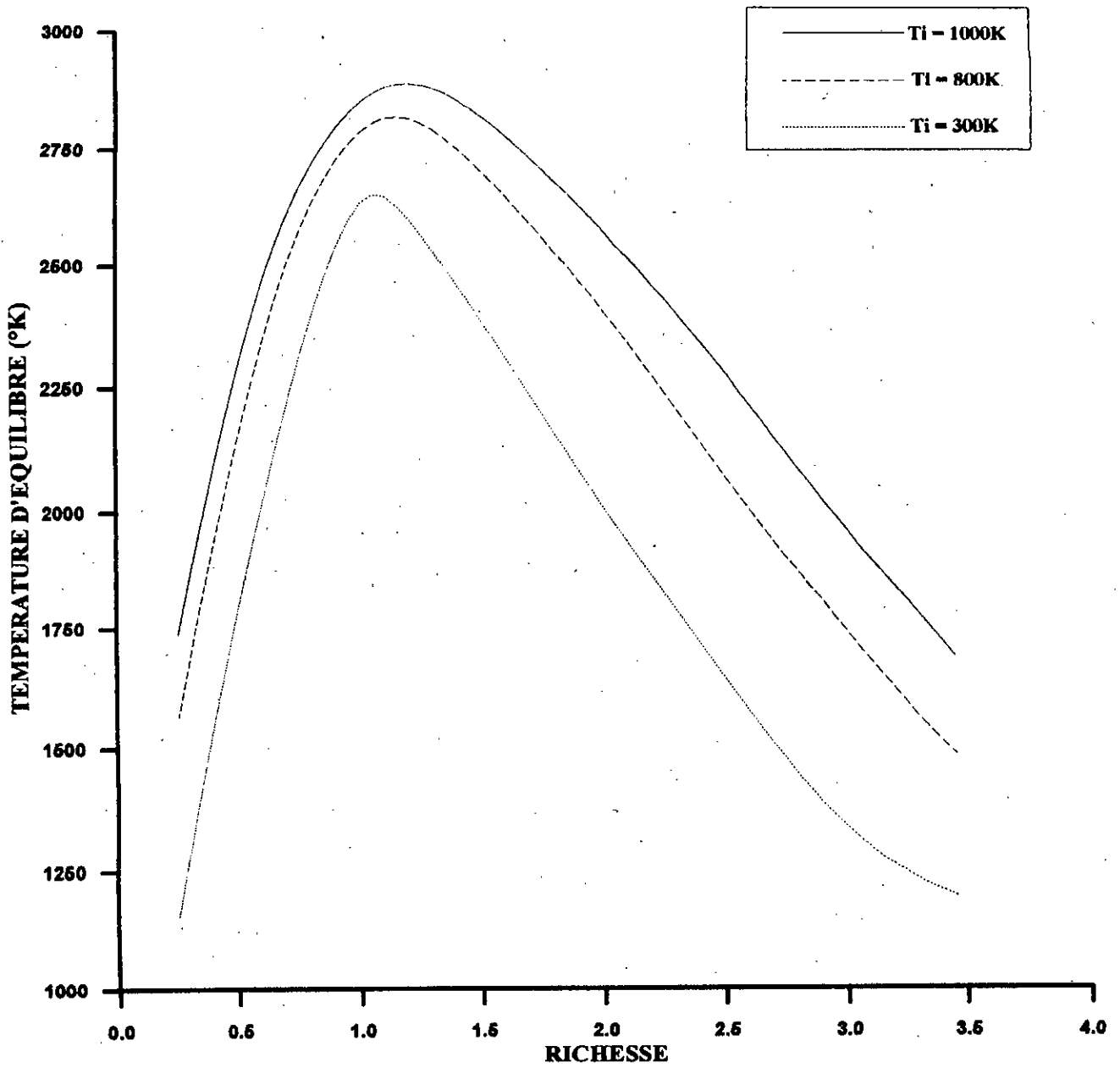


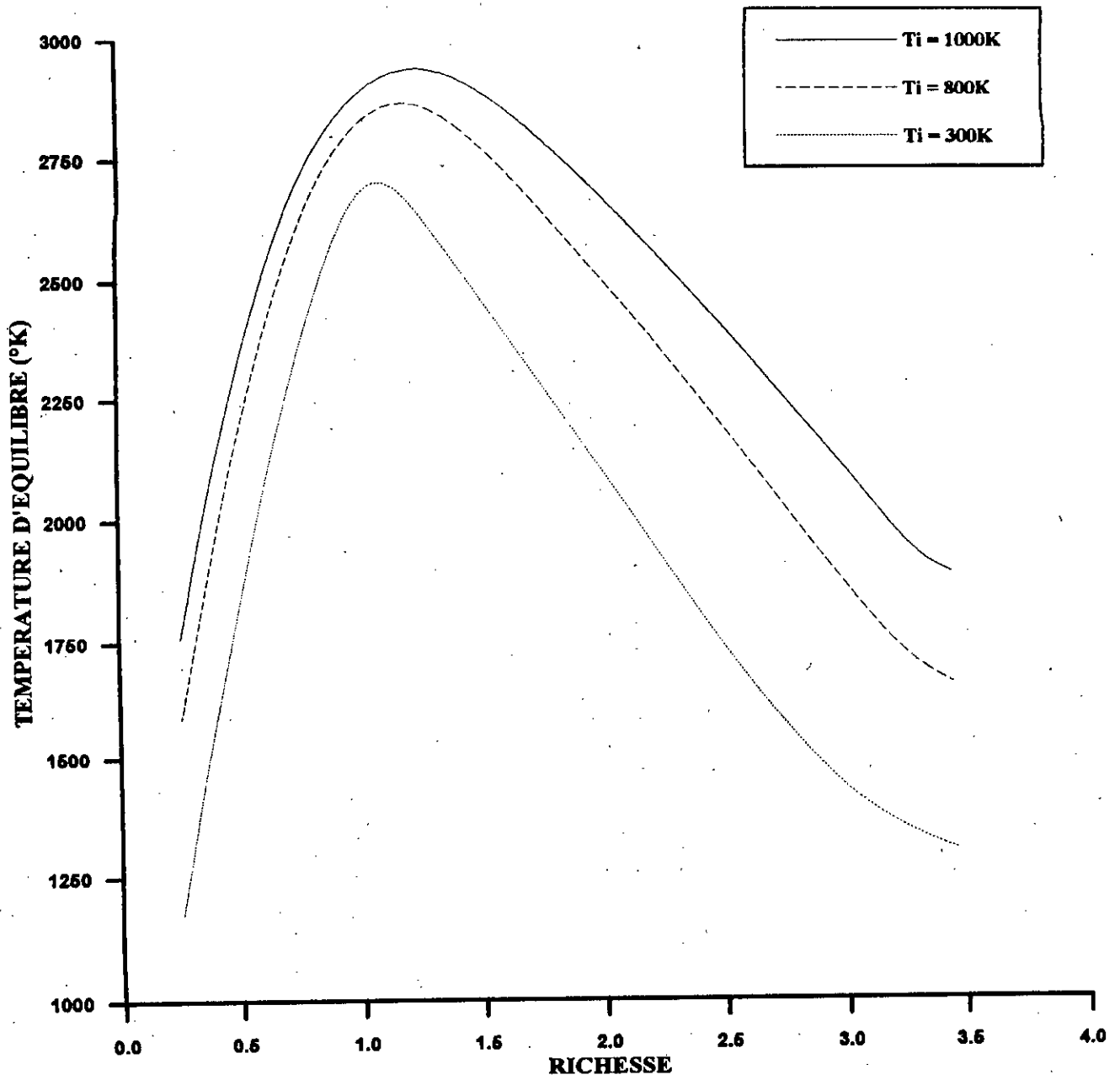
Fig (A-1-2)- TEMPERATURE ET PRESSION D'EQUILIBRE DE LA COMBUSTION DU PROPANE (C3H8).(richesse=1)





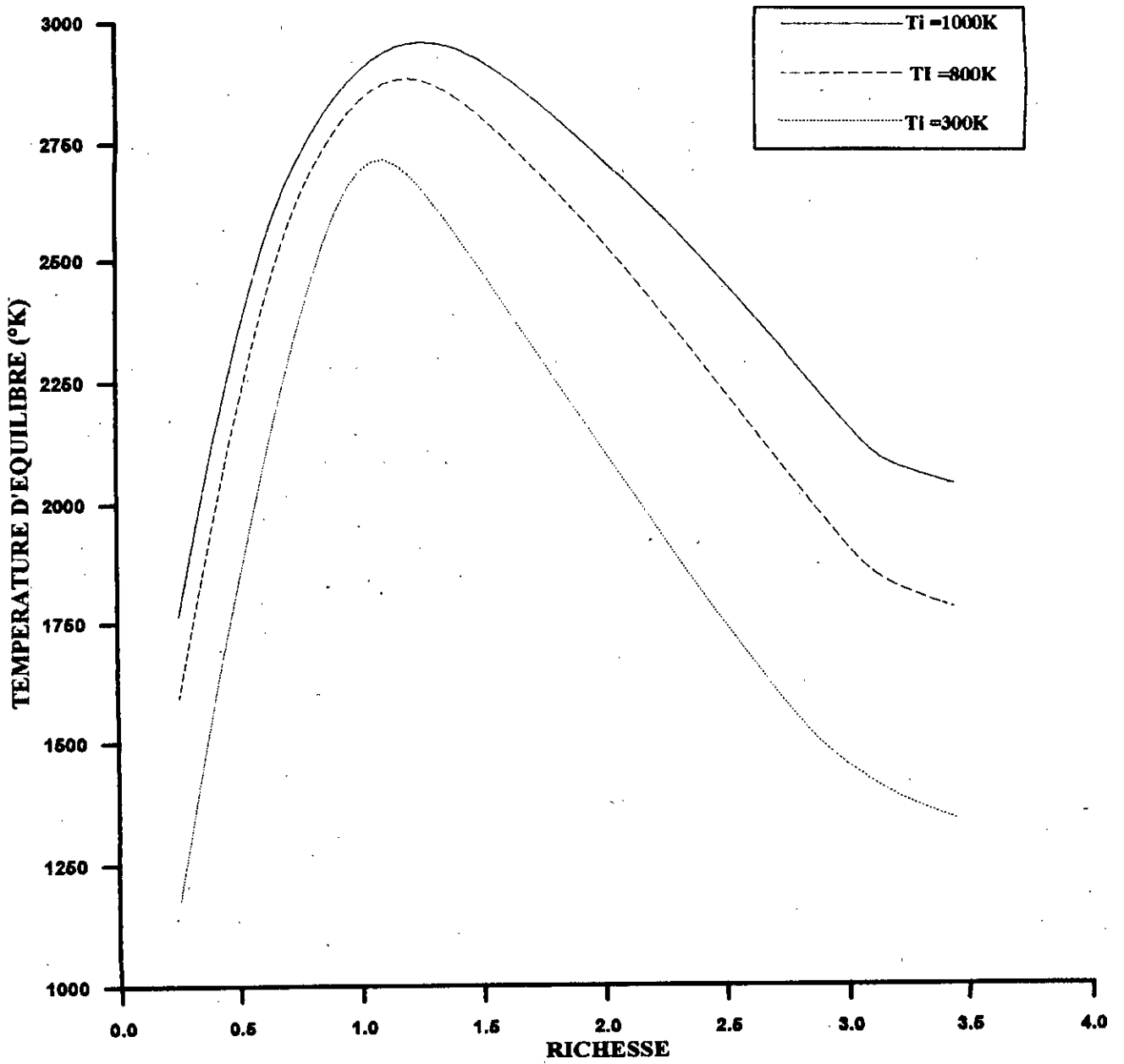
**Fig(A-2-1)- VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE EN FONCTION DE LA RICHESSE.**

Méthane (CH<sub>4</sub>), P<sub>i</sub>=3atm.

