

10/83

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

»o«

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

« HOUARI BOUMEDIENNE »

»o«

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

»o«

Département Génie Mécanique

الكلية  
PROJET DE FIN D'ETUDES

»o«  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

BIBLIOTHÈQUE

THEME

# COMBUSTION DES MÉLANGES BUTANE-PROPANE

Promoteur :  
**M. AIT - ALI**  
Maître de conférences

Etudiant :  
**Hocine BENNOUR**

[13- 78]

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

»o«

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

« HOUARI BOUMEDIENNE »

»o«

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

»o«

Département Génie - Mécanique

PROJET DE FIN D'ETUDES

»o«

**THEME**

**COMBUSTION DES MELANGES  
BUTANE-PROPANE**

Promoteur :

**M. AIT - ALI**

Maître de conférences

Etudiant :

**Hocine BENNOUR**

je veux le travail :

- A mon père,

- A ma mère,

- A ma soeur Ouzna, son fils et son mari,

- A tous mes frères et sœurs,

- A toute ma famille

- A tous mes amis.

« Ils ne se doutent pas de -ce que -c'est  
qu'aimer la vérité', -ceux qui -croient que  
nous pourrions boudre à l'un de ses aspects,  
si -contraire fut-il à nos habituelles  
façons de penser. Que piéserait la déception  
d'avoir eu tort au prix de l'espérance  
d'avoir différente raison! »

Jean Rostand.

## Remerciements

Je remercie vivement Monsieur AIT Ali, Maître de conférences à l'ENP, pour l'aide qu'il m'a apporté et pour ses remarques judicieuses qui m'ont, à chaque fois, permis d'améliorer mon travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation d'ingénieur.

Ma reconnaissance va enfin à toutes les personnes qui ont apporté leur concours.

L'étude de la combustion des Butane-propane  
nous a permis de tirer des conclusions intéressantes  
quant à un éventuel remplacement du Butane pur  
par un mélange Butane-Propane en tant que combustion  
sur la consommation domestique.

La combustion d'un Bu-Pro est d'autant plus  
propre que ce dernier est plus riche en propane,  
il est également moins toxique et d'un rendement  
aussi satisfaisant que celui de la combustion  
du Butane pur.

Un examen théorique a permis de montrer que  
le Bu-Pro peuvent être utilisés sur les appa-  
reils conçus et réglés pour le Butane pur.  
Un essai expérimental devrait confirmer  
cette théorie.

# TABLE DES MATIERES

## I. INTRODUCTION

- Généralités
- Notions de combustion
- Objectif de l'étude

## II. PRINCIPAUX RESULTATS THERMODYNAMIQUES DES BU-PHU

## III. COMBUSTION NEUTRE DES BUPRO.

- Températures de flamme.
- Pouvoirs calorifiques

## IV. COMBUSTION AVEC DISSOCIATION DES BU-PRO.

- Compositions des produits
- températures de flamme
- Pouvoirs calorifiques réels et rendements thermoénergétiques

## V. LIMITES D'INFLAMMABILITE DES BU-PRO.

## VI. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

## BIBLIOGRAPHIE

Appendice A : Calcul des températures de flamme et des pouvoirs calorifiques pour une combustion neutre des Bu-Pro. 4

Appendice B : recherche des fonctions  $\Delta h_f^\circ(T)$  pour les différents produits de dissociation

Appendice C : Calcul de la composition des produits, de la température de flamme, des pouvoirs calorifiques réels et des rendements thermoénergétiques pour la combustion avec dissociation de chacun des neuf Bu-Pro. Considérés.

Appendice D: Comportement thermique des Bu-Pro. 6

Appendice E: Interchangeabilité des Bu-Pro.

## TABLE DES PRINCIPAUX TABLEAUX

TABLEAU(2,1) : Principaux résultats thermodynamiques  
Concernant les Bu-Pro. 1

TABLEAU(3,1) : Résultats de la Combustion neutre  
des neuf Bu-Pro. Considérés 21

TABLEAU(4,1) : Fonctions d'équilibre chimique  $\log k = f(\tau)$   
pour les sept réactions de dissociation considérées 21

TABLEAU(4,2) : Equations d'équilibre chimique

TABLEAU(4,3) : Fonctions  $\hat{h}_i(\tau)$  pour les onze espèces  
résultant de la dissociation

TABLEAU(4,4) : Compositions des produits et températures  
de flamme dans le cas de combustion avec disso-  
ciation

TABLEAU(4,5) : Pouvoirs calorifiques réels et rendements  
thermochimiques 31

TABLEAU(4,6) : Indice de qualité  $\text{col}/\text{co}_2$  pour les neuf  
Bu-Pro. Considérés

TABLEAU(5,1) : Limites d'infiammabilités des neuf  
Bu-Pro. Considérés

## TABLE DES PRINCIPALES FIGURES

FIG.2 : Concentrations de  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $CO$  dans les gaz brûlés en fonction de la composition du Bu-Pro.

FIG.3 : Concentrations de  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $OH$  et  $NO$  dans les gaz brûlés en fonction de la composition du Bu-Pro.

FIG.4 : Concentration de H et O dans le mélange des produits en fonction de la composition du Bu-Pro.

FIG.5 : Indice de qualité  $CO/CO_2$  en fonction de la composition du Bu-Pro.

FIG.6 : Pouvoirs calorifiques en fonction de la composition du Bu-Pro.

FIG.7 : Pouvoirs fumigènes et pouvoir comburivore en fonction de la composition du Bu-Pro.

FIG.8 : Limites d'inflammabilité en fonction de la composition du Bu-Pro.

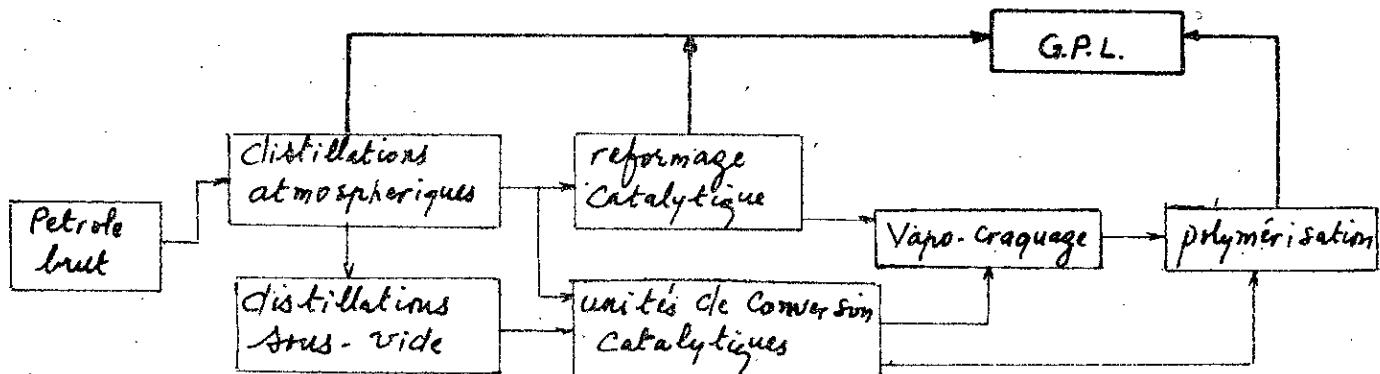
# I. INTRODUCTION

## A. Généralités

Les gaz de pétrole liquéfiés sont des combustibles obtenus lors de la fabrication des essences synthétiques et du traitement des huiles brutes. Ce sont des sous-produits des fruits de-gaz et de pétrole qu'on obtient en liquéfiant le gaz au lieu de le laisser brûler inutilement à la sortie de ces fruits.

Les principaux procédés d'obtention des gaz de pétrole liquéfiés sont les suivants :

i) extraction à partir du pétrole brut au cours des opérations de raffinage suivant le schéma de traitement ci-dessous :



ii) lors du traitement du gaz naturel pour le débarrasser des fractions humides, les G.P.L. en sont extraits après la gasoline.

iii) Etant facilement liquéfiables, les gaz de pétrole liquéfiés apparaissent en premier lors de la liquéfaction du gaz naturel.

Pour avoir plus de détails sur les procédés d'obtention des G.P.L., consulter l'étude de BOUKARI sur l'évaluation de l'utilisation des Butane-propane dans les foyers ruraux. Afin de rester liquides à température ordinaire, les gaz de pétrole liquéfiés doivent toujours se trouver sous pression.

#### A. 1. Avantages principaux que procure l'utilisation des G.P.L.

Ces avantages sont des conséquences immédiates des caractéristiques des G.P.L.

##### A. 1. a. Avantages pratiques

a. Les gaz de pétrole liquéfiés sont utilisés dans une large gamme de pressions. Ce fait procure l'avantage d'alimenter tous les appareils d'utilisation rencontrés dans appareillage auxiliaire (tel que -compresseur)

b. Puisés en phase liquide, puis vaporisés par échange calorifique artificiel, les gaz de pétrole liquéfiés permettent d'obtenir de gros débits à partir d'un stockage réduit et, facilement renouvelable si le dernier est du type mobile (bouteilles, -containers), facilement alimenté par camion ou wagon s'il est du type fixe (citerne).

c. Ces gros débits passent pourtant à travers des canalisations

réduites en diamètre, grâce à la pression élevée de passage et à la faible viscosité des G.P.L.

d. les G.P.L. - Constituent, dans l'usine, une source d'énergie autonome pouvant être amenée sous diverses formes, assurant une réserve suffisante, ce qui met l'industriel à l'abri des soucis d'approvisionnement.

#### A. 1. b. Avantages techniques :

a. Composition : Leur composition constante permet d'obtenir des produits de combustion réguliers et précis, ce qui leur ouvre de larges possibilités dans le domaine de la chauffe à flamme directe.

B. Pureté : les G.P.L. ne contiennent que des quantités infinitésimales d'impuretés (notamment le soufre).

c. Vitesse de combustion : les G.P.L. ont une grande aptitude à former des mélanges stoechiométriques homogènes avec l'air. Cette particularité fait que des vitesses de combustion assez élevées sont obtenues sans apport d'excès d'air néfaste au rendement de la combustion.

A ces avantages, on peut ajouter le pouvoir calorifique élevé des G.P.L. qui sont, en effet, très facilement liquéfiables.

#### A. 2. Utilisation des G.P.L.

Les domaines d'utilisation des G.P.L. sont nombreux. À côté des utilisations domestiques, l'industrie en fait un usage

en extension continue :

- Métallurgie (chauffage, traitement thermique sous atmosphère contrôlée) ;
- Forge (tous problèmes de chauffe) ;
- Siderurgie (enrichissement des gaz pauvres, augmentation de températures de flamme, chauffage des poches de coulée...);
- Céramique, Faïence et Porcelaine (séchage et -cuisson) ;
- Verrerie (Arché de détentte, petits fours de fusion) ;
- Fonderie (fusion des métaux non-ferreux).

Aujourd'hui, on envisage d'utiliser les G.P.L. comme carburants.

### A.3. Notions de -Combustion

#### A.3. a. Définitions

La -combustion est une réaction chimique d'oxydo-réduction dans laquelle les -corps oxydés sont dits "combustibles" et les -corps réduits sont dénommés "carburants".

C'est une réaction exothermique, c'est-à-dire, qu'elle fournit de l'énergie sous forme de -chaleur.

Lorsque le -combustible et le -carburant sont présents dans des proportions telles qu'après -combustion les produits ne contiennent ni -combustible, ni carburant, on dit que la -combustion est "neutre". Une telle -combustion est difficile à réaliser; son utilité est que les paramètres qui la caractérisent apparaissent dans l'étude de toutes

les autres formes de combustion.

On appelle "pouvoir comburivore" d'un combustible donné, la quantité de comburant nécessaire et strictement suffisante qu'il faut délivrer à une unité (de masse ou de volume) de ce combustible pour assurer sa combustion neutre.

On appelle "pouvoirs fumigènes" d'un combustible donné, les quantités de fumées qui résultent d'une combustion neutre d'une unité de ce combustible.

Suivant les cas on distingue :

- le pouvoir fumigène sur fumées humides (on suppose alors la vapeur d'eau non-condensée : les fumées se trouvent à une température supérieure à leur température de rosée) ;
- le pouvoir fumigène sur fumées sèches (on suppose, dans ce cas que toute la vapeur d'eau des fumées se trouve condensée. On admet en outre que la condensation est limitée à la vapeur d'eau).

La différence algébrique entre la quantité de comburant réellement délivrée à l'unité de combustible et le pouvoir comburivore de ce même combustible est dite "excès de comburant" lorsqu'elle est positive et "défaut de comburant" quand elle est négative.

Lorsque le mélange frais formé du combustible et du comburant

-Contient un excès de -Comburant, on dit qu'il est "pauvre", On -dira qu'il est "riche" s'il y'a défaut de -Comburant et que -c'est un "mélange stoechiométrique" quand il n'y'a ni excès, ni défaut de -Comburant.  
 La -Combustion est -dite "incomplète" si, parmi les produits se trouvent des -Corps encore capables de subir une oxydation. Ces derniers sont appelés "produits endothermiques", -c'est-à-dire, qu'ils contiennent une quantité d'énergie libérable par combustion.  
 En pratique, une -Combustion incomplète peut survenir même quand il y'a excès de Comburant. Si l'on espère obtenir une -combustion complète, on doit fournir au -Combustible un excès de Comburant suffisamment élevé; -Ceci est systématiquement pratiqué dans les turbines à -gaz.

#### A.3. b. Température de -combustion

L'est la température à laquelle sont portés les produits vers la fin de la combustion.

On définit la température maximale de -Combustion comme étant celle qui peuvent atteindre les produits de la combustion du seul fait de cette dernière; C'est-à-dire qu'au cours de la réaction aucun transfert d'énergie ne peut avoir lieu entre le système et l'extérieur.  
 Dans le cas d'une température faible ( $\sim 1000\text{ K}$ ),

la détermination de cette dernière est relativement simple; les produits se déterminent facilement par des considérations de -chimie très élémentaires, par application de la seule loi de -conservation de masse.

Lorsque la température est élevée ( $\sim 2500$  K), la détermination de celle-ci constitue un problème difficile à résoudre. Le phénomène de "dissociation thermique" des produits est la cause de cette difficulté. La dissociation commence, en réalité, à partir des températures de l'ordre de 12000 K, toutefois; pour des températures proches de 12000 K la dissociation n'est pas importante. La dissociation consiste en la -décomposition des différentes molécules stables à basse température, en atomes et molécules moins stables lorsque la température est assez élevée. Une conséquence importante en est la chute de la température de fin de -combustion, par suite de l'absorption par les produits de dissociation d'une partie de l'énergie de -combustion.

La dissociation augmente avec la richesse du mélange frais et diminue lorsque la pression augmente.

Vers 15000 K, des ions et des électrons libres apparaissent au sein des produits; C'est le phénomène d'"ionisation". A ce stade la détermination de la température et de la composition des produits de la -combustion devient très difficile.

-cette difficulté devient presque insurmontable quand les pertes de -chaleur par rayonnement ne sont plus négligées.

Les trois phénomènes cités ci-dessus sont des phénomènes thermiques qui se manifestent essentiellement par des pertes de -chaleur et conduisent toujours à une réduction du rendement de la -combustion.

Un autre phénomène, qui se manifeste à basse température, peut aussi être néfaste au rendement de la -combustion; C'est le phénomène des pertes par "inertie gazeuse": Ainsi, pour les hydrocarbures, par exemple, on retrouve parmi les produits des -composés divers résultant du craquage du -combustible principal.

La température de fin de -combustion dépend de plusieurs facteurs, notamment, de la nature du combustible et de celle du -comburant. Ainsi, s'il est incontestable que l'énergie maximale libérable par unité de -combustible est le paramètre le plus déterminant, il n'en demeure pas moins que par un excès de -comburant on peut réduire considérablement la valeur de la température de combustion.

#### A.3.-C. Pouvoir calorifique:

C'est la quantité d'énergie libérée sous forme de chaleur par la -combustion complète d'une unité de combustible.

On convient de considérer que les produits sont ramenés aux conditions standard ( $25^{\circ}\text{C}$  et  $1\text{ atm}$ ). Ceci fournit un outil convenable pour la comparaison entre divers combustibles.

Dans les fumées, l'eau peut se présenter aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur; dans le premier cas le pouvoir calorifique est dit "supérieur.", dans le second il est dit "inférieur"

#### A. 3. d. Rendement thermo chimique d'une combustion:

La quantité de chaleur que dégage la combustion réelle d'une unité de combustible étant inférieure au pouvoir calorifique de ce même combustible (à cause des pertes par dissociation et ionisation), on convient de définir un rendement thermo chimique représentant le rapport entre ces deux quantités de chaleur respectivement. Le rendement réel de la combustion est encore inférieur au rendement thermo chimique à cause des pertes par rayonnement.