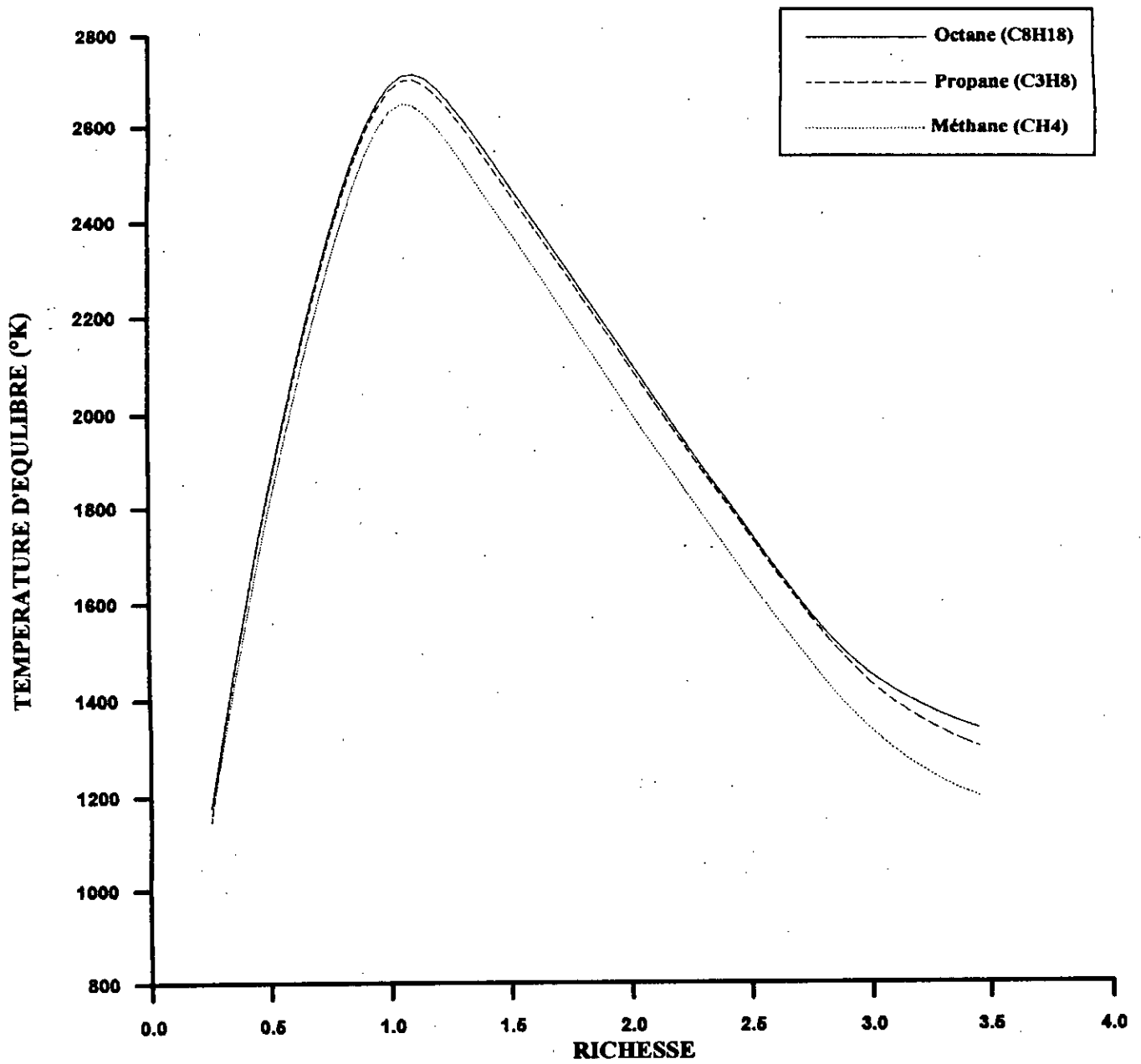


fig(A-2-2)- VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE  
 EN FONCTION DE LA RICHESSE.  
 Propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), P<sub>i</sub> = 3atm.



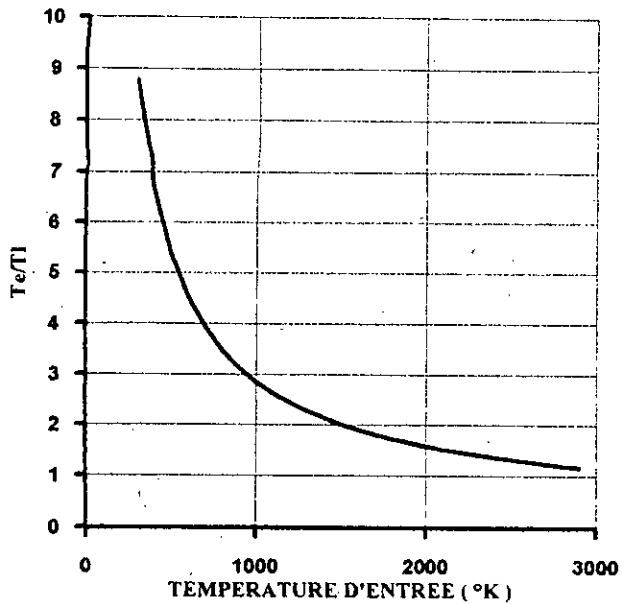


**Fig(A-2-3)- VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE  
EN FONCTION DE LA RICHESSE.  
Octane(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), Pi = 3atm.**

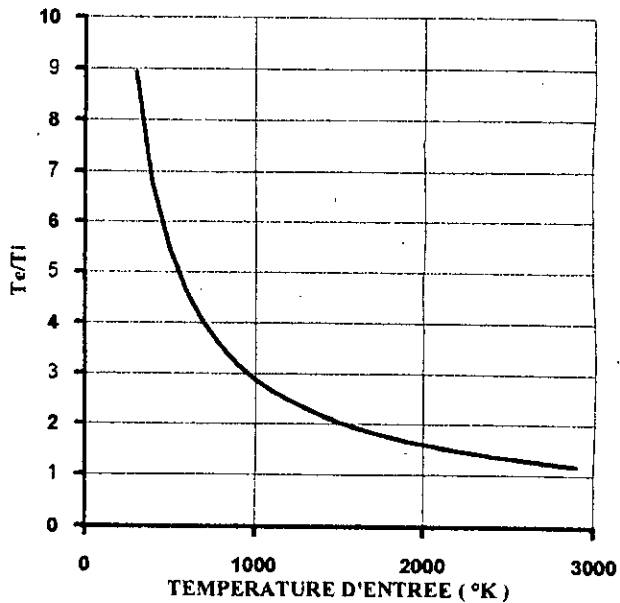


**Fig(A-2-4)- VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE  
EN FONCTION DE LA RICHESSE.**

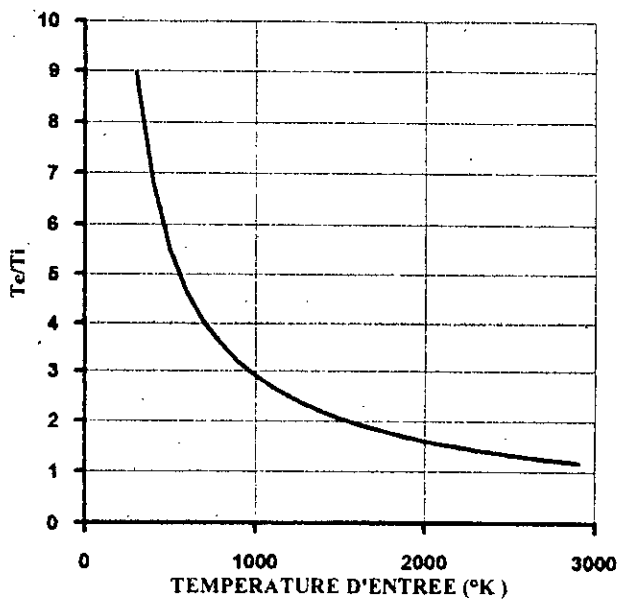
$T_i = 300k, P_i = 3atm.$



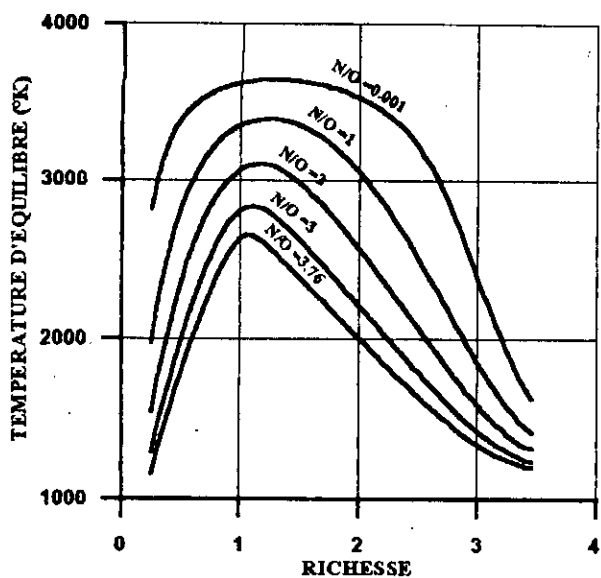
Fig(A-3-1)- Variation de la température d'équilibre avec la température d'entrée.  
Méthane (CH4),  $P_i = 3 \text{ atm}$ , richesse=1.



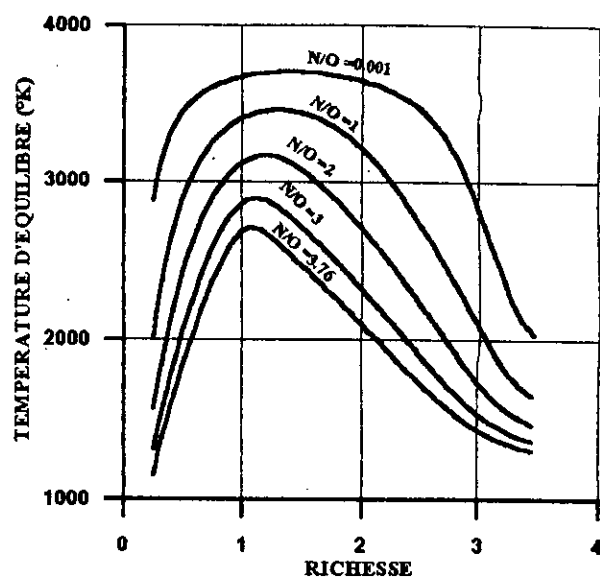
Fig(A-3-2)- Variation de la température d'équilibre avec la température d'entrée.  
Propane (C3H8),  $P_i = 3 \text{ atm}$ , richesse=1.



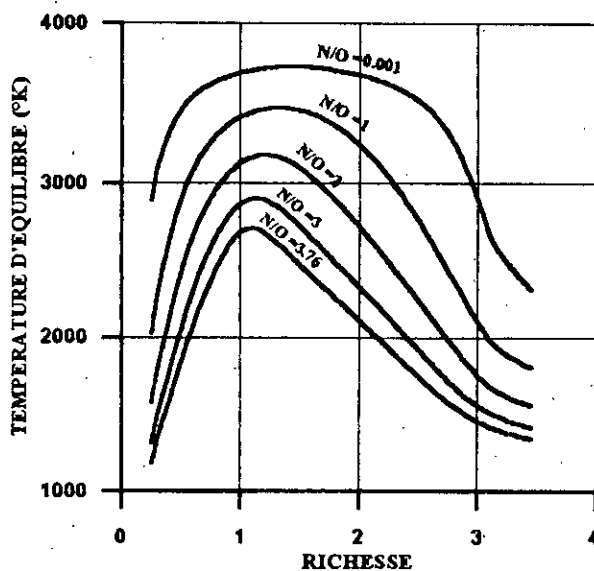
Fig(A-3-3)- Variation de la température d'équilibre avec la température d'entrée.  
Octane (C8H18),  $P_i = 3 \text{ atm}$ , richesse=1.



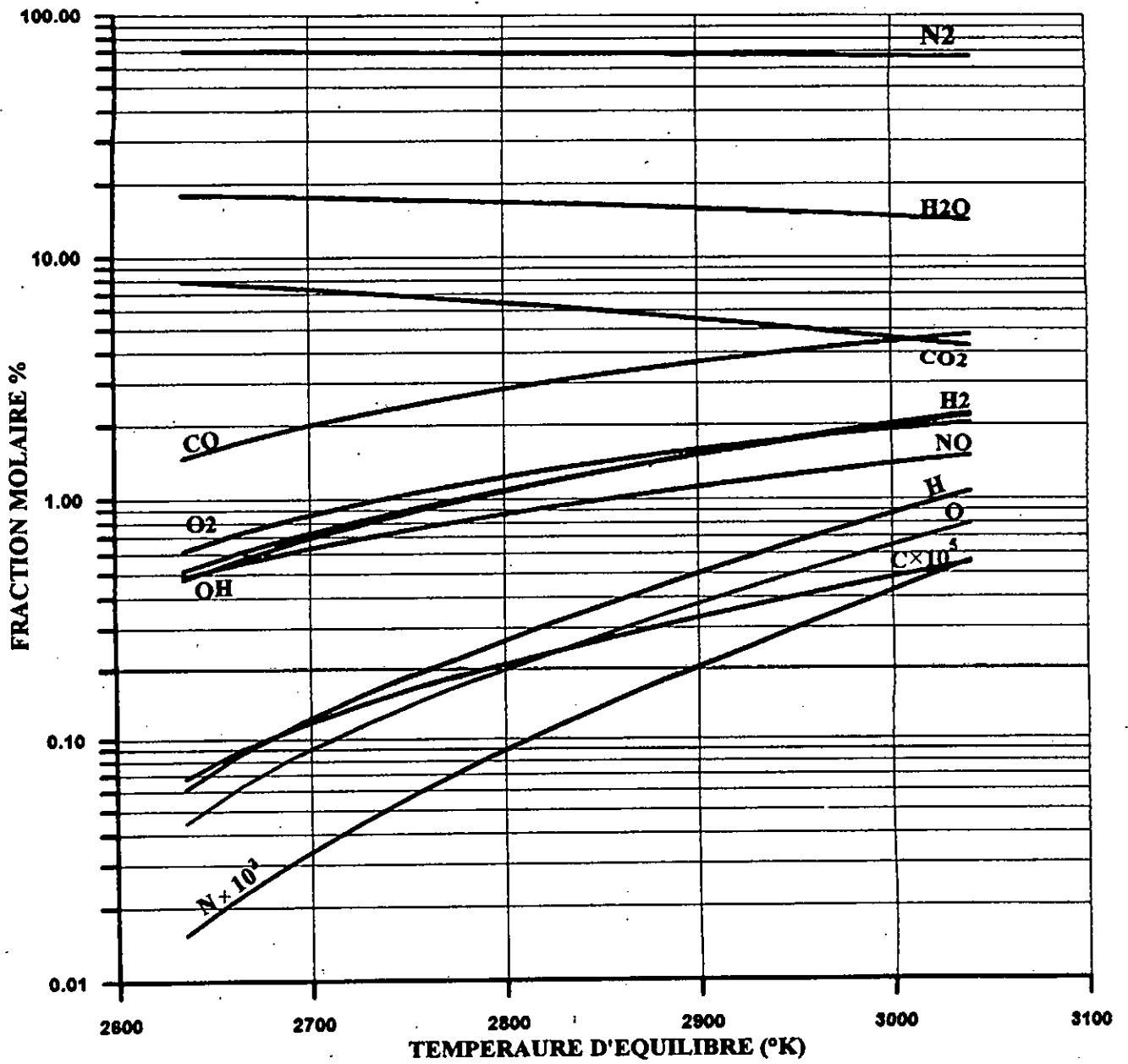
Fig(A-4-1)- Variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse.  
Méthane (CH<sub>4</sub>), T<sub>i</sub> = 300K, P<sub>i</sub> = 3atm.



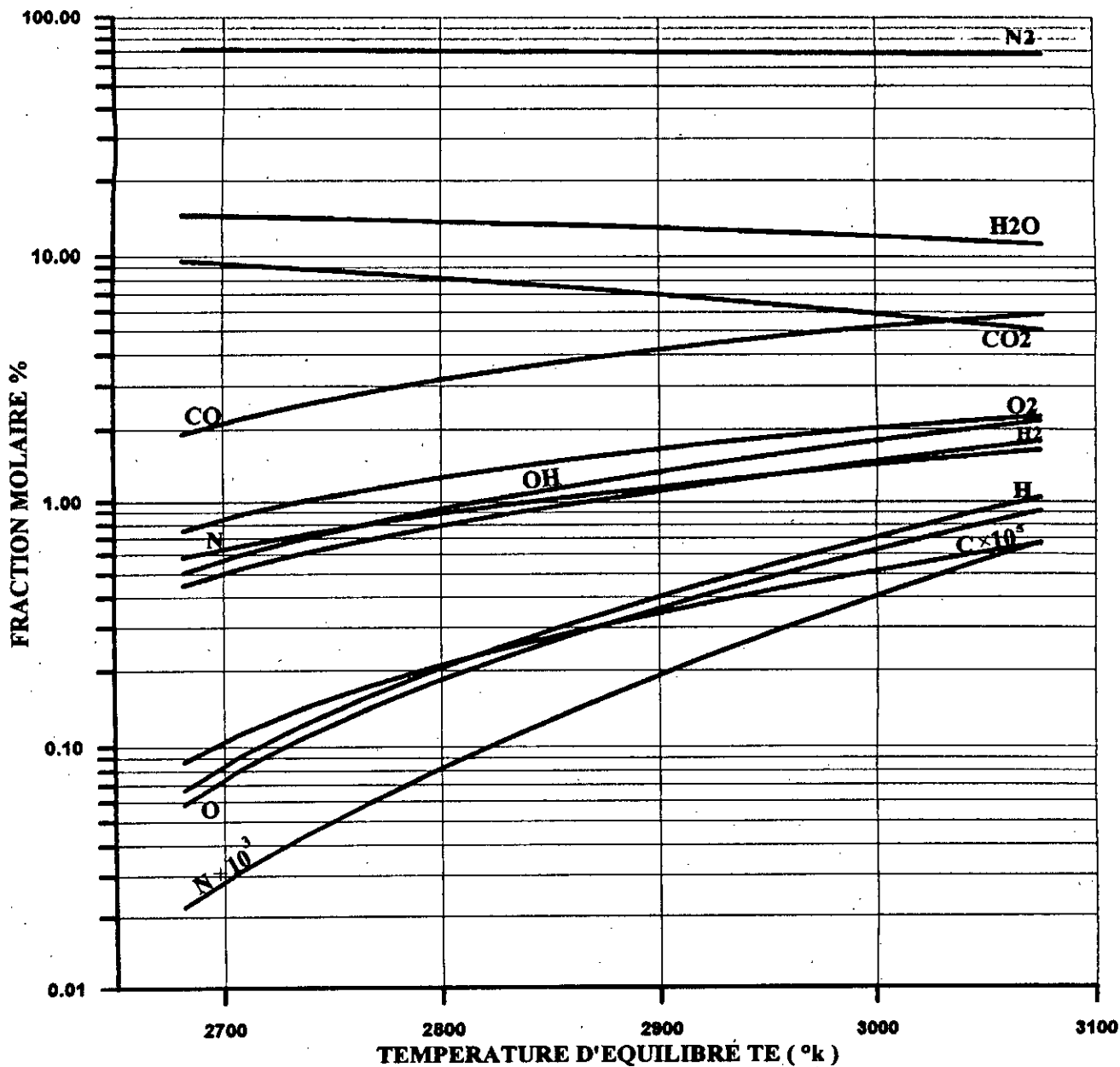
Fig(A-4-2)- Variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse.  
Propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), T<sub>i</sub> = 300K, P<sub>i</sub> = 3atm.