#### A. 3. e. Combustion des hydrocarbures.

Les hydrocarbures sont, avec le charbon, les combustibles les plus utilisés actuellement. Leur combustion est généralement assurée par l'oxygène de l'air. Ce dernier est constitué essentiellement de deux gaz : l'azote et l'oxygène. Ceux-ci sont dans les proportions suivantes : 3,76 molécules

d'azote atmosphérique pour une seule molécule d'oxygène.  
L'azote atmosphérique est de l'azote pur mélangé de traces  
de gaz rares.

L'air - Contient aussi, mais extrêmement faibles - concentrations  
de sorte qu'on puisse les négliger, du gaz-carbonique,  
de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. - Ces derniers,  
à la différence des gaz rares, peuvent participer  
au processus de la combustion. On trouve aussi dans l'air  
de la vapeur d'eau, dans des proportions variables, qui se  
se retrouve dans les fumées après avoir absorbé une certaine  
quantité de chaleur tout comme l'azote.

On voit donc - combien le problème est - complexe; Pour  
l'étudier, on aura - constamment recours à des hypothèses  
simplificatrices et on fera abstraction de certains  
processus accompagnant la combustion à chaque fois  
qu'une telle abstraction nous paraît justifiée  
par le - contexte du problème étudié.

### B. Objectif de l'étude:

Il ressort de l'étude faite par Boukari sur l'évaluation de l'utilisation des mélanges Butane-Propane dans les foyers ruraux en remplacement du Butane pur, qu'une telle substitution aura, sur le plan technico-économique, les impacts suivants :

1. Une augmentation substantielle de l'offre de butane destiné aux consommations citadines. Et si des quantités de Butane sont excédentaires, elles pourraient être commercialisées plus facilement que les excédents de propane.
2. La réalisation d'économies importantes sur les poids des réservoirs contenant les besoins annuels d'une famille type de 8 personnes. A ce stade on se pose la question de savoir si l'utilisation des Bu-Pro ne pose pas de problèmes particuliers du point de vue combustion.

C'est à cette question que tentera de répondre la présente étude. Le Chapitre II donnera les principaux résultats thermodynamiques nécessaires à l'étude de la combustion.

Le Chapitre III traitera de la combustion neutre et préparera, de la sorte, l'étude de la combustion réelle qui tient compte de la dissociation des produits et qui sera l'objet du Chapitre IV (nous ne tiendrons pas compte de l'ionisation, car nous verrons lors de l'étude de la combustion neutre que les produits ne sont portés qu'à une température maximale de 2400 K, alors que l'ionisation ne commence qu'au voisinage de 5000 K).

Une vérification des limites d'infiammabilità des Bu-Pro. Sera entreprise dans le - chapitre. II.

Les - conclusions et les recommandations de l'étude feront l'objet du - chapitre VI.

Le - comportement thermique et l'interchangeabilité des Bu-Pro. Seront traités aux appendices D et E respectivement.

Les références données à droite et entre crochets [ ] nous renvoient aux ouvrages - consultés, alors que celles données à gauche et entre parenthèses ( ) repèrent les équations importantes. Les tableaux seront repérés par deux - caractères entre parenthèses (\*, \*).

## II. PRINCIPAUX RESULTATS THERMODYNAMIQUES CONCERNANT LES BUTANE-PROPANE

### A - Equilibre liquide-vapeur.

Pour des substances pures, l'équation de Clapeyron est utilisée pour trouver la pression de saturation en fonction de la température de saturation :

$$\frac{dP}{dT} = h_{fg} T^{-1} V_{fg}^{-1} \quad [9]$$

avec

et  $h_{fg} = h_g - h_f = r$  : enthalpie spécifique de vaporisation

$V_{fg} = V_g - V_f$  : variation du volume spécifique lors du passage de la substance considérée de la phase liquide à la phase vapeur.

Hypothèses :

a -  $V_g \gg V_f \Rightarrow V_{fg} = V_g$

b - la phase vapeur est assimilée à un gaz parfait

$\Rightarrow V_g = RT/P$  (équation d'état du gaz parfait)

Les approximations ne sont acceptables que dans le domaine des basses pressions. nous aurons alors :

$$(dP/P)_{sat} = r \cdot R^{-1} T^{-2} dT$$

Dans un grand nombre d'applications pratiques, les pressions mises en jeu sont assez faibles de sorte que ceci nous permet de négliger la variation de ( $r$ ) en fonction de ( $T$ ). Soit alors

$$d(\ln P) = -R^{-1}r \cdot d(T^{-1})$$

D'autre part, on démontre expérimentalement que la fonction  $\ln P_s = f(1/T)$  suit l'allure d'une droite entre le point

d'ébullition normale ( ${}^{\circ}\text{P} = 1 \text{ atm.}$ ) et le point critique de la substance considérée, une interpolation entre ces deux points nous conduit à :

$$\frac{\ln P - \ln P_b}{\ln P_c - \ln P_b} = \frac{1/T - 1/T_b}{1/T_c - 1/T_b}$$

Soit avec  $P_b = 1 \text{ atm.} \Rightarrow \ln P_b = 0$  :

$$\ln P = (\ln P_c) (1 - T_b/T) / (1 - T_b/T_c)$$

équation qu'on peut mettre sous la forme :

$$\ln P = I(1 - T_b/T) \quad \text{ou} \quad P = \exp[I(1 - T_b/T)] \quad [9]$$

$$\text{avec } I = T_c (\ln P_c) (T_c - T_b)^{-1}$$

où  $T_c$  et  $P_c$  sont les coordonnées du point critique.

et  $T_b$  la température d'ébullition normale de la substance.

Pour un mélange de deux substances, l'équilibre liquide-vapeur est caractérisé par deux constantes définies comme étant :

$$k_i = y_i / x_i; \quad i = 1, 2 \quad [9]$$

où  $y_i$  et  $x_i$  sont les fractions molaires du Composant (i) dans les phases vapeur et liquide respectivement.

Utilisant les lois de RAOUlt et de DALTON relatives aux solutions idéales,

$$x_i P_i^\circ = y_i P$$

la constante d'équilibre devient :

$$k_i = P_i^\circ / P$$

avec  $P_i^\circ = \exp[I_i(1 - T_{bi}/T)]$ . pression de saturation de la substance (i) à la température (T),

et  $P = \gamma_1 P_1^\circ + \gamma_2 P_2^\circ$  : pression de saturation du mélange,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont les fractions molaires équales des Composants 1 et 2.

Soit  $\alpha$  un coefficient caractérisant la phase vapeur du mélange, l'équation de conservation molaire du composant ( $i$ ) s'écrit :

$$\bar{z}_i = \alpha y_i + (1-\alpha)x_i \quad [9]$$

tenant compte du fait que  $x_1 + x_2 = 1$  et  $\bar{z}_1 + \bar{z}_2 = 1$  nous obtenons après introduction des  $k_i$  et quelques arrangements :

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = \frac{1 - k_2}{k_1 - k_2} \\ x_2 = \frac{1 - k_1}{k_2 - k_1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{-Composition molaire} \\ \text{de la phase} \\ \text{liquide.} \end{array}$$

La composition de la phase vapeur s'obtient alors aisément :

$$y_1 = k_1 x_1$$

$$y_2 = k_2 x_2$$

### Notations

Symbol	definitions et formules	dimensions
$M_i$	masse molaire (ou kilo-molaire) de la substance ( $i$ )	g (ou kg)
$N_i$	nombre de molés de la substance ( $i$ ) dans 100 g de mélange. $N_i = (\% \text{ massique de } i) / M_i$	$10^{-2} \text{ molés/g}$
$N$	nombre de molés total dans le mélange (100 g de mélange). $N = N_1 + N_2$	"
$\bar{z}_i$	fraction molaire totale de la substance ( $i$ ) dans le mélange. $\bar{z}_i = N_i / N$	sans.
$P_i^{\circ}$	pression de vapeur de la substance ( $i$ ) à une température $T$ donnée. $P_i^{\circ} = \exp[z_i(1 - T_b/T)]$	bar.
$P$	tension de vapeur du mélange $P = \bar{z}_1 P_1^{\circ} + \bar{z}_2 P_2^{\circ}$	"
$k_i$	constante de l'équilibre liquide-vapeur relative à la substance ( $i$ ); $k_i = P_i^{\circ} / P_i$	sans.
$x_i$	fraction molaire de la substance ( $i$ ) dans la phase liquide; $x_i = (1 - k_j) / (k_i - k_j)$	"
$y_i$	fraction molaire de l'espèce ( $i$ ) dans la phase vapeur; $y_i = k_i \cdot x_i$	"

C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	<p>formule chimique brute du mélange considéré.</p> <p>les formules chimiques du butane et du propane étant respectivement C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, en affectant le butane de l'indice (1) et le propane de l'indice (2) on aura :</p> $C_nH_m \sim (y_1 C_4H_{10} + y_2 C_3H_8)$ <p>Ceci nous donne :</p> $n = 4y_1 + 3y_2 \quad \text{et} \quad m = 10y_1 + 8y_2$ <p>remarque : nous avons choisi la phase gazeuse car c'est à partir de cette dernière que se fait le soutirage.</p>	-
M	<p>masse molaire (ou kilo-molaire) apparente du mélange considéré :</p> $M = 12n + m.$	g ou kg.
$\hat{h}_i^{\circ}(T)$	enthalpie spécifique (par unité de masse ou par unité molaire) de formation de l'espèce (i) à la température (T).	KJ/Kmol. ou Btu/lbmole.
$\hat{h}_i^{\circ}$	enthalpie spécifique de formation de la substance (i) à 25 °C.	"

## B. Résultats :

remarques: les calculs seront faits pour une température ambiante de 25 °C.

Le mélange butane - propane considéré sera désigné par deux nombres séparés par un trait (=) représentant les pourcentages massiques du butane et du propane respectivement.

A 25 °C nous avons :

$$\left. \begin{array}{l} P_1^{\circ} = 2,40 \text{ bar.} \\ P_2^{\circ} = 9,35 \text{ bar.} \end{array} \right\} [T]$$

d'autre part, nous avons pour le butane et le propane purs :

$$\left. \begin{array}{l} h_{\text{bat.}}^{\circ} = -124727 \text{ kJ/kmol.} \\ h_{\text{prop.}}^{\circ} = -103848 \text{ " } \end{array} \right\} [4]$$

Pour un mélange que l'on que, l'enthalpie spécifique de formation à 25 °C sera donnée par la formule suivante :

$$(0) \quad h_c^{\circ} = y_1 h_{\text{bat.}}^{\circ} + y_2 h_{\text{prop.}}^{\circ}$$

Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

	butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	propane
N <sub>1</sub>	1.724	1.552	1.293	1.034	0.862	0.690	0.431	0.172	0.000
N <sub>2</sub>	0.000	0.227	0.568	0.909	1.136	1.364	1.705	2.045	2.273
N	1.724	1.779	1.861	1.943	1.998	2.054	2.136	2.217	2.273
z <sub>1</sub>	1.000	0.872	0.695	0.532	0.431	0.336	0.202	0.078	0.000
z <sub>2</sub>	0.000	0.128	0.305	0.468	0.569	0.664	0.798	0.922	1.000
P	2.400	3.290	4.520	5.653	6.355	7.015	7.946	8.808	9.350
k <sub>1</sub>	1.000	0.729	0.531	0.425	0.378	0.342	0.302	0.272	0.257
k <sub>2</sub>	3.896	2.842	2.069	1.654	1.471	1.333	1.177	1.062	1.000
x <sub>1</sub>	1.000	0.872	0.695	0.532	0.431	0.336	0.202	0.078	0.000
x <sub>2</sub>	0.000	0.128	0.305	0.468	0.569	0.664	0.798	0.922	1.000
y <sub>1</sub>	1.000	0.636	0.369	0.226	0.163	0.115	0.061	0.021	0.000
y <sub>2</sub>	0.000	0.364	0.631	0.774	0.837	0.885	0.939	0.979	1.000
h <sub>c</sub> <sup>°</sup>	-124727	-117127	-111552	-108567	-107251	-106249	-105205	-104286	-103848
n	4.000	3.636	3.369	3.226	3.163	3.115	3.061	3.021	3.000
m	10.000	9.272	8.738	8.452	8.326	8.230	8.122	8.042	8.000

Les enthalpies sont données en kJ/kmol et les pressions en bar.

Tableau (2.1) : Principaux résultats thermodynamiques.

### III. COMBUSTION NEUTRE DES MÉLANGES BU-PRO.

Pour un "bu-pro" de formule chimique  $C_nH_m$ , la réaction stoechiométrique s'écrit, dans le cas d'une combustion neutre :



Notons que les coefficients stoechiométriques d'une telle équation nous donnent les quantités d'espèces réagissantes et produites par une mole de combustible.

#### 1. Pouvoirs fumigènes

D'après l'équation ci-dessus, on constate que la combustion d'une mole de combustible nous fournit :

$$(1) \quad \gamma_h = n + \frac{m}{2} + 3,76 \left(n + \frac{m}{4}\right) \text{ moles de gaz brûlés.}$$

C'est le pouvoir fumigène sur fumées humides.

Le pouvoir fumigène sur fumées sèches sera :

$$(2) \quad \gamma_s = \gamma_h - \frac{m}{2}$$

#### 2. Pouvoir comburivore :

$$(3) \quad A_{MIN} = \left(n + \frac{m}{4}\right) \frac{M_{O_2} + 3,76 M_{N_2}}{M} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} M_{O_2} = 32 \\ M_{N_2} = 28 \\ M = 12n + m \end{cases}$$

unité : kg d'air / kg de combustible.

#### 3. Température de combustion :

##### Hypothèses :

a. les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

b. La combustion est adiabatique.

c. Les énergies cinétique et potentielle sont négligeables.

Avec ces hypothèses le bilan d'énergie s'écrit :

$$\hat{h}_c^{\circ} + \left(n + \frac{m}{4}\right) \hat{h}_{O_2}^{\circ} + 3,76 \left(n + \frac{m}{4}\right) \hat{h}_{N_2}^{\circ} = \gamma_h \cdot \hat{h}_p^{(T)} \quad [4]$$

ou encore :

$$(4) \quad \hat{h}_p^{(T)} = \gamma_h \cdot \hat{h}_c^{\circ} + \frac{\left(n + \frac{m}{4}\right)}{\gamma_h} \hat{h}_{O_2}^{\circ} + \frac{3,76 \left(n + \frac{m}{4}\right)}{\gamma_h} \hat{h}_{N_2}^{\circ}$$

L'enthalpie des produits  $\hat{h}_p^{(T)}$  peut aussi être exprimée en fonction des enthalpies des différentes espèces produites à la température de fin de combustion ( $T$ ) :

$$\gamma_h \cdot \hat{h}_p^{(T)} = n \hat{h}_{CO_2}^{(T)} + \frac{m}{2} \hat{h}_{H_2O}^{(T)} + 3,76 \left(n + \frac{m}{4}\right) \hat{h}_{N_2}^{(T)} \quad [4]$$

On écrit encore :

$$(5) \quad \hat{h}_p^{(T)} = \gamma_h \hat{h}_{CO_2}^{(T)} + \frac{m}{2} \hat{h}_{H_2O}^{(T)} + \frac{3,76 \left(n + \frac{m}{4}\right)}{\gamma_h} \hat{h}_{N_2}^{(T)}$$

Le deuxième membre de l'équation (4) est indépendant de la température.

Des tables nous donnent les enthalpies de formation des espèces produites à différentes températures. On cherche par tabouillage deux températures telles que le calcul de  $\hat{h}_p^{(T)}$ , à partir de (5), nous conduise à deux valeurs encadrant celle qu'on aurait déjà calculé à partir de (4). Une simple interpolation linéaire nous permet alors d'évaluer la température.

#### 4. Pouvoirs calorifiques :

Pour évaluer le pouvoir calorifique, on ramène les produits aux conditions standard et on écrit le bilan énergétique de la réaction sous la forme :

$$(6) \quad \hat{H}_R^\circ = \hat{H}_P^\circ + PC$$

avec :

$$\hat{H}_R^\circ = \hat{h}_c^\circ + \left(n + \frac{m}{4}\right) \hat{h}_{O_2}^\circ + 3,76 \left(n + \frac{m}{4}\right) \hat{h}_{N_2}^\circ$$

enthalpie totale des réactants par unité de combustible  
aux conditions standard.

$$\text{et } \hat{H}_P^\circ = n \hat{h}_{CO_2}^\circ + \frac{m}{2} \hat{h}_{H_2O}^\circ + \left(n + \frac{m}{4}\right) \cdot 3,76 \hat{h}_{N_2}^\circ$$

enthalpie totale des produits dans les mêmes conditions

L'équation (6) nous donne :

$$(7) \quad PC = \left[ \hat{h}_c^\circ + \left(n + \frac{m}{4}\right) \hat{h}_{O_2}^\circ \right] - \left[ n \hat{h}_{CO_2}^\circ + \frac{m}{2} \hat{h}_{H_2O}^\circ \right]$$

Notons que le pouvoir calorifique sera supérieur lorsque l'eau des produits est liquide et inférieur lorsque cette dernière se présente en phase vapeur.

Les détails des calculs relatifs aux températures et aux pouvoirs calorifiques sont donnés dans l'appendice A, les autres calculs se faisant aisément par application des formules (1), (2) et (3).

Le tableau ci-après nous donne les résultats principaux; nous y avons porté la masse molaire dont la définition a été donnée dans le tableau des notations du chapitre II.

### Résultats:

Grandeur	M	$\bar{V}_g(s)$	$A_{MIN}$	T	PCI	PCS	PCI	PCS
Unité	kg.	$\frac{\text{kmol de g.}}{\text{kmol de c.}}$	$\frac{\text{kg. d'air}}{\text{kg. de c.}}$	degré K.	$\frac{\text{KJ}}{\text{kmol de c.}}$	$\frac{\text{KJ}}{\text{kmol de c.}}$	$\frac{\text{KJ}}{\text{kg de c.}}$	$\frac{\text{KJ}}{\text{kg de c.}}$

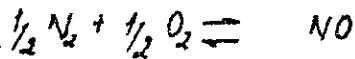
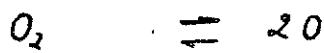
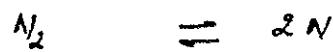
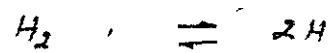
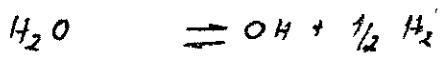
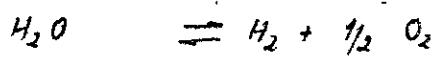
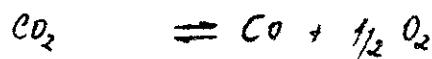
	butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	propane
M	58.000	52.904	49.166	47.164	46.282	45.610	44.854	44.294	44.000
D <sub>h</sub>	33.44	30.66	28.62	27.53	27.05	26.68	26.27	25.96	25.80
D <sub>s</sub>	28.44	26.02	24.25	23.30	22.88	22.56	22.21	21.94	21.80
A <sub>MIN</sub>	15.385	15.450	15.506	15.540	15.556	15.569	15.583	15.594	15.600
T	2398.79	2397.21	2395.75	2394.61	2393.65	2393.15	2392.95	2392.73	2392.18
PCI /Kcal	2 658 496	2 434 829	2 270 766	2 182 896	2 144 185	2 114 690	2 081 425	2 056 930	2 044 026
PCS %	2 879 471	2 639 717	2 465 854	2 369 664	2 328 169	2 296 553	2 260 901	2 234 638	2 220 806
PCI /kg.	45 836	46 024	46 186	46 283	46 329	46 365	46 404	46 438	46 455
PCS %	49 646	49 896	50 113	50 243	50 304	50 352	50 406	50 450	50 473

Tableau (3,1) : résultats de la combustion neutre.

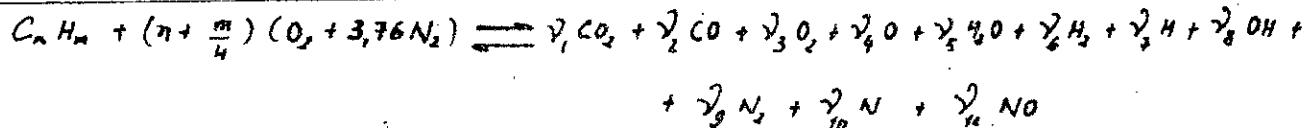
## IV. COMBUSTION AVEC DISSOCIATION DES MELANGES BUTANE-PROPANE

En plus des hypothèses déjà faites sur les produits de la combustion sans dissociation, on supposera que ces derniers sont en équilibre chimique dans le cas de la combustion avec dissociation.

Les principales réactions de dissociation sont les suivantes :

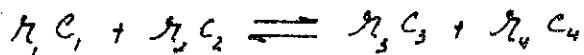


La réaction globale de combustion avec dissociation s'écrit :



### I- Équations d'équilibre chimique

Soit une réaction de dissociation de forme générale :



L'équilibre chimique d'une telle réaction se caractérise par une constante dépendant de la température. La constante d'équilibre en question s'exprime par :

$$K(T) = \frac{\gamma_3^{\gamma_3} \cdot \gamma_4^{\gamma_4}}{\gamma_1^{\gamma_1} \cdot \gamma_2^{\gamma_2}} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\gamma_3 + \gamma_4 - \gamma_1 - \gamma_2} \quad [47]$$

Soit pour  $P = P_0 = 1 \text{ atm.}$  :

$$k(T) = \frac{x_3^{n_3} \cdot x_4^{n_4}}{x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2}}$$

où les  $x_i$  sont les fractions molaires des espèces correspondantes dans le mélange des produits.

L'équation d'équilibre peut se mettre sous la forme plus commode :

$$(8) n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2 - n_3 \log x_3 - n_4 \log x_4 + \log k(T) = 0$$

L'équation de l'isobare de la réaction chimique caractérise les variations de la constante d'équilibre en fonction de la température. Elle détermine cette dépendance sous une forme différentielle :

$$d(\ln k) = \Delta H / RT^2 \cdot dT \quad [10]$$

Cette équation peut être intégrée si la relation entre la température et l'effet thermique  $\Delta H$  (enthalpie de la réaction) est connue.

Dans le cas le plus simple, on peut considérer que  $\Delta H$  est indépendant de la température. Cette approximation sera souvent valable pour un petit intervalle de températures (quelques centaines de degrés pour les températures élevées). Dans ce cas l'intégration de l'équation ci-dessus nous donne :

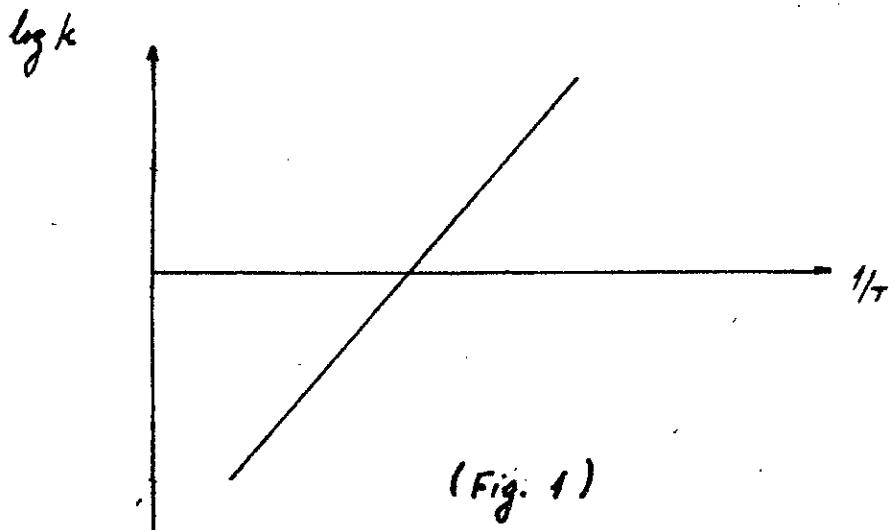
$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + B'$$

relation analogue à l'équation donnant la pression de saturation de la vapeur.  $B'$  est la constante d'intégration. Il est plus commode d'utiliser le logarithme décimal de  $k$ , l'équation devient alors :

$$\log k = A/T + B$$

Si, l'effet thermique étant inconnu, on sait les valeurs de la constante d'équilibre à deux températures, on détermine alors aisément les valeurs numériques des constantes  $A$  et  $B$ . On aboutit ainsi à une équation

qui définit sous cette forme explicite la relation entre la constante d'équilibre et la température. Sur le diagramme qui exprime le logarithme de ( $k$ ) en fonction de ( $1/T$ ), cette équation est représentée par une droite.



des fonctions  $\log k = f(T)$  sont donnés par des tables par intervalle de 200° et pour des températures allant de 400 à 5000 K. [4]

Sachant que la dissociation nécessite de l'énergie, on en déduit que la température de flamme sera inférieure à celle qu'on a déjà calculé pour une combustion neutre, soit à 2400 K.

D'autre part des valeurs données par [4] nous apprennent que pour le propane la température de flamme dans le cas d'une combustion avec dissociation est de 2268 K.

Nous allons donc, pour une précision moindre, intercaler les deux points correspondants à  $T_1 = 2200$  K et  $T_2 = 2400$  K, la droite d'équation :

$$\log k = A/T + B.$$

Le tableau ci-après contient les résultats de l'interpolation pour les différentes réactions. les données sont prises dans [4] :

tableau (4,1) : fonctions  $\log k = f(T)$ .

réaction	$\log k(2200)$	$\log k(2400)$	$\log k(T)$ $2200 \leq T \leq 2400$
$CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2$	-2.206	-1.662	$-14362/T + 4.322$
$H_2O \rightleftharpoons OH + \frac{1}{2}H_2$	-3.158	-2.578	$-15312/T + 3.802$
$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$	-2.931	-2.429	$-13253/T + 3.093$
$H_2 \rightleftharpoons 2H$	-4.500	-3.598	$-23813/T + 6.324$
$O_2 \rightleftharpoons 2O$	-5.064	-4.055	$-26637/T + 7.044$
$N_2 \rightleftharpoons 2N$	-10.370	-8.992	$-36379/T + 6.166$
$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$	-1.488	-1.309	$-4726/T + 0.660$

Soit  $\gamma = \sum_{i=1}^{11} \gamma_i$ , les fractions molaires des produits sont alors :

$$\gamma_i = \gamma_i / \gamma \quad \text{avec } i = 1, \dots, 11.$$

Ceci nous permet d'écrire les sept équations d'équilibre par application de la relation (8) aux différentes réactions de dissociation considérées :

tableau (4,2) : Équations d'équilibre chimique.

Réaction	Équation d'équilibre.
$CO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + CO$	$\log \chi_1 - \log \chi_2 - \frac{1}{2} \log \chi_3 - 14362/T + 4.322 = 0$
$H_2O \rightleftharpoons OH + \frac{1}{2}H_2$	$\log \chi_5 - \frac{1}{2} \log \chi_6 - \log \chi_8 - 15312/T + 3.802 = 0$
$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$-\frac{1}{2} \log \chi_3 + \log \chi_5 - \log \chi_6 - 13253/T + 3.093 = 0$
$H_2 \rightleftharpoons 2H$	$\log \chi_6 - 2 \log \chi_7 - 23813/T + 6.324 = 0$
$N_2 \rightleftharpoons 2N$	$\log \chi_9 - 2 \log \chi_{10} - 36379/T + 6.166 = 0$
$O_2 \rightleftharpoons 2O$	$\log \chi_3 - 2 \log \chi_4 - 26637/T + 7.044 = 0$
$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$	$\frac{1}{2} \log \chi_3 + \frac{1}{2} \log \chi_9 - \log \chi_{11} - 4726/T + 0.660 = 0$

## 2. Equations de conservation des éléments chimiques :

Elles sont quatre :

$$\begin{aligned} \gamma_1 + \gamma_2 &= n && \text{carbone} \\ 2\gamma_5 + 2\gamma_6 + \gamma_7 + \gamma_8 &= m && \text{hydrogène} \\ 2\gamma_1 + \gamma_2 + 2\gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6 + \gamma_7 + \gamma_8 + \gamma_{10} &= 2(n + \frac{m}{4}) && \text{oxygène} \\ 2\gamma_9 + \gamma_{10} + \gamma_{11} &= 7.52(n + \frac{m}{4}) && \text{azote} \end{aligned}$$

Pour adapter ces équations aux sept équations d'équilibre, convenons de raisonner sur une mole de gaz brûlé. Ceci nous introduit

la condition supplémentaire :  $\sum_{i=1}^{11} x_i = 1$ .

Soit  $x_{12} = 1/x$  la fraction molaire de combustible produisant une mole de gaz brûlé, les équations de conservation et la condition supplémentaire sont alors :

$$x_1 + x_2 - n x_{12} = 0$$

$$2x_5 + 2x_6 + x_7 + x_8 - m x_{12} = 0$$

$$(i) \quad 2x_1 + x_2 + 2x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_{11} - 2(n + \frac{m}{4}) x_{12} = 0$$

$$2x_9 + x_{10} + x_{11} - 7.52(n + \frac{m}{4}) x_{12} = 0$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_{10} + x_{11} - 1 = 0$$

## 3. Équation fournie par le bilan thermique :

Comme pour la combustion stoechiométrique, nous pouvons dans le cas aussi, exprimer l'enthalpie spécifique des produits de deux façons :

a. d'après l'équation (4) du Chapitre III :

$$\hat{h}_p^{\circ(r)} = x_{12} \hat{h}_c^{\circ} + x_{12} (n + \frac{m}{4}) \hat{h}_{O_2}^{\circ} + 3.76 x_{12} (n + \frac{m}{4}) \hat{h}_{N_2}^{\circ}$$

$$\text{mais comme } \hat{h}_{N_2}^{\circ} = \hat{h}_{O_2}^{\circ} = 0 \quad [4]$$

nous aurons :

$$(9) \quad \hat{h}_p^{(r)} = x_{12} \cdot \hat{h}_c^{\circ}$$

de la façon analogue à celle qui nous a conduit à l'équation (5) du chapitre III :

$$(10) \quad \hat{h}_p(r) = \sum_{i=1}^n x_i \hat{h}_i(r)$$

Une bonne approximation consiste à considérer la chaleur spécifique comme une fonction linéaire de la température dans un domaine de températures déterminé. Dans ces conditions les enthalpies seront des fonctions paraboliques de la température. (on suppose évidemment que les produits sont assimilés à des gaz parfaits).

Ecrivons l'enthalpie sous la forme :

$$(11) \quad \hat{h}_i(r) = \hat{h}_i^{\circ} + (\hat{h}_i(r) - \hat{h}_i^{\circ}) = \hat{h}_i^{\circ} + \Delta \hat{h}_i(r)$$

des tables nous donne les  $\Delta \hat{h}_i$  par intervalle de  $100^\circ$  entre  $0^\circ K$  et  $6000^\circ K$ . [5]

$$\text{Posons : } (12) \quad \Delta \hat{h}_i(r) = A_i T^2 + B_i T + C_i$$

Nous allons faire une interpolation en utilisant la méthode de corrélation des moindres carrés, afin de déterminer les fonctions  $\Delta \hat{h}_i = f(r)$ .

les détails de l'interpolation sont données dans l'appendice B. les résultats principaux sont données dans le tableau (4,3) de la page suivante.

Tableau (4,3) : fonctions  $\hat{h}_i = f(T)$  entre 1900 et 2500 K.

Eltice	$\hat{h}_i^o$ kJ/kmol	$\Delta \hat{h}_i(T) = A_i T^2 + B_i T + C_i$ kJ/kmol	$\hat{h}_i(T) = \hat{h}_i^o + \Delta \hat{h}_i(T)$ kJ/kmol
$\text{CO}_2$	-393 522	$11.45 \cdot 10^{-4} T^2 + 55.797 T - 418.243$	$11.45 \cdot 10^{-4} T^2 + 55.797 T - 418.243$
$\text{CO}$	-110 529	$6.024 \cdot 10^{-4} T^2 + 33.850 T - 123.894$	$6.024 \cdot 10^{-4} T^2 + 33.850 T - 123.894$
$\text{O}_2$	0	$11.63 \cdot 10^{-4} T^2 + 33.420 T - 11.688$	$11.63 \cdot 10^{-4} T^2 + 33.420 T - 11.688$
$\text{O}$	249 195	$0.18 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.750 T - 5.863$	$0.18 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.750 T - 5.863$
$\text{H}_2\text{O}$	-241 827	$28.13 \cdot 10^{-4} T^2 + 39.890 T - 18.397$	$28.13 \cdot 10^{-4} T^2 + 39.890 T - 18.397$
$\text{H}_2$	0	$16.43 \cdot 10^{-4} T^2 + 27.720 T - 9.079$	$16.43 \cdot 10^{-4} T^2 + 27.720 T - 9.079$
$\text{H}$	217 986	$-0.113 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.840 T - 6.262$	$-0.113 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.840 T - 6.262$
$\text{OH}$	39 463	$12.44 \cdot 10^{-4} T^2 + 29.720 T - 10.647$	$12.44 \cdot 10^{-4} T^2 + 29.720 T - 10.647$
$\text{N}_2$	0	$6.74 \cdot 10^{-4} T^2 + 30.710 T - 7.446$	$6.74 \cdot 10^{-4} T^2 + 30.710 T - 7.446$
$\text{N}$	472 646	$15.214 \cdot 10^{-4} T^2 + 14.40 T + 1.074$	$15.214 \cdot 10^{-4} T^2 + 14.40 T + 1.074$
$\text{NO}$	90 592	$5.33 \cdot 10^{-4} T^2 + 34.520 T - 13.308$	$5.33 \cdot 10^{-4} T^2 + 34.520 T - 13.308$

En égalisant les seconds membres des équations (9) et (10) nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 & x_1(11.45 \cdot 10^{-4} T^2 + 55.797 T - 418.243) + x_2(6.024 \cdot 10^{-4} T^2 + 33.850 T - 123.894) + x_3(11.63 \cdot 10^{-4} T^2 + \\
 & + 33.420 T - 11.688) + x_4(0.18 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.750 T - 5.863) + x_5(28.13 \cdot 10^{-4} T^2 + 39.890 T - 18.397) + \\
 & + x_6(16.43 \cdot 10^{-4} T^2 + 27.720 T - 9.079) + x_7(-0.113 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.840 T - 6.262) + x_8(12.44 \cdot 10^{-4} T^2 + \\
 & + 29.720 T - 10.647) + x_9(6.74 \cdot 10^{-4} T^2 + 30.710 T - 7.446) + x_{10}(15.214 \cdot 10^{-4} T^2 + 14.40 T + 1.074) + \\
 & + x_{11}(5.33 \cdot 10^{-4} T^2 + 34.520 T - 13.308) - x_{12} \hat{h}_c^o = 0
 \end{aligned}$$

l'équation d'énergie (12), ainsi obtenue, ajoutée aux sept équations d'équilibre chimique (tableau (4,2)) ainsi qu'aux cinq équations (i) de conservation, nous obtenons un système non-linéaire de 13 équations à 13 inconnues. La résolution de ce système a été faite par ordinateur. Des détails concernant la méthode de résolution sont donnés dans l'appendice C.