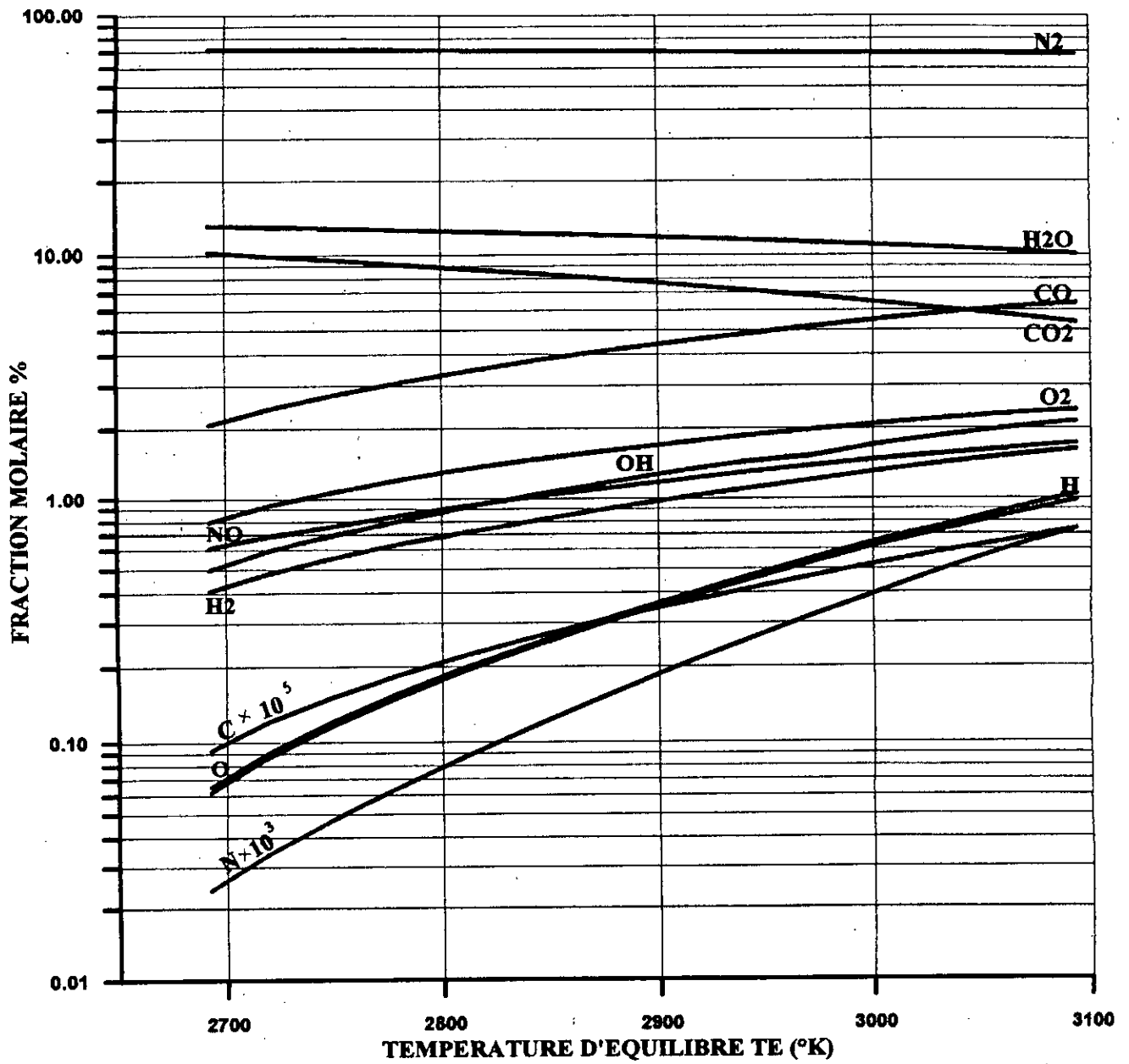
Fig(A-4-3)- variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse.  
Octane (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), T<sub>i</sub> = 300K, P<sub>i</sub> = 3atm.



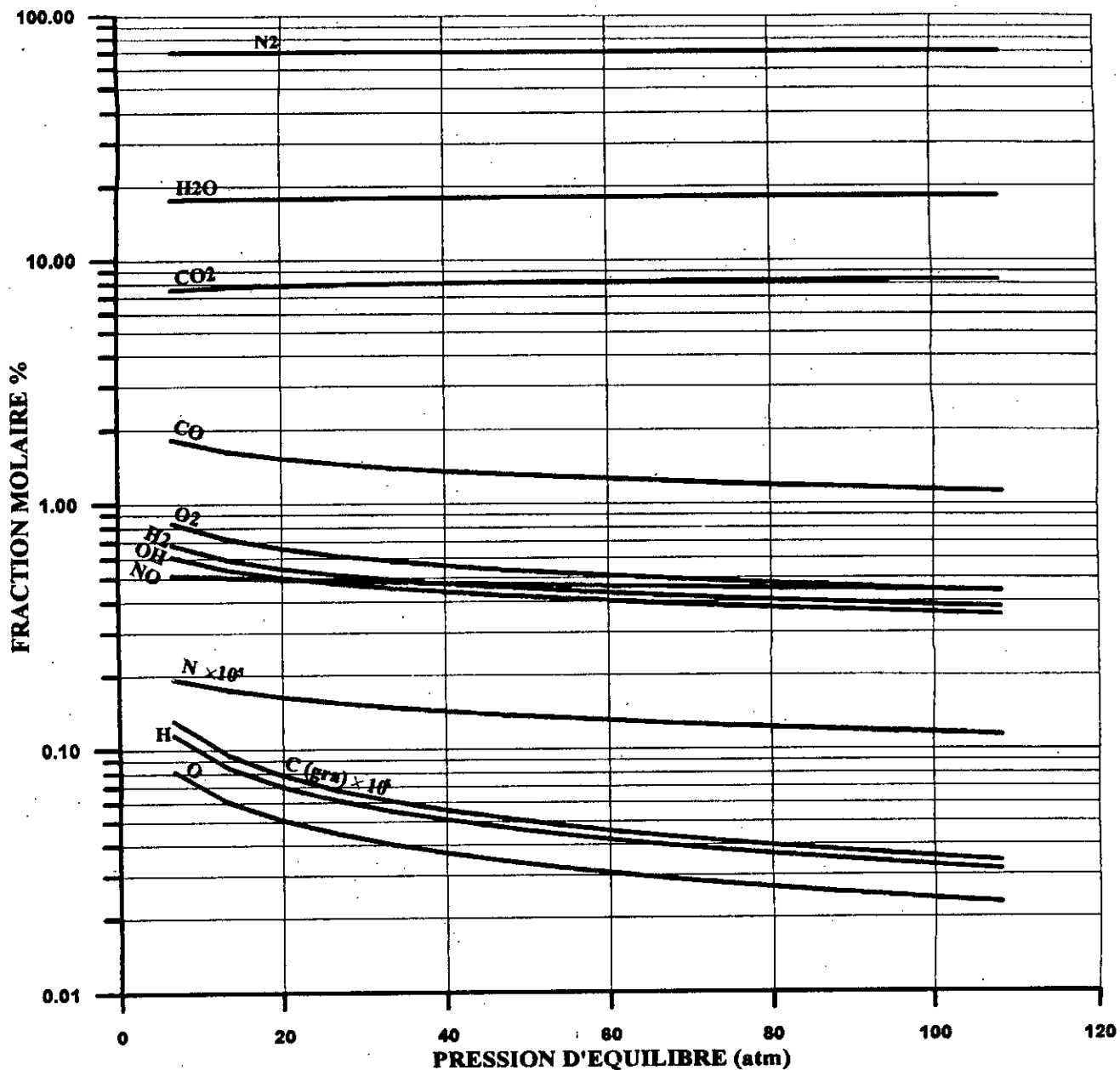
Fig(B-1-1)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE. Méthane(CH<sub>4</sub>), P<sub>i</sub> = 3 atm, richesse=1, T<sub>i</sub> = 300 → 1400K



**Fig(B-1-2)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE.**  
 Propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), P<sub>i</sub>=3atm, richesse=1, T<sub>i</sub>= 300 →1400K