## Résultats:

Tableau(4,4) : Compositions des produits et températures de flamme.

	butane	90 - 10	75 - 25	60 - 40	50 - 50	40 - 60	25 - 75	10 - 90	propane
$\text{CO}_2$	0.105471	0.104311	0.103573	0.103133	0.102930	0.102763	0.102595	0.102436	0.102360
$\gamma_1$	3.5510	3.2287	2.9924	2.8658	2.8110	2.7577	2.7233	2.6844	2.6658
$\text{CO}_2$	0.013303	0.013157	0.013034	0.012960	0.012926	0.012895	0.012873	0.012843	0.012831
$\gamma_2$	0.4491	0.4073	0.3766	0.3601	0.3530	0.3473	0.3417	0.3366	0.3342
$\text{O}_2$	0.006241	0.006193	0.006153	0.006129	0.006118	0.006107	0.006101	0.006091	0.006087
$\gamma_3$	0.2107	0.1917	0.1778	0.1703	0.1671	0.1645	0.1619	0.1596	0.1585
$\text{O}_2$	0.000360	0.000357	0.000354	0.000352	0.000351	0.000350	0.000350	0.000349	0.000349
$\gamma_4$	0.0122	0.0111	0.0102	0.0098	0.0096	0.0094	0.0093	0.0091	0.0091
$\text{H}_2$	0.143128	0.144781	0.146198	0.147043	0.147430	0.147741	0.148086	0.148379	0.148525
$\gamma_5$	4.8325	4.4814	4.2239	4.0860	4.0263	3.9791	3.9308	3.8884	3.8681
$\text{H}_2$	0.003288	0.003349	0.003345	0.003360	0.003367	0.003372	0.003380	0.003384	0.003387
$\gamma_6$	0.1110	0.1027	0.0966	0.0934	0.0919	0.0908	0.0897	0.0887	0.0882
$\text{N}_2$	0.000478	0.000477	0.000477	0.000477	0.000476	0.000476	0.000477	0.000476	0.000476
$\gamma_7$	0.0161	0.0148	0.0138	0.0132	0.0130	0.0128	0.0127	0.0125	0.0124
$\text{O}_2$	0.002875	0.002875	0.002875	0.002874	0.002874	0.002873	0.002875	0.002873	0.002873
$\gamma_8$	0.0971	0.0890	0.0834	0.0799	0.0785	0.0774	0.0763	0.0753	0.0748
$\text{NO}$	0.722598	0.721986	0.721462	0.721151	0.721010	0.720909	0.720751	0.720660	0.720606
$\gamma_9$	24.3972	22.3476	20.8442	20.0392	19.6905	19.4163	19.1318	18.8857	18.7672
$\text{N}_2$	0.000010	0.000010	0.000010	0.000010	0.000010	0.000010	0.000010	0.000010	0.000010
$\gamma_{10}$	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
$\text{NO}$	0.002550	0.002534	0.002520	0.002512	0.002508	0.002505	0.002503	0.002499	0.002498
$\gamma_{11}$	0.0861	0.0784	0.0728	0.0698	0.0685	0.0675	0.0664	0.0655	0.0651
$X_{12}$	0.029618	0.032307	0.034612	0.035987	0.036617	0.037129	0.037673	0.038159	0.038397
$\gamma$	33.7633	30.9530	28.8917	27.7878	27.3097	26.9331	26.5442	26.2061	26.0457
$T_K$	2271.62	2270.60	2269.72	2269.20	2268.95	2268.70	2268.62	2268.36	2268.27

rappelons que :

\*  $\gamma_i = x_i$ ;  $\gamma$  est le coefficient stochiométrique de l'espèce (i)

dans la réaction (R2) [en kmol de i / kmol de combustible]

\*\*  $\gamma = \sum_i \gamma_i$  est le nombre de kmol de produits / kmol de combustible.  
avec :  $\sum_i \gamma_i = 1$  (on a aussi  $\gamma = 1/X_{12}$ )

$x_i$  : fraction molaire de l'espèce (i) dans le mélange des produits.

Calcul des quantités de chaleur libérées par unité de combustible

et des rendements thermoénergétiques pour les neuf mélanges considérés.

Comme la combustion avec dissociation absorbe une partie de l'énergie que libère une combustion neutre, il serait intéressant de savoir combien représente cette perte d'énergie par rapport à l'énergie maximale libérable.

Nous allons donc en premier lieu, calculer la quantité d'énergie fournie par unité de combustible en ramenant les produits aux conditions standard. En deuxième lieu, nous comparerons la quantité calculée au pouvoir calorifique correspondant ; cette comparaison se traduira par le calcul du rendement thermoénergétique.

Ce calcul sera fait pour les neuf mélanges.

La relation (6) du Chapitre III peut s'écrire dans ce cas sous la forme :

$$(13) \quad \hat{H}_R^\circ = \hat{H}_p^\circ + \hat{Q}^\circ$$

avec :  $\hat{H}_R^\circ = \hat{h}_c^\circ + (n + n/4) \hat{h}_{O_2}^\circ + 3.76 (n + n/4) \hat{h}_{N_2}$

et  $\hat{H}_p^\circ = \sum_{i=1}^m \gamma_i \hat{h}_i^\circ$

En substituant  $\hat{H}_R^\circ$  et  $\hat{H}_p^\circ$  par leurs expressions dans (13) et en tenant compte du fait que :  $\hat{h}_{O_2}^\circ = \hat{h}_{N_2}^\circ = 0$  [4], on obtient après arrangement :

$$(14) \quad \hat{Q}^\circ = \hat{h}_c^\circ - \sum_{i=1}^m \gamma_i \hat{h}_i^\circ$$

→ C'est la quantité de chaleur libérée par unité de combustible lorsque tous les produits sont ramenés aux conditions standard. On la notera par  $\hat{Q}_1^\circ$  si l'eau est gazeuse et par  $\hat{Q}_2^\circ$  si cette dernière est condensée. Des rendements thermoénergétiques seront calculés à l'aide des relations :

$$(15) \quad \eta_1 = \hat{Q}_1^\circ / PCS \quad \text{et} \quad \eta_2 = \hat{Q}_2^\circ / PCS$$

les calculs sont faits dans l'appendice C., en voici les résultats principaux :

	Butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	Propene
M kg.	58.000	52.904	49.166	47.164	46.282	45.610	44.854	44.294	44.000
$\dot{Q}_s^*$ kJ/kg.	2 472 613	2 265 431	2 143 536	2 032 457	1 996 953	1 969 100	1 940 561	1 915 569	1 903 733
$\dot{Q}_s^*$ kJ/kg.	2 636 186	2 463 486	2 300 241	2 212 738	2 174 895	2 144 956	2 114 282	2 087 417	2 074 686
$\dot{Q}_s^*$ kJ/kg.	42 631	42 822	42 988	43 087	43 148	43 173	43 264	43 247	43 267
$\dot{Q}_s^*$ kJ/kg.	1,6 514	46 565	46 785	46 916	46 992	47 028	47 137	47 126	47 152
$\eta_s$	0.930	0.930	0.931	0.931	0.931	0.931	0.932	0.931	0.931
$\eta_s$	0.933	0.933	0.934	0.934	0.934	0.934	0.935	0.934	0.934

Tableau (4,5) : Pouvoirs calorifiques réels et rendements.

#### Calcul de l'indice de combustion CO/CO<sub>2</sub>

Dans les utilisations domestiques, les aspects écologiques d'une combustion sont d'une importance vitale. Des produits tels l'oxyde de carbone et le monoxide d'azote sont fortement toxiques. Aussi cherche-t-on à limiter la production de tels composés.

On définit des indices tels que CO/CO<sub>2</sub> et NO/NO<sub>2</sub> qui caractérisent la qualité d'une combustion. En effet; en admettant que le carbone n'est présent que sous forme de CO<sub>2</sub> et de CO dans les produits, On en déduit que plus le rapport CO/CO<sub>2</sub> est petit, plus la combustion est complète.

Le petit tableau ci-après nous donne la valeur de l'indice CO/CO<sub>2</sub> pour chacun des neuf mélanges considérés :

Butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	Propane	
%CO <sub>2</sub>	0.126689	0.126132	0.125844	0.125663	0.125580	0.125483	0.125374	0.125376	0.125352

Tableau (4,6) : indice de qualité CO/CO<sub>2</sub>

$$\ast \text{ CO/CO}_2 = \frac{x_2}{x_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

Dans le but de faciliter le traitement des résultats, nous allons donner ces derniers sous forme graphique :

- les figures 2, 3 et 4 nous donnent les compositions des produits par mole de combustible, d'après le tableau (4,4),
- la figure 5 traduit les résultats du tableau (4,6) qui donne l'indice de qualité CO/CO<sub>2</sub> pour les différents Bu-Pro.,
- la figure 6 représente les PCI et PCS d'après le tableau (3,1) et les Q° et Q°<sub>i</sub> d'après le tableau (4,5),
- la figure 7 nous donne le pouvoir comburivore (Amin) et le pouvoir fumigène sur fumées humides, d'après le tableau (3,1) et la quantité de fumées dégagée par la combustion d'une mole de combustible dans le cas où l'on tient compte de la dissociation (?) .

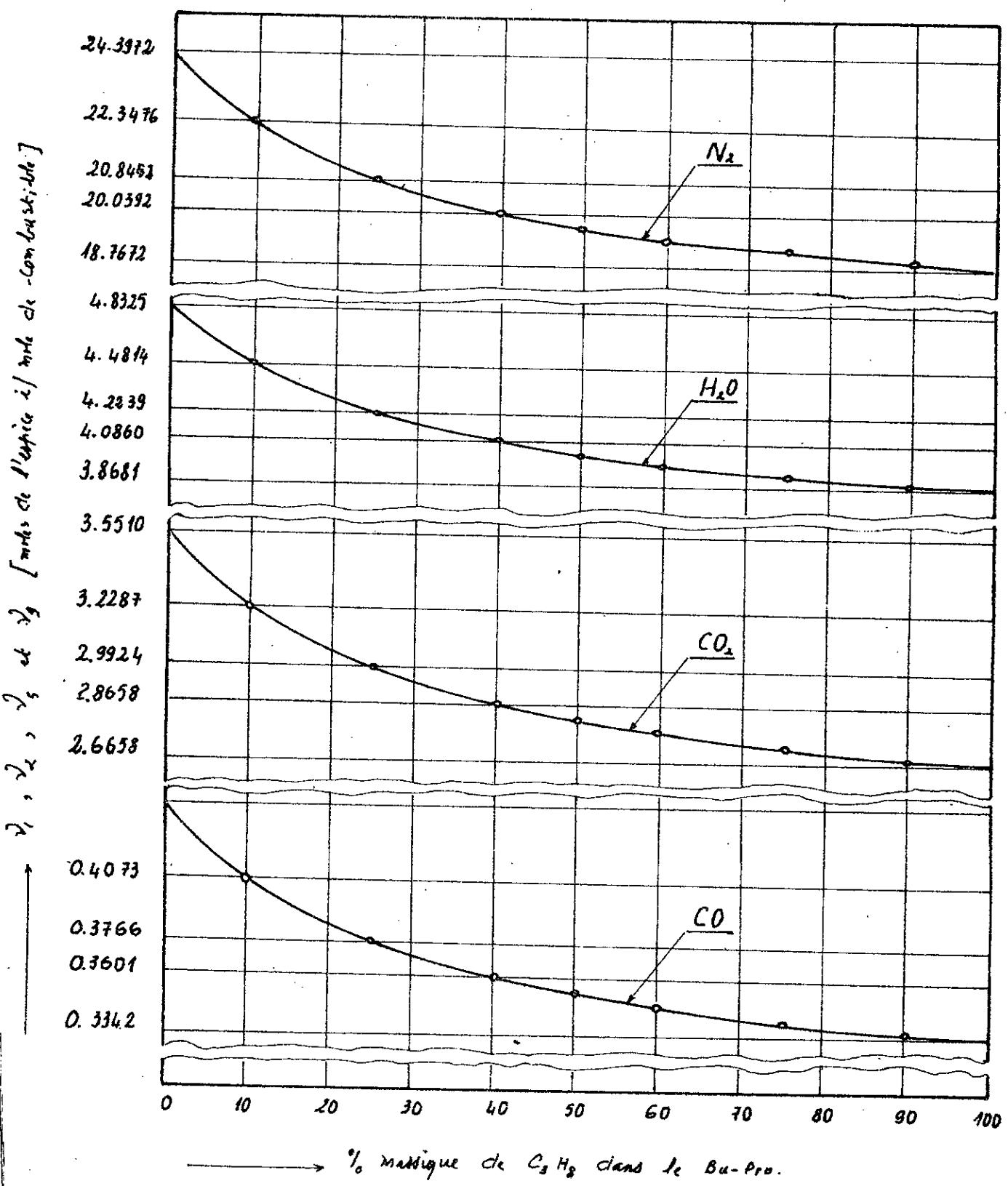


Fig. 2 : Concentrations des gaz brûlés en  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $CO$  produits par une mole de combustible en fonction de la composition du mélange combustible.

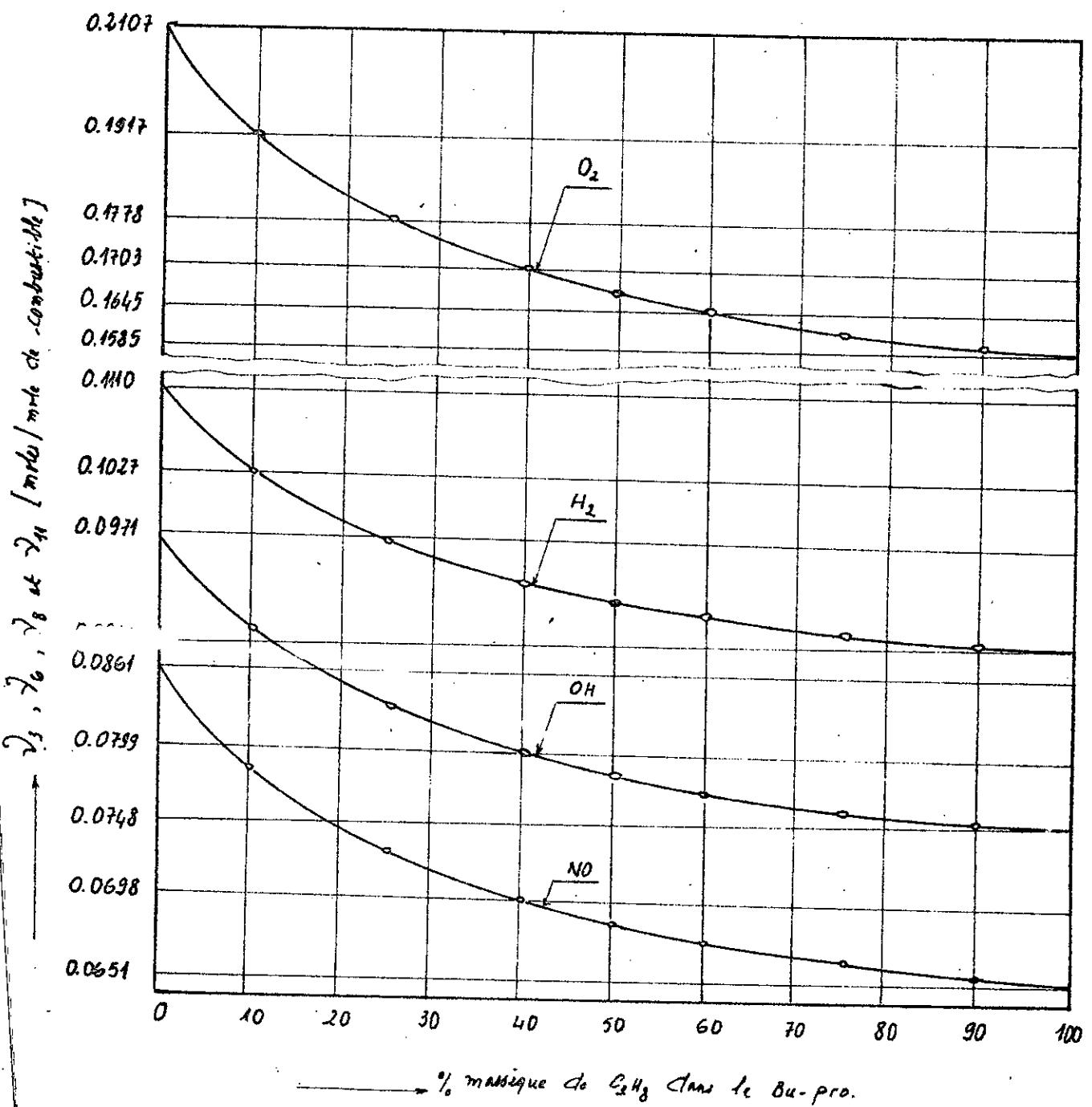


Fig. 3: Concentrations en O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, OH et NO des gaz produits par une mole de combustible en fonction de la composition du Bu-Pro.

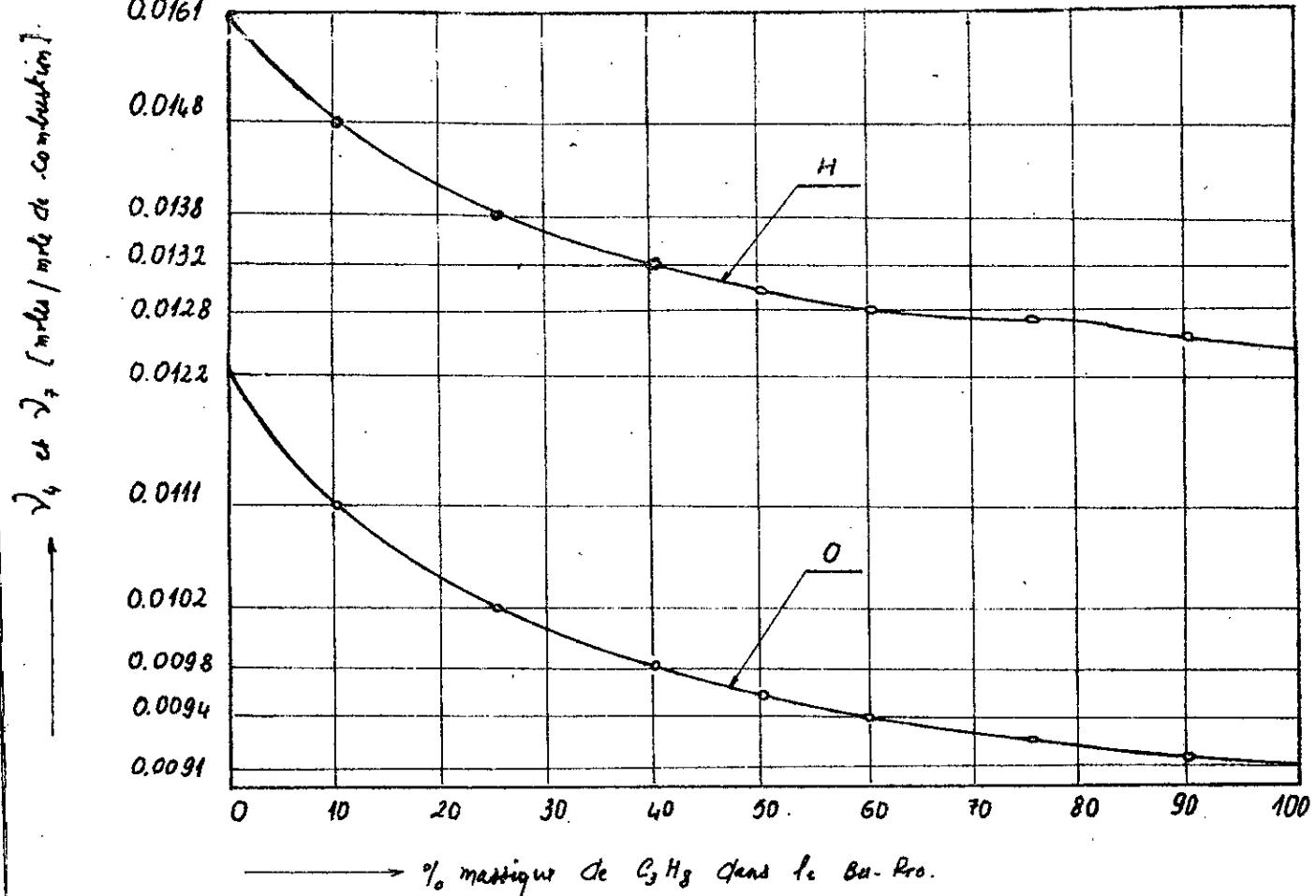


Fig.4 : Concentrations des gaz en H et en O pour une molaire-combustible en fonction de la composition de ce dernier

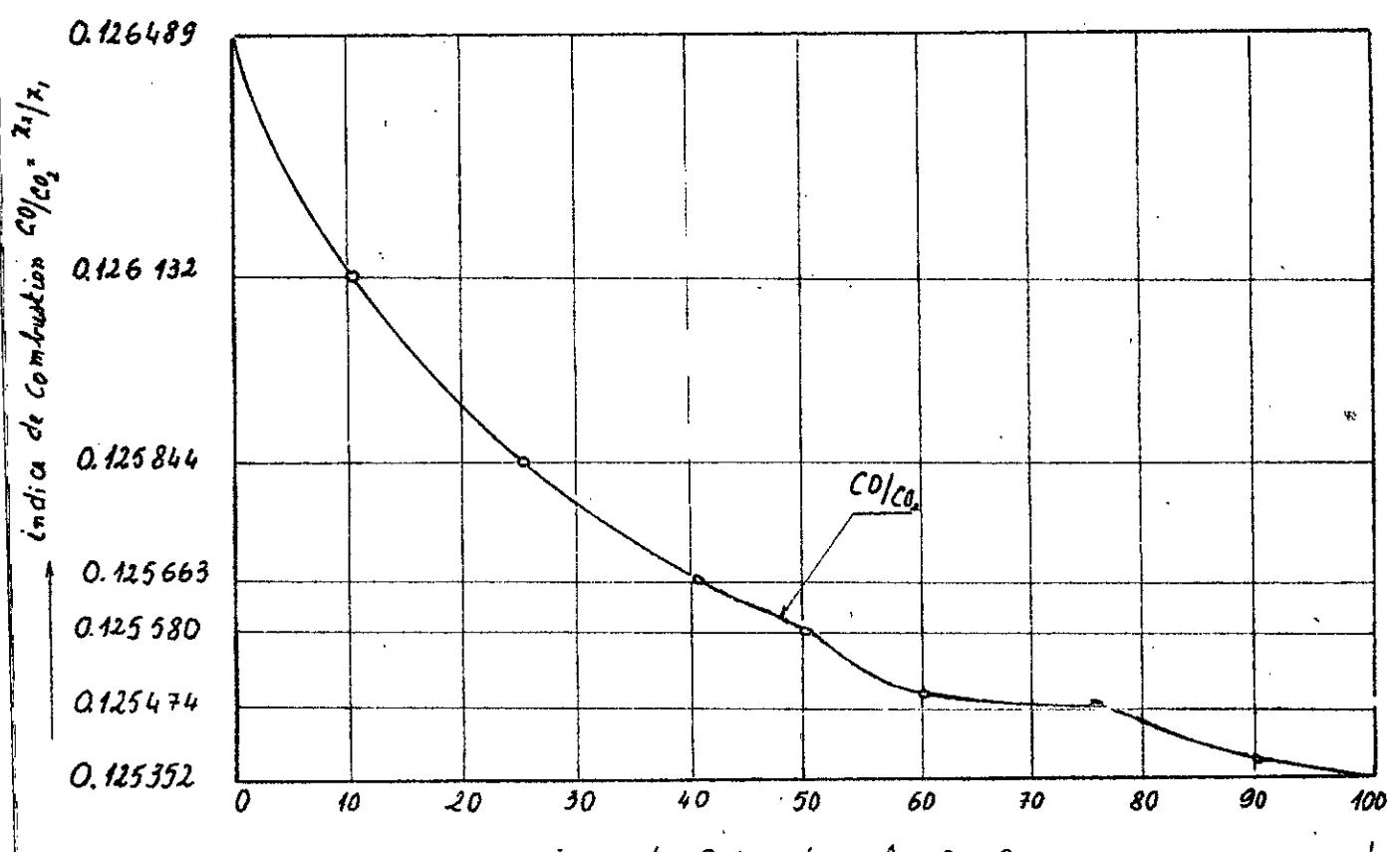


Fig.5 : indice de qualité CO/CO<sub>2</sub> en fonction de la composition du combustible.

PCI, PCS,  $\hat{Q}_t$  et  $\hat{Q}_s^*$  [kJ/kcal de combustibilité]

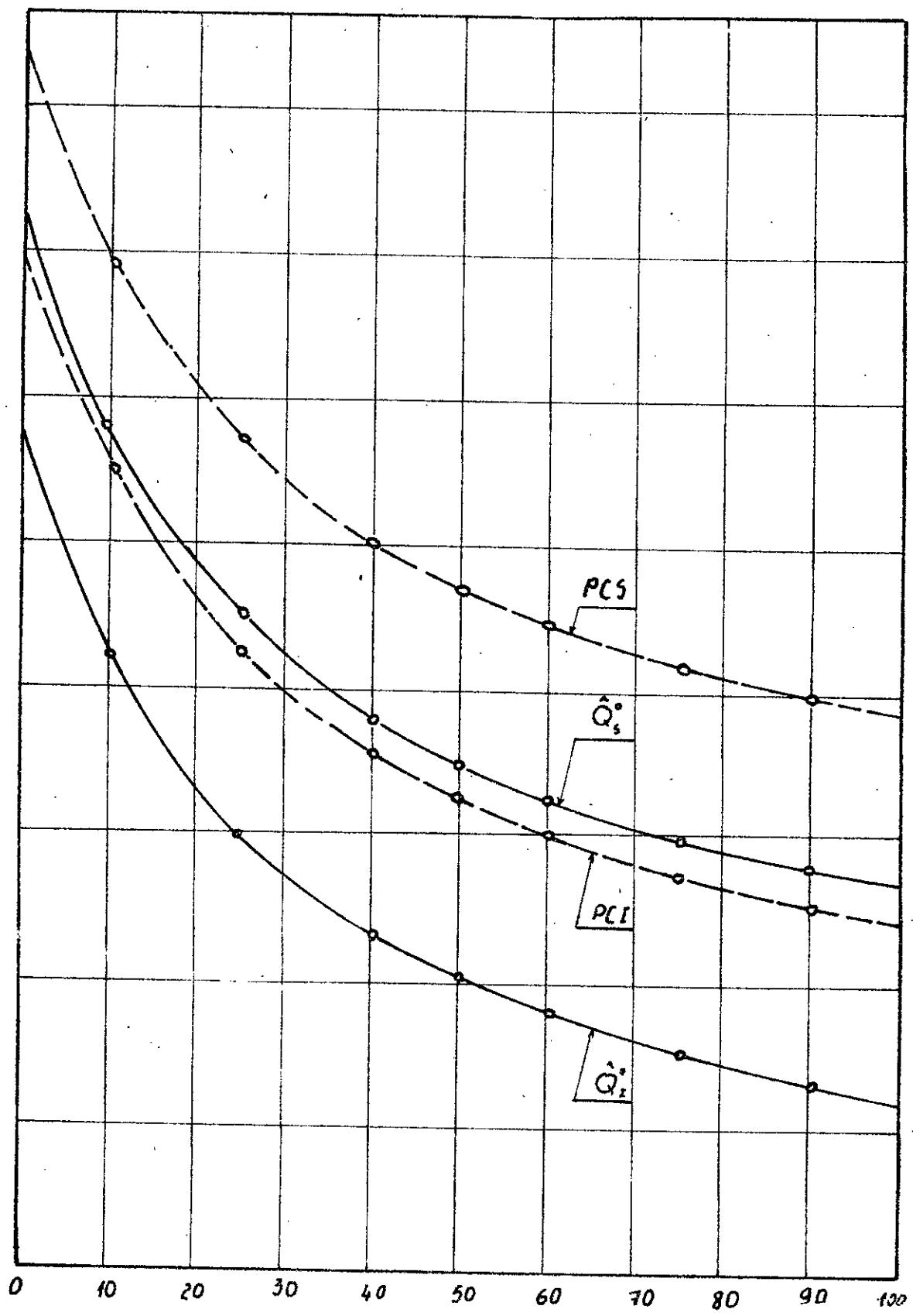
2818383

25H886

2238721

1995262

1778279



→ % massique de  $C_3H_8$  dans le Bu-Pro.

Fig. 6 : Fourroirs calorifiques (réels en traits forts et théoriques en discontinus) en fonction de la composition du Bu-Pro

34

33

32

31

30

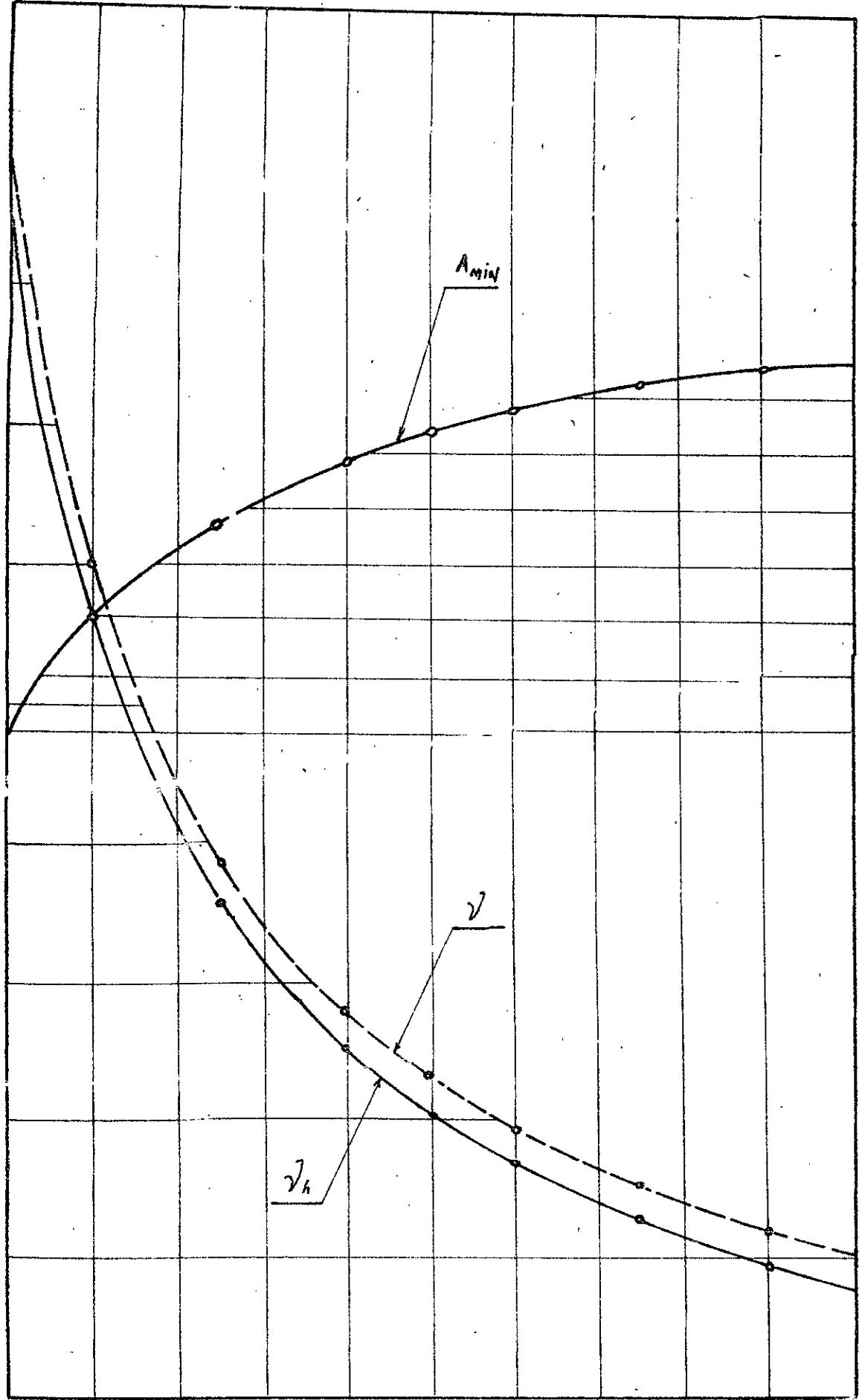
29

28

27

26

25



→ % massique de  $C_3H_8$  dans le Bu-Ao.