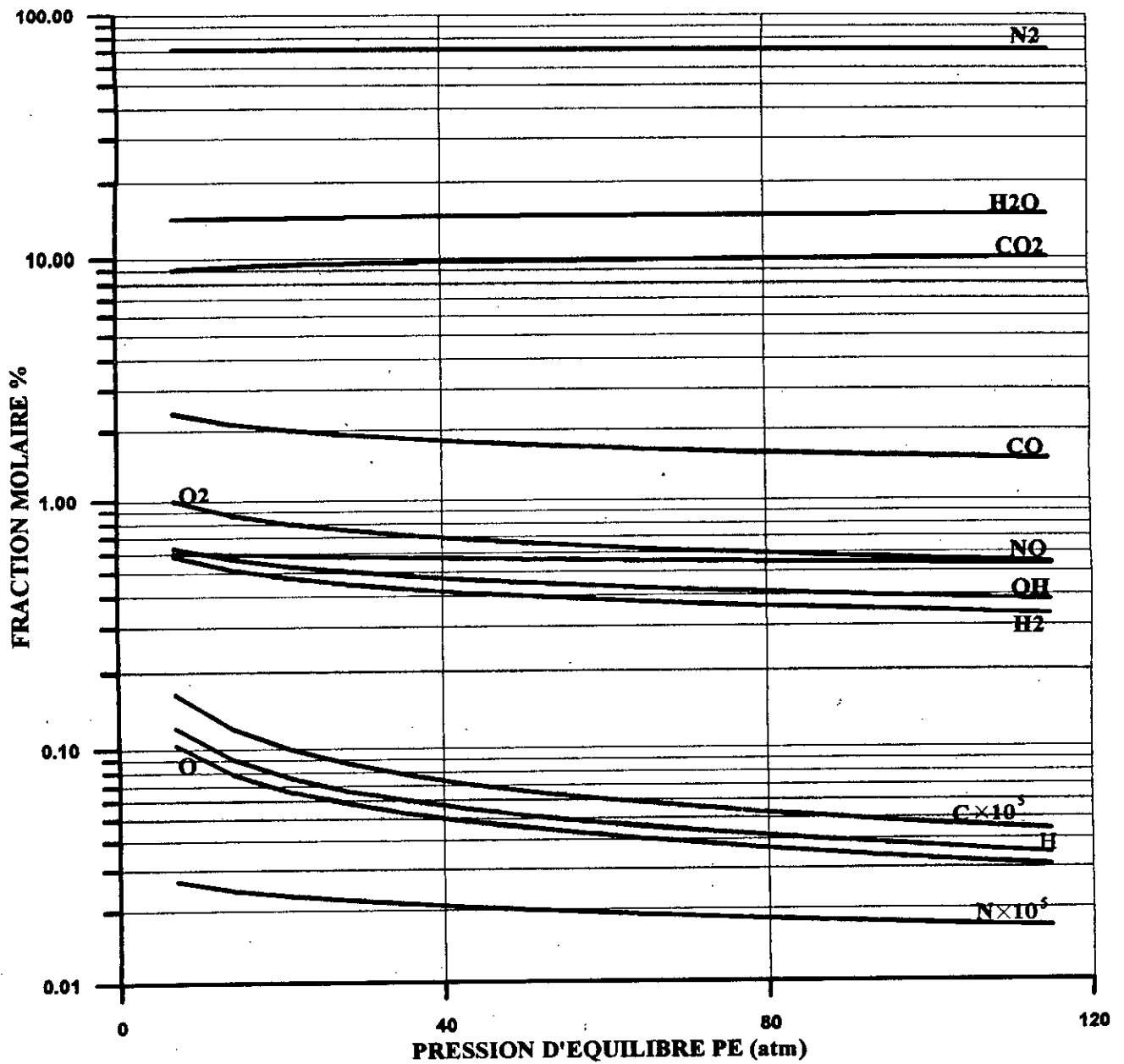


Fig(B-1-3)- VAIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE.  
 Octane (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), P<sub>i</sub>=3atm, richesse=1, T<sub>i</sub>= 300 → 1400K.

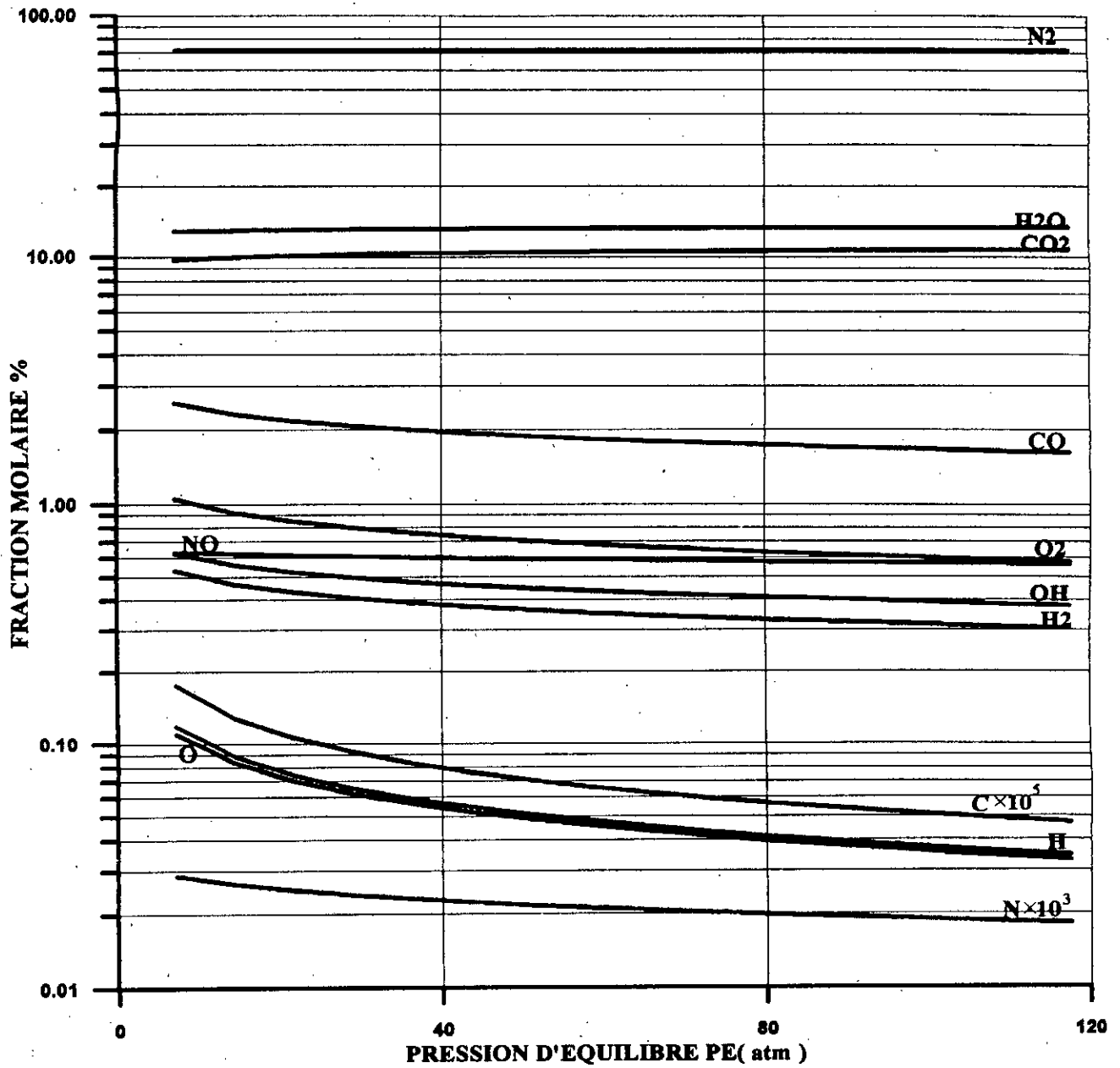


Fig(B-1-4)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA PRESSION D'EQUILIBRE.  
Méthane (CH<sub>4</sub>), T<sub>i</sub> = 300K, richesse = 1.





Fig(B-1-5)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA PRESSION D'EQUILIBRE.  
Propane(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), T<sub>i</sub> = 300K, richesse=1.



Fig(B-1-6)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA PRESSION D'EQUILIBRE.  
 Octane (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), T<sub>i</sub> =300K, richesse=1

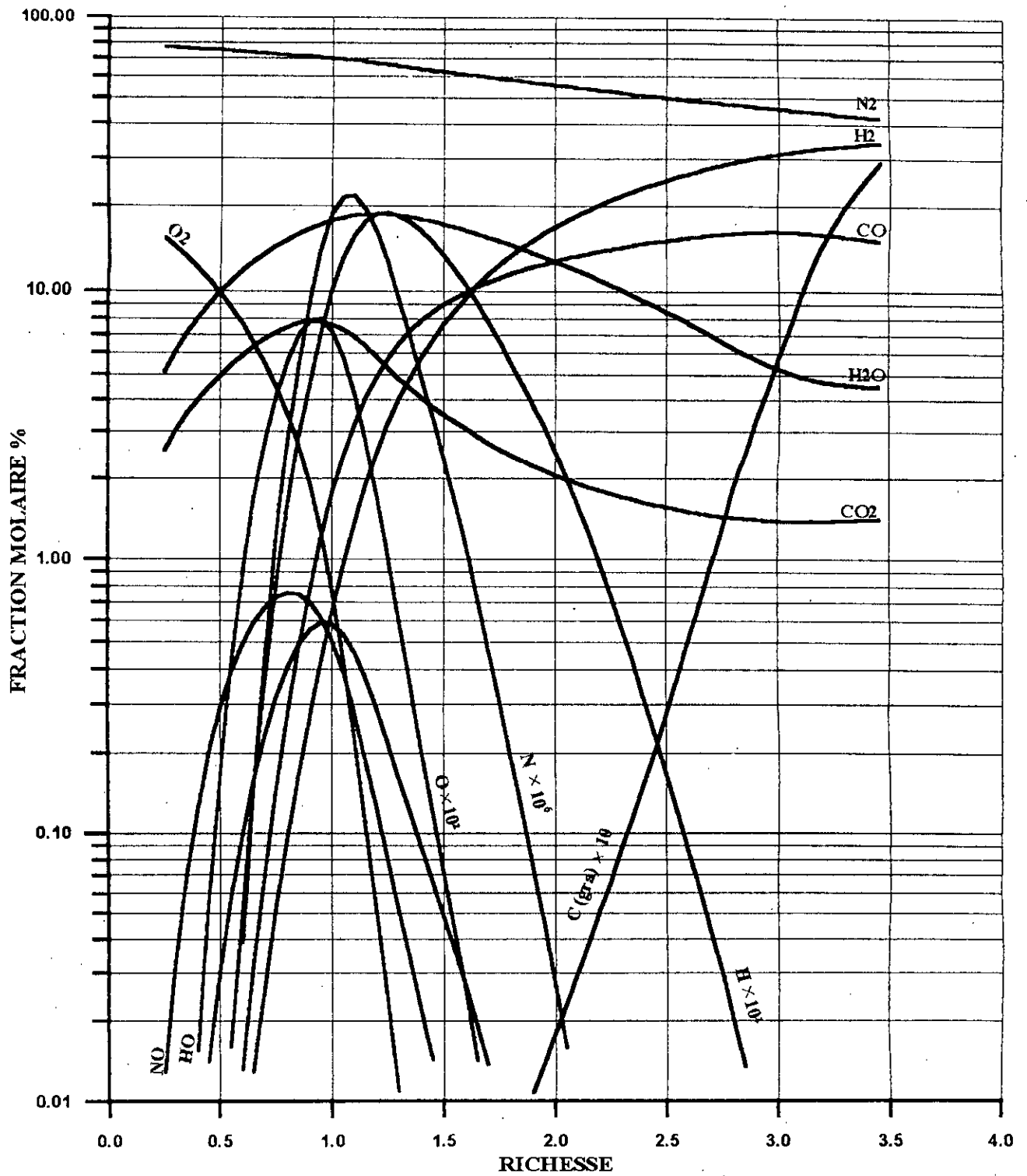


Fig (B-2-1)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA RICHESSE.

Méthane (CH4),  $T_i = 300K$ ,  $P_i = 1atm$ .

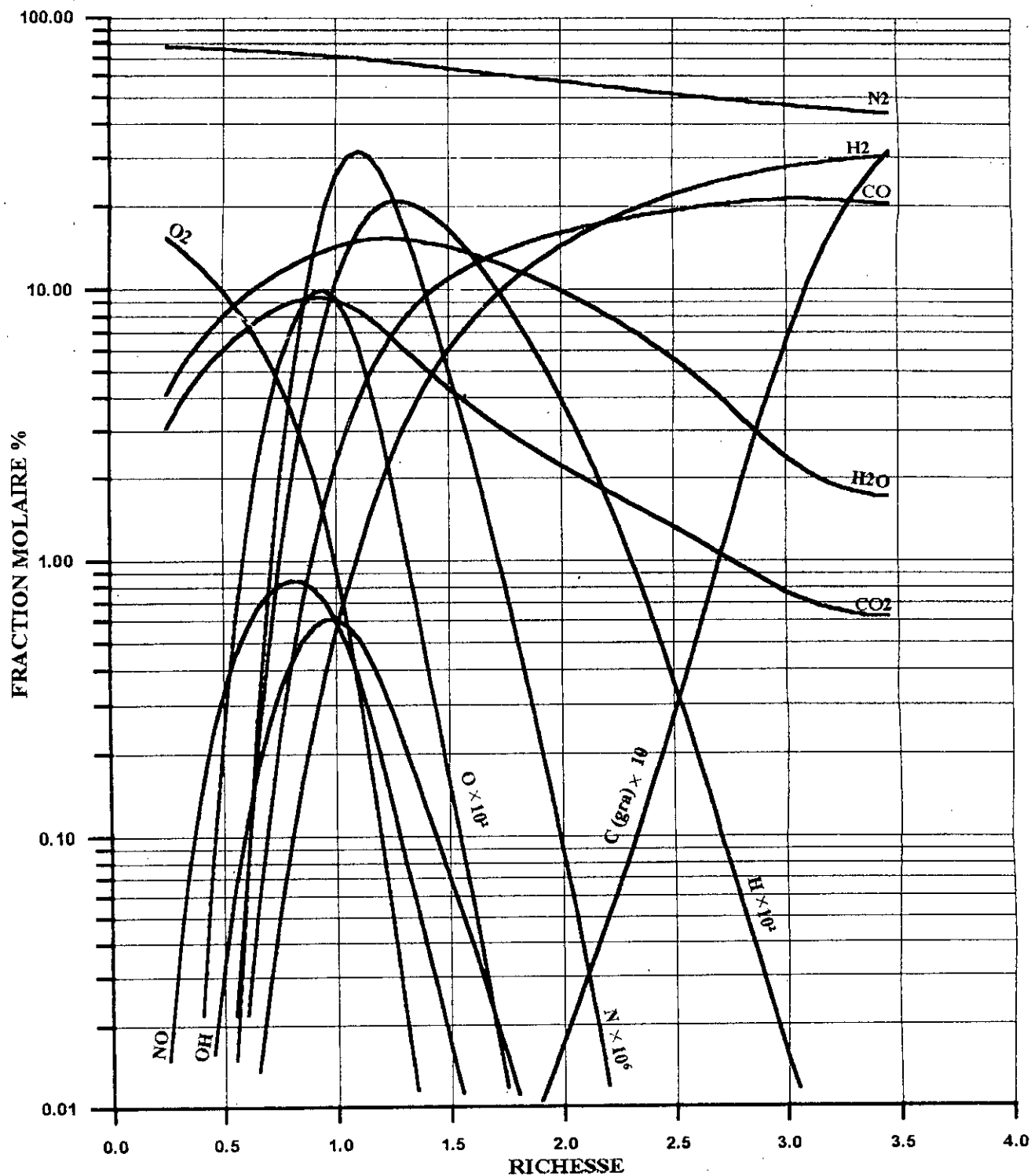
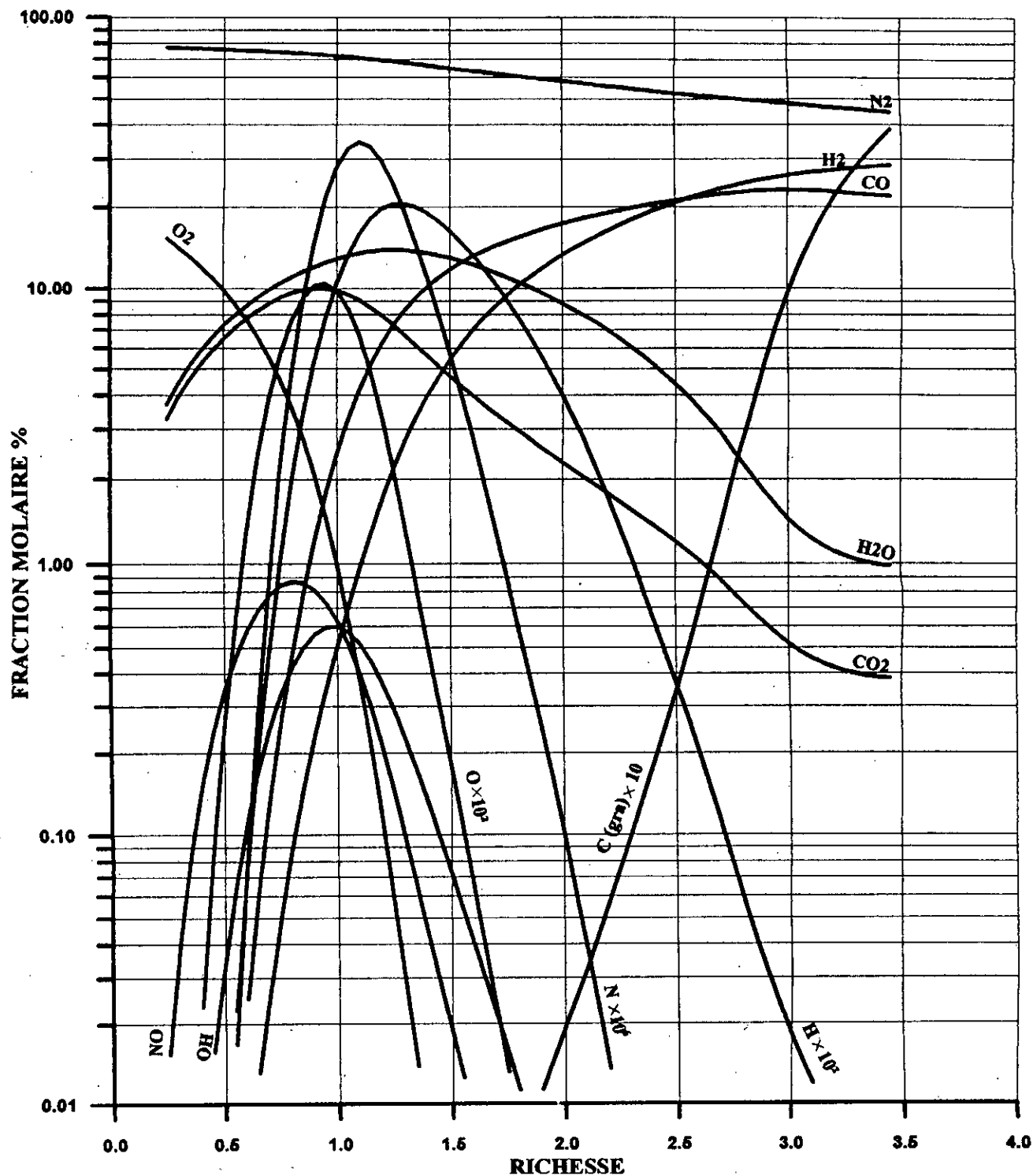


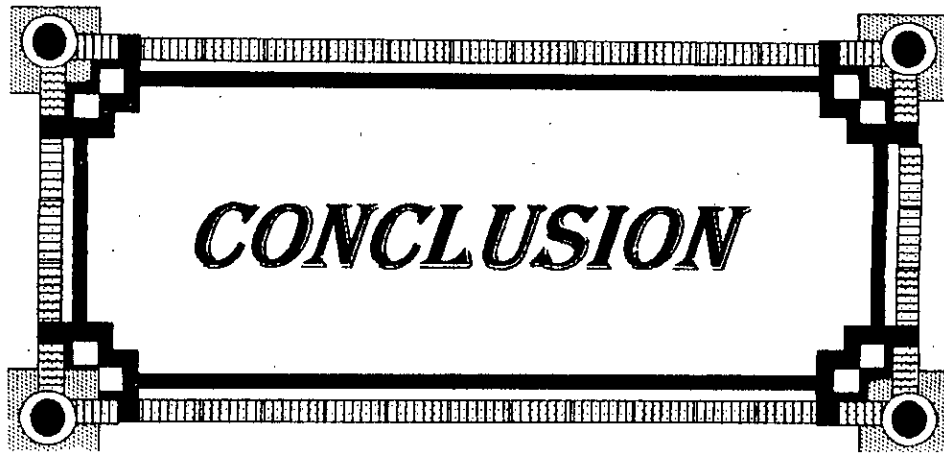
Fig (B-2-2)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA RICHESSE.

Propane(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), T<sub>i</sub> = 300K, P<sub>i</sub> = 1atm.



Fig(B-2-3)- VARIATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA RICHELSE.

Octane (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), T<sub>i</sub> = 300K, P<sub>i</sub> = 1atm.



***CONCLUSION***

## CONCLUSION:

La combustion est un phénomène dont l'étude complète nécessite l'intervention de trois disciplines fondamentales:

- la chimie
- la thermodynamique
- l'aérodynamique

Aucune autre analyse de phénomène ne peut être aussi étroitement liée à ces trois sciences.

Dans le présent travail, nous avons seulement présenté:

- les aspects physico-chimiques de la combustion.
- les équations de combustion traduisant le résultat final de la réaction chimique en tant que produits formés.

Pour ce faire nous avons fait appel à quelques notions de chimie et de la thermodynamique.

Les résultats obtenus et la représentation de ceux-ci sous forme de graphiques nous ont permis de mieux voir l'influence des différents paramètres (P, T, composition, etc.) sur la pression et la température d'équilibre ainsi que sur la composition des produits de combustion.

Nous soulignons plus précisément le rôle très important du phénomène de dissociation aux températures élevées (plus de 2000K) et ses répercussions plus ou moins importantes sur la température d'équilibre.

Par ailleurs les différentes courbes représentées dans cette étude peuvent être exploitées selon l'objectif recherché (maximum d'énergie libérée, moins de polluants possibles, etc.).

Puisque nul travail ne peut être parfait, nous laisserons à d'autres étudiants le soin de l'enrichir, de le compléter et de combler ses lacunes.