Fig. 7 : Pouvoirs fumigènes (réel  $\gamma_t$ ) et théorique ( $\gamma_h$ ) et pouvoir-combustible.

15.576  
15.544  
15.512  
15.48  
15.448  
15.416  
15.384 → Pouvoir combustible  $A_{min}$  [kg d'air/kg de combustible]

## V. LIMITES D'INFLAMMABILITE DES BU-PRO.

### A. Généralités

Une caractéristique importante d'un combustible gazeux est sa température d'auto-inflammation dans un comburant donné ; Partie à cette température ou à une température supérieure, le mélange frais combustible-comburant s'enflamme de lui-même sans intervention d'aucune source d'énergie extérieure.

La température d'auto-inflammation dépend de la nature du combustible et de celle du comburant, mais pas des concentrations de ceux-ci dans le mélange qu'ils forment ensemble. [2]

Les limites d'inflammabilité d'un mélange-gazeux-combustible-comburant sont définies comme étant les pourcentages extrêmes en combustible entre lesquels le mélange frais est inflammable ; elles sont deux : une limite inférieure et une limite supérieure.

Notons qu'on ne peut parler de limites d'inflammabilité lorsque la température est au moins égale à la température d'auto-inflammation.

La définition des limites d'inflammabilité est valable aussi bien lorsque le comburant est totalement actif (exemple :  $O_2$ ) que lorsqu'il contient des gaz inertes (exemple : l'air). Cependant, suivant la nature et la composition de ce comburant, les limites d'inflammabilité sont différentes.

Pour les gaz purs la détermination des limites d'inflammabilité se fait expérimentalement : On provoque l'allumage du mélange frais dans un récipient, les limites supérieure et inférieure sont alors respecti-

vement les teneurs en combustible, où cela et en deçà desquelles l'inflammation ne se propage plus dans la totalité de l'espace disponible.

### B. Loi de LE CHATELIER pour le calcul des limites

#### d'inflammabilité des mélanges.

Le Chatelier fut le premier à proposer une loi fondée sur l'additivité des limites inférieures de mélanges comprenant deux combustibles gazeux :

$$\frac{x_{i_1}}{L_{i_1}} + \frac{x_{i_2}}{L_{i_2}} = 1 \quad [2]$$

où :

$x_{i_1}$  et  $x_{i_2}$  sont les teneurs en volume des deux combustibles dans le mélange global à sa limite d'inflammabilité inférieure.

$L_{i_1}$  et  $L_{i_2}$  sont les limites inférieures pour des mélanges comprenant seulement le combustible 1 ou 2.

Soient  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  les fractions des combustibles 1 et 2 dans le mélange qu'ils forment ensemble.

Comme la limite inférieure du mélange est :

$$L_{im} = x_{i_1} + x_{i_2}$$

et que

$$\gamma_1 + \gamma_2 = 1$$

nous aurons :

$$x_{i_1} = \gamma_1 L_{im} \quad \text{et} \quad x_{i_2} = \gamma_2 L_{im}$$

remplaçant dans la loi de LE CHATELIER on obtient :

$$(16) \quad L_{im} = \frac{1}{\gamma_1/L_{i_1} + \gamma_2/L_{i_2}}$$

Par analogie, on peut écrire pour la limite d'inflammabilité supérieure :

$$(17) \quad L_{sm} = \frac{1}{\gamma_1/L_{s_1} + \gamma_2/L_{s_2}}$$

C. Calcul des limites d'inflammabilité des Bu-Pro. :

Soient les données suivantes :

	limite inférieure	limite supérieure	[2]
Butane	1.85	8.4	
Propane	2.25	9.4	

L'application des relations (16) et (17) aux différents Bu-Pro. nous donne les résultats du tableau -ci-après :

Butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	Propane
1.000	0.636	0.369	0.226	0.163	0.115	0.061	0.021	0.000
0.000	0.364	0.631	0.774	0.837	0.885	0.939	0.979	1.000
1.850	1.978	2.084	2.145	2.173	2.195	2.221	2.240	2.250
8.400	8.738	9.004	9.154	9.221	9.273	9.332	9.377	9.400

Tableau (5.1) : limites d'inflammabilité

La figure 8 de la page suivante donne ces mêmes résultats sous forme graphique.

Le rôle du brûleur à gaz consiste à mélanger le combustible et le comburant dans des proportions telles que la concentration du combustible dans le mélange ainsi formé soit comprise entre les limites d'inflammabilité du combustible en question, plus encore, cette concentration doit correspondre au point de fonctionnement optimum de l'appareil.

Si ce point de fonctionnement est tel que la concentration du mélange frais en combustible appartienne au domaine délimité par les deux droites horizontales tracées en pointillé sur le graphique

de la figure, les différents mélanges peuvent être utilisés sans aucun réglage supplémentaire sur le même appareil, bien qu'un organe de réglage de débit est nécessaire pour ramener, à chaque fois que la composition du gaz est modifiée, le point de fonctionnement entre les limites d'inflammabilité du gaz en question. La couleur de la flamme de combustion et sa structure nous renseignent approximativement sur le réglage optimum de l'appareil.

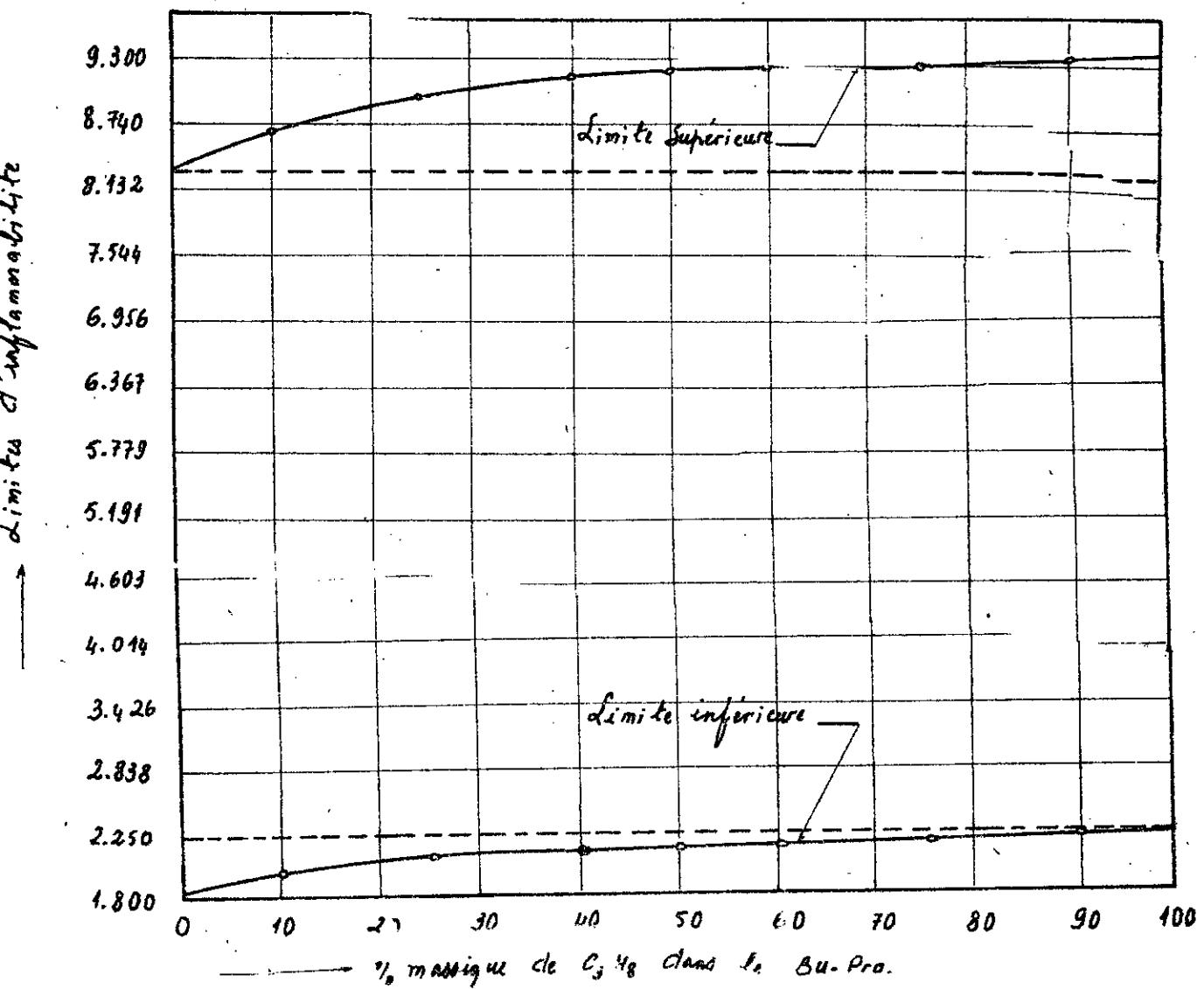


Fig. 8: Limites d'inflammabilité en fonction de la composition du Bu-Pro.

## VII. Conclusions et recommandations

L'étude de la combustion neutre des Bu-Pro. nous a permis de constater que plus la composition du combustible est riche en propane, plus le pouvoir comburivore est élevé et plus les pouvoirs fumigènes et la température de la flamme adiabatique sont faibles.

Ces tendances ont été observées également dans le cas d'une combustion avec dissociation. Celle-ci révèle en outre que, plus la composition est riche en propane, moins la dissociation est importante et plus la combustion est complète, l'indice de qualité ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) étant de plus en plus faible. Cependant, plus la composition du Bu-pro approche les 100% propane, moins nettes deviennent ces tendances. Le rendement thermoénergétique reste pratiquement constant et égal à 0.93.

En prenant la combustion du butane pur comme combustion de référence, on peut affirmer que la substitution d'un mélange butane-propane au butane pur ne posera pas de problèmes particuliers du point de vue combustion. De plus, la combustion d'un mélange bu-pro. répondrait mieux aux exigences des utilisations domestiques car elle dégage moins de fumée, moins d'oxyde de carbone et moins d'oxyde d'azote; Il est cependant vrai qu'il faut fournir à la combustion plus d'air que dans le cas du butane pur.

Les pouvoirs calorifiques des différents mélanges étant du même ordre de grandeur, la souplesse des appareils d'utilisation nous permet,

par des réglages judicieux des débits d'air et de combustible, de réaliser un débit calorifique constant de façon à maintenir la puissance voisine de la puissance nominale de l'appareil.

Le sujet de la -combustion des Bu-pro. est très vaste et ses aspects sont variés. Une étude plus complète du sujet exigerait plus de temps qu'il n'est permis d'en disposer dans un semestre académique. L'objectif de l'étude était de faire ressortir les différences, du point de vue -combustion, entre le butane et les butane-propane et de voir si la -combustion de ces derniers ne pose pas de problèmes particuliers quant à l'utilisation des mêmes appareils que ceux utilisés par la -combustion du butane.

Il serait, particulièrement, souhaitable d'étudier la -combustion des mélanges riches et de voir, expérimentalement, -Comment varient la température de -combustion ainsi que la -composition des produits en fonction de la richesse.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Surugue et M. Barrère "Combustion"  
Editions : Librairie polytechnique BERANGER. 1963.
- [2] A. Van Tiggelen "Oxydations et Combustion" Tome 1.  
Publication de l'institut français du pétrole. Technip 1968
- [3] Paul Delbourg "Utilisation des combustibles gazeux"  
Techniques de l'ingénieur Généralités Tome I Paris 1982.
- [4] William C. Reynolds et Henry C. Perkins  
"Engineering Thermodynamics"
- [5] Gordon J. Van Wylen et Richard E.  
"Fundamentals of classical thermodynamics" 1978
- [6] B. Demidovitch et I. Maron  
"Eléments de calcul numérique" Editions MIR 1979
- [7] M. Boukari "Evaluation de l'utilisation des Butane - Propane"  
ENP Janvier 1983.
- [8] M. Ait Ali "Cours de FEN 146"  
ENP Décembre 1980
- [9] M. Ait Ali "Optimal mixed Refrigerant  
liquefaction of Natural Gas"  
STANFORD UNIVERSITY Juin 1979
- [10] V. Kiselev "Cours de Chimie physique"

## APPENDICE A.

1. Calcul des températures de flamme pour une combustion neutre.

marques : les  $\hat{h}_i^o$  et les  $\hat{h}_i^{(T)}$  sont données en (Btu/16mol.)

2. Nous noterons par ( $X_i$ ) les coefficients des  $\hat{h}_i^o$  et des  $\hat{h}_i^{(T)}$  dans les formules (4) et (5).

Calculs :

$$\begin{aligned} \hat{h}_{O_2}^o &= 0 \text{ Btu/16mol.} \\ \hat{h}_{N_2}^o &= 0 \quad " \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad [4]$$

Les ( $\hat{h}_c^o$ ) sont pris à partir du tableau (2,1) du Chapitre II, leur conversion de ( $kJ/kmol$ ) en (Btu/16mol.) se fait grâce au facteur :  $(1 \text{ kJ/kmol}) = 0.4299 \text{ (Btu/16mol.)}$  [4]

L'application de la formule (4) donne lieu au tableau des calculs et des résultats ci-après :

	butane	90 - 10	75 - 25	60 - 40	50 - 50	40 - 60	25 - 75	10 - 90	propane
$\frac{\partial h}{\partial T}$	0.0299	0.0326	0.0349	0.0363	0.0370	0.0375	0.0381	0.0385	0.0388
$\hat{h}_c^o$	-53 620	-50 353	-47 956	-46 673	-46 107	-45 676	-45 228	-44 833	-44 644
$\hat{h}_p^{(T)}$	-1603	-1641	-1674	-1694	-1706	-1713	-1723	-1726	-1732

Tableau (A,1): Calcul de  $\hat{h}_p^{(T)}$  d'après (4)

Nous allons calculer  $\hat{h}_p^{(T)}$  par application de la formule (5)

pour deux températures  $T_1 = 4200 \text{ R}$  et  $T_2 = 4400 \text{ R}$ .

Pour ces deux températures nous avons les données suivantes:

	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	
$\hat{h}_i^{(T_1)}$	-121 050	-65 228	29 339	[4]
$\hat{h}_i^{(T_2)}$	-118 107	-62 682	31 084	
Unité :	Btu / 16mol.			

L'application de l'équation (5) du chapitre III donne :

		$C_U_2$	$M_2 U$	$N_2$	$\hat{h}_p^{(T)} = \sum x_i \hat{h}_i^{(T)}$
	$\hat{h}_i^{(T_1)}$	-121 050	-65 228	29 339	
	$\hat{h}_i^{(T_2)}$	-118 107	-62 682	31 084	
butane	$x_i$	0.1196	0.1495	0.7309	
$T_1 = 4200\text{ R}$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 478	-9 752	21 444	-2 786
$T_2 = 4400\text{ R}$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-14 126	-9 371	22 719	-778
90 - 10	$x_i$	0.1186	0.1512	0.7302	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 357	-9 862	21 423	-2 796
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-14 007	-9 478	22 698	-787
75 - 25	$x_i$	0.1177	0.1527	0.7296	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 248	-9 960	21 406	-2 802
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-13 901	-9 572	22 679	-794
60 - 40	$x_i$	0.1172	0.1535	0.7293	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 187	-10 012	21 397	-2 802
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-13 842	-9 622	22 670	-793
50 - 50	$x_i$	0.1169	0.1539	0.7292	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 151	-10 039	21 394	-2 796
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-13 807	-9 647	22 666	-788
40 - 60	$x_i$	0.1167	0.1542	0.7291	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 127	-10 058	21 391	-2 794
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-13 783	-9 666	22 663	-786
25 - 75	$x_i$	0.1165	0.1546	0.7289	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 102	-10 084	21 385	-2 801
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-13 759	-9 690	22 657	-792
10 - 90	$x_i$	0.1163	0.1549	0.7288	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 078	-10 104	21 382	-2 800
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-13 736	-9 709	22 654	-791
Propane	$x_i$	0.1163	0.1550	0.7287	
$T_1 = 4200$	$x_i \hat{h}_i^{(T_1)}$	-14 078	-10 110	21 379	-2 809
$T_2 = 4400$	$x_i \hat{h}_i^{(T_2)}$	-13 736	-9 716	22 651	-801

Tableau (4,2) : Calcul de  $\hat{h}_p^{(T)}$  pour  $T_1 = 4200\text{ R}$  et  $T_2 = 4400\text{ R}$

- Connaisant  $h \cdot h_p(T)$  d'après l'équation (4) du chapitre III, une interpolation linéaire entre les deux points  $(T_1, h_1)$  et  $(T_2, h_2)$  nous fournit le point  $(T, h)$ , donc la température de flamme ( $T$ ) pour chaque mélange. Cette dernière est en effet calculée par la relation :

$$T = T_1 + \frac{h - h_1}{h_2 - h_1} (T_2 - T_1)$$

avec

$$T_1 = 4200 \text{ R} \quad \text{et} \quad T_2 = 4400 \text{ R}$$

Les résultats du calcul sont donnés par le tableau suivant :

	Butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	Propane
$h_1$	-2786	-2796	-2802	-2802	-2796	-2794	-2801	-2800	-2809
$h_2$	-778	-787	-794	-793	-788	-786	-792	-791	-801
$h$	-1603	-1641	-1674	-1694	-1706	-1713	-1723	-1726	-1732
$T_R$	4397.43	4314.98	4312.35	4310.30	4308.57	4307.67	4307.32	4306.92	4305.92
$T_K$	2398.79	2397.21	2395.75	2394.61	2393.65	2393.15	2392.95	2392.73	2392.18

Tableau (A, 3) : Calcul de la température de flamme.