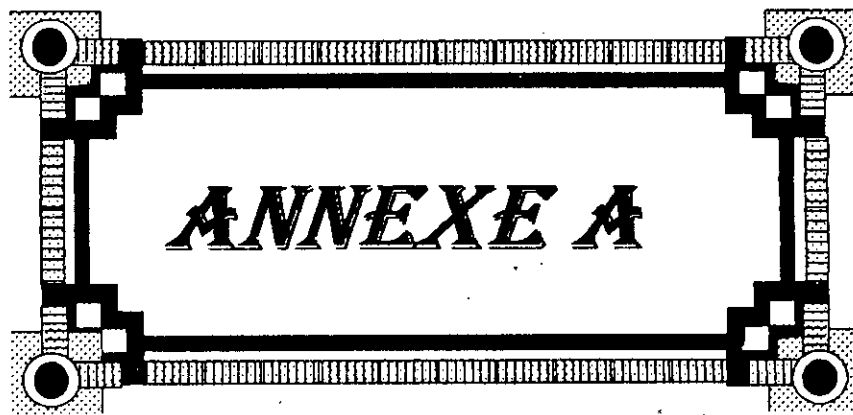
Enfin, nous espérons que notre contribution à l'étude de la combustion sera utile et bénéfique aux recherches qui seront faites dans ce domaine.

## BIBLIOGRAPHIE



- [1]: Professeur SEKKAL ZOHIR, "Introduction à la thermodynamique chimique". 3<sup>me</sup> édition 1984. O.P.U ALGER.
- [2]: GORDAN J.VAN WYLEN, RICHARD E. SONNTAC, PIERRE DESROCHES, "Thermodynamique appliquée". E.R.P. 1981 Monreal, Qu bec, Canada.
- [3]: J. WANATZ, "The mécanisms of high temperatue combustion of propane and butane. Combustion science and technologie".
- [4]: J.M. SMITH, "Introduction to chemical engeneering thermodynamics". 4<sup>me</sup> édition 1987. Mc Graw-Hill NEWYORK.
- [5]: B. LEWIS ET VON ELBE "Combustion flames and explosion of gases" Academic Press, NEWYORK, 1961
- [6]: A. VAN TIGGELEN, J.C. BALAGEANU, J. BURGER, B. SALÉ, L.SAJUE P.J. VAN TIGGELEN, "oxydations et combustions". 1968 éditions technip PARIS.
- [7]: E. PERTHUIS, "La combustion industrielle". 1983 éditions Technip PARIS.
- [8]: J. SERRUGUE et M.BARRERE, "Combustion". 1963 Librairie polytechnique Ch. B ranger.
- [9]: M.L. SMITH, "Fuels and combustion". Mc Graw-Hill, NEWYORK, 1952.
- [10]: G. DE SOETE, "Aspects physiques et chimiques de la combustion". 1976 édition technip PARIS.
- [11]: S. BELAKHOWSKY, "Introduction aux combustibles et à la combustion". PARIS, technip et documentation 1978.
- [12]: E.M. GOODGER, "Hydrocarbon fuels". LONDON Mac Millan, 1975.





***ANNEXE A***

```

c      =====
c      Ceci est un programme qui calcule la temperature d'equilibre,
c      la pression d'equilibre et la composition des produits de la
c      combustion a volume constant d'un hydrocarbure CnHm pour
c      des conditions initiales de temperature et de pression donnees.
c      =====
c      *****Programme Principal*****
c      =====
c      implicit real(K,L),integer(Z)
c      dimension u(4,5)
c      read phi, w,x,y,z,pi,ti,delhf,cf1,cf2,cf3
c      ----- Creation des fichiers -----
c      open(1,file='comb.don',status='old')
c      open(2,file='comb.res',status='unknown')
c      -----
c      ----- lecture des donnees -----
c      =====
c      PHI      :  richesse
c      T        :  temperature d'equilibre (K)
c      Delt     :  incrementation sur la temperature
c      atomc    :  nombre d'atomes de carbone
c      atomh    :  nombre d'atomes d'hydrogene
c      atomo    :  nombre d'atomes d'oxygene
c      atomn    :  nombre d'atomes d'azote
c      delhf    :  enthalpie de formation de l'hydrocarbure(kcal/Kmol)
c      cf1,cf2,cf3 : coefficients de l'equation Cp/R =A+BT+CT**2
c      A,B,C,D   :  nombre de moles de (H2), (H2O), (CO2) et (N2)
c      Pi       :  pression initiale (atm)
c      Ti       :  temperature initiale (K)
c      =====
c      read(1,*)phi,t,delt
c      read(1,*)atomc,atomh,atomo,atomn,delhf,cf1,cf2,cf3
c      read(1,*)a,b,c,d
c      read(1,*)pi,ti
c      do 38 ti=300,1400,100
c      rco=phi*atomc/atomo
c      rch=atomc/atomh
c      rno=atomn/atomo
c      atoms=atomc+atomh+(atomo+atomn)/phi
c      sumi=1.+(atomo+atomn)*0.5/phi
c      do 600 piti=0.0025,0.04,.0025
c      piti=pi/ti
c      -----
c      ----- CALCUL DE L'ENERGIE INTERNE TOTALE DES REACTIFS -----
c      -----
c      tr=298.16
c      tod1=ti-tr
c      tod2=(ti**2-tr**2)*(1.0E-03)/2
c      tod3=(ti**3-tr**3)*(1.0E-06)/3
c      rti=1.987*ti
c      hro2=6.148*tod1+3.102*tod2-0.923*tod3
c      hrn2=6.524*tod1+1.250*tod2-0.001*tod3
c      hf=delhf+cf1*tod1+cf2*tod2+cf3*tod3
c      urea=hf+(atomo*hro2+atomn*hrn2)*0.5/phi-sumi*rti
c      m=0
c      ud1=0.
75      peme=pi*t/(ti*sumi)
c      sqpm=sqrt(peme)
c      -----
c      ----- CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE -----
c      -----
c      t12=0.001*(t-1200.)
c      t16=0.001*t12*(t-1600.)

```

```

t20=0.001*t16*(t-2000.)
t24=0.001*t20*(t-2400.)
t28=0.001*t24*(t-2800.)
logk1=-7.742+7.645*t12-3.866*t16+1.607*t20-.558*t24+.156*t28
logk2=-7.896+6.803*t12-3.366*t16+1.393*t20-0.495*t24+0.151*t28
logk3=-8.922+7.910*t12-3.931*t16+1.630*t20-0.586*t24+0.194*t28
logk4=-7.531+6.859*t12-3.408*t16+1.418*t20-0.514*t24+0.170*t28
logk5=-6.705+6.100*t12-3.014*t16+1.249*t20-0.446*t24+0.141*t28
logk6=-17.310+12.833*t12-6.266*t16+2.526*t20-0.871*t24+0.234*t28
logk7=-3.279+2.463*t12-1.231*t16+0.513*t20-0.184*t24+0.059*t28
logk8=-9.498+3.110*t12-1.488*t16+0.607*t20-0.213*t24+0.073*t28
k1=exp(2.3026*logk1)
k2=exp(2.3026*logk2)
k3=exp(2.3026*logk3)
k4=exp(2.3026*logk4)
k5=exp(2.3026*logk5)
k6=exp(2.3026*logk6)
k7=exp(2.3026*logk7)
k8=exp(2.3026*logk8)
c ----- APPEL DU SOUS-PROGRAMME COMPROD -----
call comprod(k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,peme,sqpm,
*a,b,c,d,e,f,g,h,p,q,r,s,rco,rno,rch,atoms,d1,*120,*404)
c -----
c ----- CALCUL DE L'ENERGIE INTERNE TOTALE DES PRODUITS -----
c -----
404 td1=t-tr
td2=(t**2-tr**2)/2.
td3=(t**3-tr**3)/3.
td4=(t**4-tr**4)/4.
td5=(t**5-tr**5)/5.
td6=(t**6-tr**6)/6.
rt=1.987*t
utco2=-94051.8+6.039775*td1+0.1208784E-01*td2-0.6892165E-05*td3
*+0.1979687E-08*td4-0.275842E-12*td5+0.1483168E-16*td6-rt
utco=-26415.7+6.1332870*td1+0.2539359E-02*td2-0.8839086E-06*td3
*+0.1399667E-09*td4-0.8205784E-14*td5-rt
uth2o=-57597.9+6.987605*td1+0.2855784E-02*td2+0.4082449E-06*td3
*-0.4530978E-09*td4+0.9097223E-13*td5-0.5813041E-17*td6-rt
uth2=7.034649*td1-0.7481993E-03*td2+0.1414508E-06*td3
*-0.5232309E-09*td4+0.8176101E-13*td5-0.4673767E-17*td6-rt
uto2=6.014893*td1+0.3832211E-02*td2-0.2106804E-05*td3
*+0.6449786E-09*td4-0.9553103E-13*td5+0.535543E-17*td6-rt
utn2=6.170795*td1+0.2272505E-02*td2-0.7181618E-06*td3
*+0.1037995E-09*td4-0.5571979E-14*td5-rt
utno=21600.0+6.3039200*td1+0.2603326E-02*td2-0.9660826E-06*td3
*+0.1621015E-09*td4-0.9941074E-14*td5-rt
utoh=10060.0+7.212405*td1-0.1005184E-02*td2+0.1728465E-05*td3
*-0.6703618E-09*td4+0.1080689E-12*td5-0.6136047E-17*td6-rt
uto=59159.0+5.346366*td1-0.6739781E-03*td2+0.4481578E-06*td3
*-0.1411204E-09*td4+0.2201334E-13*td5-0.1307902E-17*td6-rt
uth=52089.0+4.968*td1-rt
utn=85565.0+4.958878*td1+0.1942247E-04*td2+0.4610520E-08*td3
*-0.1976284E-10*td4+0.8103602E-14*td5-0.6898808E-18*td6-rt
utc=-1.152953*td1+0.1396254E-01*td2-0.1161080E-04*td3
*+0.4917982E-08*td4-0.1016226E-11*td5+0.8125987E-16*td6-rt
upro=c*utco2+p*utco+b*uth2o+a*uth2+f*uto2+d1*utn2+s*utno+h*utoh
*e*uto+g*uth+r*utn+q*utc
ud2=ud1
c -----
c ----- COMPARAISON DE L'ENERGIE INTERNE TOTALE DES PRODUITS -----
c -----
c ----- AVEC CELLE DES REACTIFS -----
c -----
udx=upro-urea
ud1=abs(udx)
if(ud1-100.)303,303,501
501 if(udx)311,303,312

```

```

311 if(m)411,412,413
412 if(ud1-100.)303,303,212
212 m=1
    t=t+delt
    goto 75
413 if(ud1-ud2)315,303,513
315 if(ud1-100.)303,303,212
312 if(m)511,512,513
512 if(ud1-100.)303,303,515
515 m=-1
    t=t-delt
    goto 75
511 if(ud1-ud2)516,303,411
516 if(ud1-100.)303,303,515
411 t=t+delt*(1.-ud2/(ud1+ud2))
    goto75
513 t=t-delt*(1.-ud2/(ud1+ud2))
    goto75

```

```

c -----
c -- CALCUL DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE LA COMBUSTION --
c -----

```

```

303 sume=A+B+C+D1+E+F+G+H+P+Q+R+S
    pe=peme*sume
    asume=1./sume
    xh2=a*asume
    xh2o=b*asume
    xco2=c*asume
    xn2=d1*asume
    xo=e*asume
    xo2=f*asume
    xh=g*asume
    xoh=h*asume
    xco=p*asume
    xc=q*asume
    xn=r*asume
    xno=s*asume
    xsum=XH2+xH2O+XCO2+XN2+XO+XO2+XH+XOH+XCO+XC+XN+XNO
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)'nature de l hydrocarbone CnHm'
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)'n=',atomc,'          m=',atomh
    write(2,*)
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)'TEMPERATURE ET PRESSION INITIALES ET RICHESSE'
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)'TI=',ti,'          PI=',pi,'          PHI=',phi
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)'TEMPERATURE ET PRESSION D EQUILIBRE'
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)'TE=',t,'          PE=',pe
    write(2,*)
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)' FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS'
    write(2,*)'*****'
    write(2,*)'XH2=',xh2,' XH2O=',xh2o,' XCO2=',xco2
    write(2,*)'XN2=',xn2,'          XO=',xo,'          XO2=',xo2
    write(2,*)' XH=',xh,'          XOH=',xoh,'          XCO=',xco
    write(2,*)' XC=',xc,'          XN=',xn,'          XNO=',xno
c600 continue
c38 continue
120 stop
end

```

```

c =====
c ***** Fin du programme principal*****

```

```

call verif(a,b,c,d,dela,delb,delc,deld,*15,*79)
goto 178
78 return 1
79 return 2
178 end

c =====
c *****Fin du sous-programme COMPROMD*****
c =====
c
c =====
c ***** Sous-programme RESOLV *****
c ----- resolution d'un systeme d'equations lineaires -----
c ----- par la methode de GAUSS-JORDAN -----
c =====
c Subroutine resolv(dela,delb,delc,deld,u,*)
c dimension u(4,5)
c do 100 j=1,4
c if(u(j,j).eq.0)return 1
c do100 i=1,4
c if(i-j)124,100,124
124 v=u(i,j)
v=v/u(j,j)
do200 n=1,5
200 u(i,n)=u(i,n)-u(j,n)*v
100 continue
do300 j=1,4
300 u(j,5)=u(j,5)/u(j,j)
dela=-u(1,5)
delb=-u(2,5)
delc=-u(3,5)
deld=-u(4,5)
end
c =====
c ***** Fin du sous-programme RESOLV *****
c =====
c
c =====
c ***** Sous-programme VERIF *****
c =====
c subroutine verif(a,b,c,d,dela,delb,delc,deld,*,*)
c dla=abs(dela)/a
c dlb=abs(delb)/b
c dlc=abs(delc)/c
c dld=abs(deld)/d
c if (dla-1.0E-07)101,102,102
102 aa=a+dela
go to 111
101 z=1
111 if(dlb-1.0E-07)201,202,202
202 bb=b+delb
goto 112
201 z=z+1
112 if(dlc-1.0E-07)301,302,302
302 cc=c+delc
goto 113
301 z=z+1
113 if(dld-1.0E-07)401,402,402
402 dd=d+deld
401 if(z.eq.3)return 2
aa=a+dela
bb=b+delb
cc=c+delc
dd=d+deld
222 if(aa)11,11,12
12 if(bb)21,21,22
22 if(cc)31,31,32

```

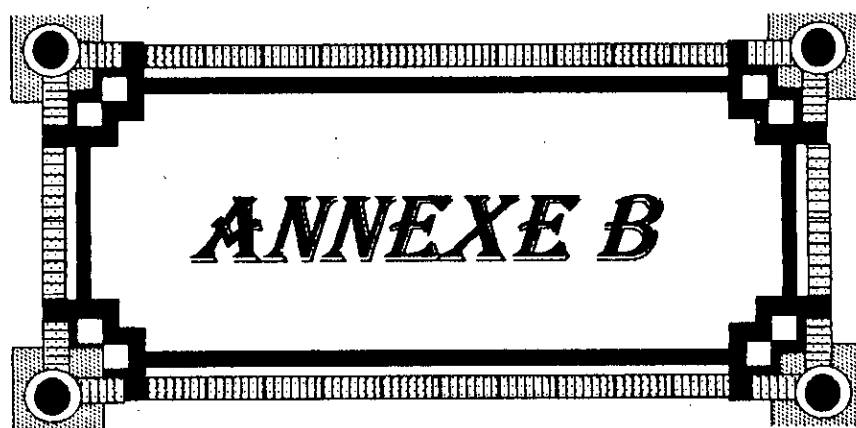
```
32  if(dd)41,41,42
11  dela=delc/2
    aa=a+dela
    goto 22
21  delb=delb/2
    bb=b+delb
    goto 12
31  delc=delc/2
    cc=c+delc
    goto 22
41  deld=deld/2
    dd=d+deld
    goto 32
42  a=aa
    b=bb
    c=cc
    d=dd
    return 1
    end
```

```
C  =====
C  ***** Fin du sous-programme VERIF *****
C  =====
```

```

C =====
C
C =====
C ***** Sous-programme COMPROD *****
C ***** Calcul de la composition des produits de la combustion *****
C =====
C
C e,f,g,h,p,q,r,s : nombre de moles de
C                   (O,O2,H,OH,CO,C,N et NO) respectivement
C -----
C   Subroutine comprod(k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,peme,sqpm,
15 *a,b,c,d,e,f,g,h,p,q,r,s,rco,rno,rch,atoms,d1,*,*)
   implicit real(k,l),integer(z)
   dimension u(4,5)
   e2ba=k2*b/a
   e=k4*e2ba/peme
   f=e2ba*e2ba/peme
   sqa=sqrt(a)
   g=k5*sqa/sqpm
   h=k3*b/(sqpm*sqa)
   p=k1*c/e2ba
   q=k8*p/e2ba
   r=k6*d/sqpm
   s=k7*e2ba*d/sqpm
   d1=d*d
   nc=nc+1
C ----- calcul du nombre total d'atomes -----
   satom=3.*(b+c)+2.*(a+d1+f+h+p+s)+e+g+q+r
   datom=abs(satom-atoms)
   if(datom.le.1.0E-03) return
   Z=0
   a1=c+p+q
   a2=p+q-s
   a3=p+2.*q
   a4=2.*d1+r+s
   a5=2.*a+0.5*(g-h)
   a6=2.*b+h
   a7=a4+2.*d1
   a8=e+4.*f-0.5*g+h
   a9=e+4.*f+0.5*h-p+s
   b1=a9+b+0.5*h
   b2=2.*(c+f)+b+e+h+p+s
   b3=2.*c+p
   u(1,1)=(2.*(a+a2)-a8)/a
   u(1,2)=(a6+b1-a3+s)/b
   u(1,3)=(a1+b3)/c
   u(1,4)=(a7+s)/d
   u(2,1)=-(rco*a9+a3)/a
   u(2,2)=(rco*b1+a3)/b
   u(2,3)=(rco*b3-a1)/c
   u(2,4)=rco*s/d
   u(3,1)=(rch*a5-a3)/a
   u(3,2)=(rch*a6+a3)/b
   u(3,3)=-a1/c
   u(3,4)=0.0
   u(4,1)=(s-rno*a9)/a
   u(4,2)=(rno*b1-s)/b
   u(4,3)=rno*b3/c
   u(4,4)=(rno*s-a7)/d
   u(1,5)=b2+a1+a6+a4+2.*a+g-atoms
   u(2,5)=rco*b2-a1
   u(3,5)=rch*(2.*a+g+a6)-a1
   u(4,5)=rno*b2-a4
C ----- APPEL DU SOUS-PROGRAMME RESOLV -----
C   call resolv(dela,delb,delc,deld,u,*78)
C ----- APPEL DU SOUS-PROGRAMME VERIF -----

```





especes chimiques		Etat	$\Delta H^\circ_{298}$
Méthane	CH <sub>4</sub>	g	- 17828
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	- 83820
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	g	- 104680
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	g	- 125790
N-Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	g	- 146760
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	g	- 166920
n-Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	g	- 187780
n-Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	g	- 49940
<b>Alcènes:</b>			
Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	g	-52510
Propylène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	-19710
1-Butène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	g	-540
1-Pentène	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	g	-21280
1-Hexène	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	g	-41950
1-Heptène	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	g	-62760

Table-1: Enthalpie standard de formation à 298K (Joules/mol). [4]

Espèces chimiques		T <sub>max</sub>	A	10 <sup>5</sup> B	10 <sup>6</sup> C
<b>Paraffines</b>					
Méthane	CH <sub>4</sub>	1500	1.702	9.081	-2.164
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1500	1.131	19.225	-5.561
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1500	1.213	28.785	-824
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1500	1.935	36.915	-11.402
iso-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1500	1.677	37.853	-11.945
n-Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1500	2.464	45.351	-14.111
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1500	3.025	53.722	-16.791
n-Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1500	3.570	62.127	-19.486
n-Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1500	8.163	70.567	-22.208
<b>Alcènes</b>					
Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1500	1.424	14.394	-4.392
Propylène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1500	1.637	22.706	-6.915
1-Butène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1500	1.967	31.630	-9.873
1-Pentène	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1500	2.691	39.753	-12.447
1-Hexène	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1500	3.220	48.189	-15.157
1-Heptène	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1500	3.768	56.588	-17.847
1-Octène	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1500	4.324	64.960	-20.521

Table 2: Constantes de l'équation  $C_p/R = A + BT + CT^2$ . (T(K)). [4]

Constante d'équilibre	$C_1$	$C_2 \times 10^{-3}$	$C_3 \times 10^{-6}$	$C_4 \times 10^{-9}$	$C_5 \times 10^{-12}$	$C_6 \times 10^{-15}$
$K_1$	7.742	7.645	3.866	1.607	0.558	0.156
$K_2$	7.896	6.803	3.366	1.393	0.495	0.151
$K_3$	8.922	7.910	3.931	1.630	0.586	0.194
$K_4$	7.531	6.859	3.408	1.418	0.514	0.170
$K_5$	6.705	6.100	3.014	1.249	0.446	0.141
$K_6$	17.310	12.833	2.66	2.526	0.871	0.234
$K_7$	3.279	2.463	1.231	0.513	0.184	0.059
$K_8$	9.498	3.110	1.488	0.607	0.213	0.073

**Table 3: Coefficients ( $C_1$  à  $C_9$ ) [5].**