## 2. Calcul des pouvoirs calorifiques :

\* Données :

	$O_2$	$CO_2$	$H_2O$ vap.	$H_2O$ liqu.	$N_2$	[4]
$h_f^\circ$ [kJ/kmol]	0	-393 522	-241827	-286022	0	

L'application de la relation (7) du chapitre III nous donne :

	Butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	Propane
$n_{(2,1)}$	4.000	3.636	3.369	3.226	3.163	3.115	3.061	3.021	3.000
$m_{(2,1)}$	10.000	9.272	8.738	8.452	8.326	8.230	8.122	8.042	8.000
$\bar{h}_f^\circ_{(2,1)}$	-124 727	-117 127	-111 552	-108 567	-107 251	-106 249	-105 205	-104 286	-103 848
$P_{CI}$	2658496	2434829	2270766	2182896	2144185	2114690	2081425	2056930	2044026
$P_{CS}$	2879471	2639717	2463854	2369664	2328169	2296553	2260901	2234638	2220896

Tableau (A, 4) : Calcul des pouvoirs calorifiques

**APPENDICE B.**  
**RECHERCHE DES FONCTIONS  $\Delta h_m$**   
**PAR LA METHODE DE CORRELATION**  
**DES MOINDRES CARRES**

• Considérons les sept points d'abscisses 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400 et 2500 k.

$$\text{Posons } \hat{sh}_i = A; T^2 + B; T + C_i$$

Introduisons le changement de variables suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{T - \bar{T}}{100} \\ \hat{sh}'_i = \hat{sh}_i - \bar{\hat{sh}} \end{array} \right.$$

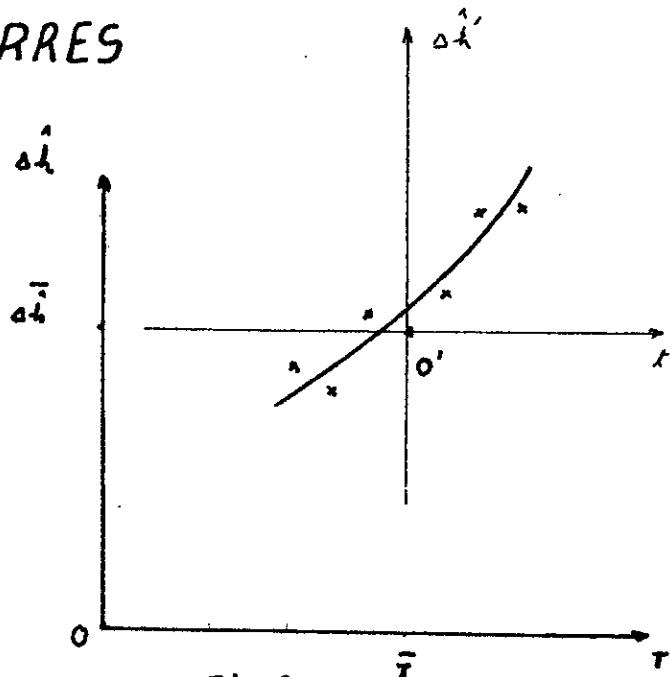


Fig. 9

Avec, dans notre cas :  $\bar{T} = 2200$  k et  $\bar{\hat{sh}}_i = \hat{sh}_i(2200)$ .

Nous aurons ainsi un nouveau repère  $(O', t, \hat{sh}'_i)$ .

Dans ce dernier nous aurons :

$$\hat{sh}'_i = \alpha_i t^2 + \beta_i t + \gamma_i$$

La méthode de Corrélation des moindres Carrés nous conduit au système :

$$\sum_{j=1}^7 \hat{sh}'_{ij} - \alpha_i \sum_{j=1}^7 t_j^2 - 7 \gamma_i = 0$$

$$\sum_{j=1}^7 t_j \hat{sh}'_{ij} - \beta_i \sum_{j=1}^7 t_j^2 = 0$$

$$\sum_{j=1}^7 t_j^2 \hat{sh}'_{ij} - \alpha_i \sum_{j=1}^7 t_j - \gamma_i \sum_{j=1}^7 t_j = 0$$

avec  $t_j = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$  le système devient :

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{j=1}^7 \hat{\alpha}_{ij} - 28 \alpha_i - 7 \gamma_i = 0 \\ \sum_{j=1}^7 t_j \hat{\alpha}_{ij} - 28 \beta_i = 0 \\ \sum_{j=1}^7 t_j \hat{\alpha}_{ij} - 196 \alpha_i - 28 \gamma_i = 0 \end{array} \right\} i = 1, 11.$$

Les calculs sont regroupés dans le tableau ci-après.

Les enthalpies sont exprimées en [kJ/kmol].

Les  $\hat{\alpha}_{ij}$  relatives aux 11 espèces sont extraites de tables données par [5].

	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{O}_2$	$\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$
$\hat{h}_i^\circ [kJ/kmol] [5]$	-393522	-110529	0	249195	-249827	0
$\hat{\alpha}_{ij} = \hat{h}_i^\circ (\bar{T}) [kJ/kmol] [5]$	103575	64019	66802	39882	83036	59860
	1900	85429	53124	55434	33631	67613
	2000	91450	56739	59199	35715	72689
	2100	97500	60375	62986	37798	77831
	2200	103575	64019	66802	39882	83036
	2300	109671	67676	70634	41961	88295
	r=0	115788	71346	74492	44045	93604
	2500	121926	75023	78375	46133	98964
	-3	-18146	-10895	-11368	-6251	-15423
	-2	-12125	-7280	-7603	-4167	-10347
	-1	-6075	-3644	-3816	-2084	-5205
	0	0	0	0	0	0
	1	6096	3657	3832	2079	5259
						3511

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_{ij}'(t_j) &= \hat{\alpha}_{ij}(\bar{T}) - \hat{h}_i^\circ \\ &\quad [kJ/kmol] [5] \end{aligned}$$

	2	12413	7327	7690	4163	10568	7055
	3	18351	11004	11573	6251	15928	10632
$\delta_i^0 = \sum_j \Delta h_{ij}^0$		314	169	308	-9	780	451
$\delta_i^1 = \sum_j t_j \Delta h_{ij}^1$		170338	102212	107057	58329	146347	97868
$\delta_i^2 = \sum_j t_j^2 \Delta h_{ij}^2$		2248	1182	2209	-21	5483	3184
$\alpha_i = 1/84 (\delta_i^2 - 4\delta_i^0)$		11.45	6.024	11.63	0.48	28.13	16.43
$B_i = \delta_i^1 / 28$		6083.50	3650.43	3823.46	2083.18	5226.68	3495.29
$\gamma_i = \delta_i^0 / 7 - 4\alpha_i$		-0.943	0.047	-2.52	-2.006	-1.091	-1.149
$A_i = 10^{-4} \cdot \alpha_i$		$11.45 \cdot 10^{-4}$	$6.024 \cdot 10^{-4}$	$11.63 \cdot 10^{-4}$	$0.48 \cdot 10^{-4}$	$28.13 \cdot 10^{-4}$	$16.43 \cdot 10^{-4}$
$B_i = 0.01 B_i - 0.44 \alpha_i$		55.797	33.850	33.120	20.750	39.890	27.720
$C_i = 484 \alpha_i - 22 \beta_i + \gamma_i + \bar{\Delta}h_i$		-24721	-13365	-11688	5863	-18337	-9079

Tableau (B,1): Calcul des fonctions  $\Delta h_i(t_j)$  pour  $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$ .

	H	OH	N <sub>2</sub>	N	NO
$k_j^0 = [k_j / k_{\text{mole}}]$	217986	39463	0	472646	90592
$\bar{\Delta}h_i = \Delta h_i(2200)$	39535	60752	63371	39535	65216
$\Delta h_i(T_j)$ [5]	1900	33296	50308	52551	33296
	2000	35376	53760	56141	35376
	2100	37455	57241	59748	37455
	2200	39535	60752	63371	39535
	2300	41610	64283	67007	41614
	2400	43689	67839	70651	43698
	2500	45769	71417	74312	45777
$\Delta h_i'(t_j)$	-3	-6239	-10444	-10820	-6239
	-2	-4159	-6992	-7230	-4159

$\Delta h_f^{\circ}/T_j$ 

-1	-2080	-3511	-3623	-2080	-3686
0	0	0	0	0	0
1	2075	3531	3636	2079	3690
2	4154	7087	7280	4163	7393
3	6234	10665	10941	6242	14404
$\delta_i^{\circ}$	-15	336	184	6	134
$\delta_i^{\circ}$	58200	98527	94282	58246	103220
$\delta_i^{\circ}$	-70	2389	1302	42	984
$a_i$	-0.119	12.44	6.74	15.214	5.33
$b_i$	2078.57	3518.82	3367.21	2080.21	3686.82
$r_i$	-1.667	-1.760	-0.674	-60.000	-2.177
$A_i$	$-0.119 \cdot 10^4$	$12.44 \cdot 10^4$	$6.74 \cdot 10^4$	$15.214 \cdot 10^4$	$5.33 \cdot 10^4$
$B_i$	20.840	29.720	30.710	14.110	34.520
$C_i$	-6262	-10647	-7446	1074	-13308

Tableau (B, 2) : Calcul des  $\Delta h_f^{\circ}(T)$  pour H, OH, N<sub>2</sub>, N et NO.

Les corrélations paraboliques des enthalpies de formation des onzes composants seraient donc :

$$\hat{\Delta h}_{CO_2} = 11.45 \cdot 10^{-4} T^2 + 55.797 T - 24721$$

$$\hat{\Delta h}_{CO} = 6.024 \cdot 10^{-4} T^2 + 38.857 T - 13365$$

$$\hat{\Delta h}_{O_2} = 11.63 \cdot 10^{-4} T^2 + 33.12 T - 11688$$

$$\hat{\Delta h}_O = 0.18 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.75 T - 5863$$

$$\hat{\Delta h}_{H_2O} = 28.13 \cdot 10^{-4} T^2 + 39.89 T - 18937$$

$$\hat{\Delta h}_{H_2} = 16.43 \cdot 10^{-4} T^2 + 27.72 T - 9079$$

$$\hat{\Delta h}_N = -0.119 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.84 T - 6262$$

$$\hat{\Delta h}_{OH} = 12.44 \cdot 10^{-4} T^2 + 29.72 T - 10647$$

$$\hat{\Delta h}_{N_2} = 6.74 \cdot 10^{-4} T^2 + 30.71 T - 7446$$

$$\hat{\Delta h}_N = 15.214 \cdot 10^{-4} T^2 + 14.11 T - 1074$$

$$\hat{\Delta h}_{NO} = 5.33 \cdot 10^{-4} T^2 + 34.52 T - 13308$$

## APPENDICE C.

### 1. Résolution du système non-linéaire des 13 équations à 13 inconnues.

Rappelons que le système comprend :

- Sept équations d'équilibre chimique
- Cinq équations de conservation (4 équations de conservation des éléments chimiques et une équation de normalisation des fractions molaires)
- Un équation exprimant la conservation de l'énergie.

Signalons que nous aurions pu, dans les équations d'équilibre, choisir des constantes  $k$  d'après les tables pour une valeur de la température estimée proche de la température de flamme. Des résultat qu'on aurait obtenu alors auraient été approximativement mais significatifs [4]. Cependant, pour plus de précision, nous avons déterminer les fonctions  $\log k = f(1/T)$  dans le domaine des températures qui nous intéresse.

Pour écrire l'équation d'énergie, nous avions besoin de savoir comment varie l'enthalpie  $\Delta H$  en fonction de la température pour chacune des onze espèces considérées. Le problème a été résolu en supposant que dans l'intervalle des températures allant de 1900 K à 2500 K, la chaleur spécifique de chacun des produits, assimilée à gaz parfaits, suit une variation linéaire. Le calcul des fonctions  $\Delta H = f(T)$  sont donnés dans l'appendice B.

Dans ce qui suit, nous allons exposer les détails de la méthode de résolution du système d'équation. La solution du système est donnée dans le tableau (4.4) du chapitre I.

Réécrivons le système dans l'ordre suivant :

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = \log x_1 - \log x_2 - \frac{1}{2} \log x_3 - 14362/x_{13} + 4.322 = 0$$

$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = x_1 + x_2 - n x_{12} = 0$$

$$f_3(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = -\frac{1}{2} \log x_3 + \log x_5 - \log x_6 - 13253/x_{13} + 3.093 = 0$$

$$f_4(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = \log x_3 - 2 \log x_4 - 26637/x_{13} + 7.044 = 0$$

$$f_5(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = \log x_5 - \frac{1}{2} \log x_6 - \log x_8 - 15312/x_{13} + 3.802 = 0$$

$$f_6(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = \log x_6 - 2 \log x_7 - 23843/x_{13} + 6.324 = 0$$

$$f_7(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = 2x_5 + 2x_6 + x_7 + x_8 - m x_{12} = 0$$

$$f_8(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = 2x_1 + x_2 + 2x_3 + x_4 + x_5 + x_8 + x_{11} - 2(n + m/4) x_{12} = 0$$

$$f_9(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = \frac{1}{2} \log x_3 + \frac{1}{2} \log x_9 - \log x_{11} - 4726/x_{13} + 0.66 = 0$$

$$f_{10}(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = \log x_9 - 2 \log x_{10} - 36379/x_{13} + 6.110 = 0$$

$$f_{11}(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} - 1 = 0$$

$$f_{12}(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} - 14 x_{12} = 0$$

$$\begin{aligned} f_{13}(x_1, x_2, \dots, x_{13}) = & 10^{-4} (11.45 x_1 + 6.024 x_2 + 11.63 x_3 + 0.18 x_4 + 28.13 x_5 + \\ & + 16.43 x_6 - 0.319 x_7 + 12.44 x_8 + 6.71 x_9 + 15.214 x_{10} + 5.33 x_{11}) x_{13}^2 + \\ & + (55.797 x_1 + \dots + 17 x_2 + -0.75 x_4 + 39.89 x_5 + 27.72 x_6 + \\ & + 20.84 x_7 + 29.72 x_8 + 30.71 x_9 + 14.41 x_{10} + 34.52 x_{11}) x_{13} + \\ & - (418243 x_1 + 123894 x_2 + 11688 x_3 - 243332 x_4 + 260164 x_5 + \\ & + 9079 x_6 - 211724 x_7 - 28816 x_8 + 7446 x_9 - 473720 x_{10} - 77284 x_{11}) + \\ & - x_{12} \cdot h_c^o = 0 \end{aligned}$$

avec :

$x_i = V_i/V$        $i = 1, 11$       ;       $x_{12} = 1/V$       et       $x_{13}$  représentant la température  
- re.

La résolution du système se fera par la méthode des approximations successives dite : méthode de NEWTON. [6]

Soit la notation :  $x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{13} \end{pmatrix}$  et  $f = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_{13} \end{pmatrix}$

le système peut alors se mettre sous la forme :

$$f(x) = 0$$

Soit  $x^{(p)}$  la  $p$ -ième approximation de la solution recherchée, la  $(p+1)$ -ième approximation sera :

$$x^{(p+1)} = x^{(p)} + \varepsilon^{(p)} \text{ où } \varepsilon^{(p)} \text{ est une correction.}$$

A la  $p$ -ième approximation nous pouvons écrire :

$$f(x^{(p)} + \varepsilon^{(p)}) = 0 \quad \text{pour } x^{(p)} \text{ suffisamment proche de } x.$$

développons en série de TAYLOR cette fonction par rapport à  $\varepsilon^{(p)}$ , en nous bornant aux termes linéaires :

$$f(x^{(p)} + \varepsilon^{(p)}) = f(x^{(p)}) + f'(x^{(p)}) \varepsilon^{(p)} = 0$$

où  $f'(x^{(p)})$  est la matrice Jacobienne des dérivées de  $f$  par rapport à  $x$ .

Le système  $f'(x^{(p)}) \varepsilon^{(p)} = -f(x^{(p)})$  est linéaire en  $\varepsilon^{(p)}$ .

Nous verrons par la suite que  $f'(x^{(p)})$  est une matrice creuse qu'il serait difficile de calculer après chaque itération, la méthode de NEWTON MODIFIÉE remplace  $f'(x^{(p)})$  par  $f'(x^{(0)})$  qui est constante; nous aurons ainsi à résoudre à chaque itération le système linéaire :

$$f'(x^{(0)}) \varepsilon^{(p)} = -f(x^{(0)})$$

avec :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_{13} \end{pmatrix}$$

$$\text{et } f'(x^{(0)}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}, & \frac{\partial f_1}{\partial x_2}, & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_{13}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1}, & & & \\ \vdots & & & \\ \frac{\partial f_{13}}{\partial x_1}, & \dots & \dots & \frac{\partial f_{13}}{\partial x_{13}} \end{pmatrix}$$

Composantes initiales du vecteur  $x$ : Tableau (c, 1)

$x^o$	butane	90-10	75-25	60-40	50-50	40-60	25-75	10-90	propane
$x_1^o$		0.103466		0.101107			0.100758		
$x_2^o$		0.014864		0.014597			0.014557		
$x_3^o$		0.006939		0.006871			0.006861		
$x_4^o$		0.000448		0.000446			0.000446		
$x_5^o$		0.142318		0.146526			0.147168		
$x_6^o$		0.003661		0.003788			0.003807		
$x_7^o$		0.000585		0.000595			0.000597		
$x_8^o$		0.003284		0.003324			0.003330		
$x_9^o$		0.719632		0.719901			0.719632		
$x_{10}^o$		0.000013		0.000013			0.000013		
$x_{11}^o$		0.002850		0.002832			0.002830		
$x_{12}^o$	0.029583	0.032600	0.034940	0.036300	0.036569	0.037400	0.037623	0.038500	0.038750
$x_{13}^o$	2254.00		2250.00				2249.00		

On choisit  $x_1$ ,  $x_5$  et  $x_8$  légèrement inférieurs aux fractions molaires dans les produits des combus-tions stoichiometriques, de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$  respectivement.

$x_{12}$  est choisi légèrement inférieur à  $1/x_{13}$  (puisque  $\nu$  doit être supérieur à  $2/x_{13}$ ).

des autres concentrations résultant de la dissociation sont choisies voisines de celles calculées pour un mélange de décaline et d'acide nitrique [2].

après quelques tâtonnements, on est arrivés à satisfaire avec une bonne précision les 13 équations du système à l'aide des valeurs de  $x^{(0)}$  données dans le tableau pour chaque combustible.

Résolution du système  $f'(x^{(0)}) \varepsilon^{(P)} = -f(x^{(0)})$ .

En calculant la matrice  $A = f'(x^{(0)})$ , on remarque que tous les éléments de la diagonale sont différents de zéro; c'est donc une matrice régulière. Nous pouvons dans ces conditions résoudre le système suivant le "Schéma de KHALETSKI" [6] posons  $V^{(P)} = f(x^{(P)})$ , le système à résoudre est:

$$A \varepsilon^{(P)} = V^{(P)}$$

Décomposons la matrice  $[A]$  en un produit de deux matrices: une matrice triangulaire inférieure  $B = [b_{ij}]$  et une matrice triangulaire supérieure  $C = [c_{ij}]$  à diagonale unité.

$$A = B C$$

AVEC

$$B = \begin{bmatrix} b_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ b_{21} & b_{22} & & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{13,1} & b_{13,2} & b_{13,3} & \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} 1 & c_{12} & \cdots & c_{1,13} \\ 0 & 1 & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & c_{n,13} \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

Les éléments  $(b_{ij})$  et  $(c_{ij})$  se définissent par les relations:

$$b_{ii} = a_{ii}$$

$$b_{ij} = a_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} b_{ik} c_{kj} \quad \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. \quad i < j \leq i$$

$$c_{ij} = a_{ij} / b_{ii}$$

$$c_{ij} = 1/b_{ii} [a_{ij} - \sum_{k=1}^{i-1} b_{ik} c_{kj}] \quad \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. \quad 1 \leq i < j$$

Le système devient :  $A \varepsilon^{(p)} = B(\varepsilon^{(p)}) = V^{(p)}$

Posant  $C\varepsilon^{(p)} = Y^{(p)}$  on aura à résoudre les deux systèmes suivants :

$$\left. \begin{array}{l} B Y^{(p)} = V^{(p)} \\ C \varepsilon^{(p)} = Y^{(p)} \end{array} \right\}$$

les matrices  $B$  et  $C$  étant triangulaires, la résolution des deux systèmes se fait aisément suivant le schéma suivant :

$$y_1^{(p)} = V_1^{(p)} / b_{11}$$

$$y_i^{(p)} = 1/b_{ii} [V_i^{(p)} - \sum_{k=1}^{i-1} b_{ik} y_k^{(p)}] \quad i > 1$$

et

$$\varepsilon_{13}^{(p)} = y_{13}^{(p)}$$

$$\varepsilon_i^{(p)} = y_i^{(p)} - \sum_{k=i+1}^{13} c_{ik} \varepsilon_k^{(p)} \quad i < k$$

Enfin pour calculer les  $x_i$  de la  $(p+1)$ -ième itération, il suffit d'appliquer la relation :

$$x_i^{(p+1)} = x_i^{(p)} - \varepsilon_i^{(p)} \quad i = 1, 13.$$

Le programme de résolution est donné dans les trois pages suivantes.  
Les calculs se feront en 9 variantes.

REQUESTED OPTIONS: NODECK, NOLIST, OPT(0), SIZE=150K

OPTIONS IN EFFECT: NAME(MAIN) NOOPTIMIZE LINECOUNT(60) SIZE(0150K) AUTODEL(IGNORE SOURCE EBCDIC) NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT GOSTMT NO

```

ISN 0002      DIMENSION A(13,13),B(13,13),C(13,13)
ISN 0003      DIMENSION V(13),Y(13),X(13),R(13),E(11),D(4)
ISN 0004      READ(5,103)(D(K),K=1,4)
ISN 0005      READ(5,100)(X(I),I=1,6)
ISN 0006      READ(5,104)(X(I),I=7,13)
ISN 0007      READ(5,101)(V(I),I=1,6)
ISN 0008      READ(5,105)(V(I),I=7,13)
ISN 0009      DO 30 I=1,13
ISN 0010      READ(5,102)(A(I,J),J=1,6)
ISN 0011      READ(5,106)(A(I,J),J=7,13)
ISN 0012      30 CONTINUE
ISN 0013      103 FORMAT(4F7.3)
ISN 0014      100 FORMAT(6F9.6)
ISN 0015      104 FORMAT(6F9.6,F9.2)
ISN 0016      101 FORMAT(6F10.6)
ISN 0017      105 FORMAT(6F10.6,F10.4)
ISN 0018      102 FORMAT(6F11.2)
ISN 0019      106 FORMAT(6F11.2,F12.3)
ISN 0020      H=124727 ----- (z -  $\hat{h}_c^o$  : enthalpie spécifique de formation
ISN 0021      NI=0                               du combustible à 25°C, dans
ISN 0022      DO 10 N=1,13                         ce cas le combustible c'est du Butane)
ISN 0023      DO 10 N=1,13
ISN 0024      C(M,N)=0
ISN 0025      B(M,N)=0
ISN 0026      10 CONTINUE
ISN 0027      I=1
ISN 0028      B(I,I)=A(I,I)
ISN 0029      Y(I)=V(I)/B(I,I)
ISN 0030      C(I,I)=1
ISN 0031      DO 1 J=2,13
ISN 0032      B(J,I)=A(J,I)
ISN 0033      C(I,J)=A(I,J)/B(I,I)
ISN 0034      1 CONTINUE
ISN 0035      DO 11 I=2,13
ISN 0036      II=I-1
ISN 0037      JJ=I+1
ISN 0038      C(I,I)=1
ISN 0039      DO 12 LI=I,13
ISN 0040      S=0
ISN 0041      DO 13 MI=1,II
ISN 0042      S=S+B(LI,MI)*C(MI,I)
ISN 0043      13 CONTINUE
ISN 0044      B(LI,I)=A(LI,I)-S
ISN 0045      12 CONTINUE
ISN 0046      IF(I.EQ.13) GO TO 20
ISN 0048      DO 17 L3=JJ,13
ISN 0049      T=0
ISN 0050      DO 15 M2=1,II
ISN 0051      T=T+B(I,M2)*C(M2,L3)
ISN 0052      15 CONTINUE
ISN 0053      C(I,L3)=(A(I,L3)-T)/B(I,I)
ISN 0054      17 CONTINUE
ISN 0055      20 W=0

```

\* la matrice Jacobienne  
 A est calculée ainsi  
 que le vecteur-fonction  
 initial  $V^{(0)}$  et le vecteur  
 D dont les composantes  
 sont :

$[n, m, (n+m)/2, 7.52(n+m)/2]$

$H=124727$  ----- ( $z - \hat{h}_c^o$  : enthalpie spécifique de formation  
 du combustible à 25°C, dans  
 ce cas le combustible c'est du Butane)

EVFL 2.3.0 (JUNE 78)

MAIN

**OS/360 FORTRAN H EXTENDED**

```

ISN 0056      DO 18 M3=1,11
ISN 0057      W=W+B(I,M3)*Y(M3)
ISN 0058      18 CONTINUE
ISN 0059      Y(I)=(V(I)-W)/B(I,I)
ISN 0060      11 CONTINUE
ISN 0061      500 IN=13
ISN 0062      R(IN)=Y(IN)
ISN 0063      DO 3 N=1,12
ISN 0064      L2=13-N
ISN 0065      LL=L2+1
ISN 0066      Z=0
ISN 0067      DO 5 K=LL,13
ISN 0068      Z=Z+C(L2,K)*R(K)   → R représente ε.
ISN 0069      5 CONTINUE
ISN 0070      R(L2)=Y(L2)-Z
ISN 0071      3 CONTINUE
ISN 0072      DO 4 J=1,13
ISN 0073      X(J)=X(J)-F(J)
ISN 0074      4 CONTINUE
ISN 0075      WRITE(6,600)(X(J),J=1,13)
ISN 0076      600 FORMAT(/,2X,'X(J) : ',/,6(2X,F8.6),/,4X,F7.2)
ISN 0077      GO TO 700
ISN 0078      400 I2=1
ISN 0079      Y(I2)=V(I2)/B(I2,I2)
ISN 0080      DO 16 I3=2,13
ISN 0081      I4=I3-1
ISN 0082      W=0
ISN 0083      DO 19 J3=1,I4
ISN 0084      W=W+B(I3,J3)*Y(J3)
ISN 0085      19 CONTINUE
ISN 0085      Y(I3)=(V(I3)-W)/B(I3,I3)
ISN 0087      16 CONTINUE
ISN 0088      GO TO 500
ISN 0089      700 U=0
ISN 0090      F=0
ISN 0091      G=0
ISN 0092      P=0
ISN 0093      Q=0
ISN 0094      FNA=0
ISN 0095      FN8=0
ISN 0096      FNC=0
ISN 0097      FND=0
ISN 0098      FNE=0
ISN 0099      FNF=0
ISN 0100      FNG=0
ISN 0101      FNH=0
ISN 0102      FN1=0
ISN 0103      FNJ=0
ISN 0104      FNK=0
ISN 0105      FNL=0
ISN 0106      FNM=0
ISN 0107      DO 14 II=1,11
ISN 0108      U=X(II)
ISN 0109      F=ALOG10(J)
ISN 0110      E(II)=F
ISN 0111      14 CONTINUE
ISN 0112      K1=1
ISN 0113      K2=K1+1

```

```

ISN 0114      K3=K2+1
ISN 0115      K4=K3+1
ISN 0116      K5=K4+1
ISN 0117      K6=K5+1
ISN 0118      K7=K6+1
ISN 0119      K8=K7+1
ISN 0120      K9=K8+1
ISN 0121      K10=K9+1
ISN 0122      K11=K10+1
ISN 0123      K12=K11+1
ISN 0124      K12=K12+1
ISN 0125      FNA=FNA+E(K1)-E(K2)-E(K3)/2
ISN 0126      V(K1)=FNA-14362/X(K13)+4.322
ISN 0127      FNB=FNB+X(K1)+X(K2)-D(K1)*X(K12)
ISN 0128      V(K2)=FNB
ISN 0129      FNC=FNC-E(K3)/2+E(K5)-E(K6)
ISN 0130      V(K3)=FNC-13253/X(K13)+3.093
ISN 0131      FND=FND+E(K3)-2*E(K4)
ISN 0132      V(K4)=FND-26637/X(K13)+7.044
ISN 0133      FNE=FNE+E(K5)-E(K6)/2-E(K8)
ISN 0134      V(K5)=FNE-15312/X(K13)+3.802
ISN 0135      FNF=FNF+E(K6)-2*E(K7)
ISN 0136      V(K6)=FNF-23813/X(K13)+6.324
ISN 0137      FNG=FNG+2*X(K5)+2*X(K6)+X(K7)+X(K8)
ISN 0138      V(K7)=FNG-D(K2)*X(K12)
ISN 0139      FNH=FNH+2*X(K1)+X(K2)+2*X(K3)+X(K4)
ISN 0140      FNH=FNH+X(K5)+X(K8)+X(K11)
ISN 0141      V(K8)=FNH-D(K3)*X(K12)
ISN 0142      FNI=FNI+E(K3)/2+E(K9)/2-E(K11)
ISN 0143      V(K9)=FNI-4726/X(K13)+0.66
ISN 0144      FNJ=FNJ+E(K9)-2*E(K10)
ISN 0145      V(K10)=FNJ-36379/X(K13)+6.166
ISN 0146      DO 7 NM=1,11
ISN 0147      FNK=FNK+X(NM)
ISN 0148      7 CONTINUE
ISN 0149      V(K11)=NM-1
ISN 0150      FNL=FNL+2*X(K9)+X(K10)+X(K11)
ISN 0151      V(K12)=NM-D(K4)*X(K12)
ISN 0152      G=G+11.45*X(K1)+6.024*X(K2)+11.63*X(K3)+0.18*X(K4)
ISN 0153      G=G+28.13*X(K5)+16.43*X(K6)+12.44*X(K8)-0.119*X(K7)
ISN 0154      G=G+6.74*X(K9)+15.214*X(K10)+5.33*X(K11)
ISN 0155      P=P+55.757*X(K1)+33.85*X(K2)+33.12*X(K3)+20.75*X(K4)
ISN 0156      P=P+39.89*X(K5)+27.72*X(K6)+20.84*X(K7)+29.72*X(K8)
ISN 0157      P=P+30.71*X(K9)+14.11*X(K10)+34.52*X(K11)
ISN 0158      Q=Q+418243*X(K1)+123894*X(K2)+11688*X(K3)
ISN 0159      Q=Q-243332*X(K4)+260164*X(K5)+9079*X(K6)
ISN 0160      Q=Q-211724*X(K7)-28816*X(K8)+7446*X(K9)
ISN 0161      Q=Q-473720*X(K10)-77284*X(K11)
ISN 0162      FNM=FNM+0.0001*G*X(K13)**2+P*X(K13)
ISN 0163      V(K13)=NM-Q+H*X(K12)
ISN 0164      WRITE(6,300)(V(I),I=1,13)
ISN 0165      300 FORMAT(//,2X,'FNT:',/,6(2X,F9.6),/,7(2X,F9.6))
ISN 0166      NI=NI+1
ISN 0167      IF(NI.EQ.6) GO TO 800
ISN 0168      GO TO 400
ISN 0170      800 STOP
ISN 0171      END

```

2. Calcul des pouvoirs calorifiques réels et des rendements thermochimiques

Les calculs se font par applications des relations (14) et (15) du chapitre III.

	25 - 75	10 - 90	propane				
$\bar{h}_i^{\circ}$ [J]	$\vartheta_i$	$\vartheta_i; \bar{h}_i^{\circ}$	$\vartheta_i$	$\vartheta_i; \bar{h}_i^{\circ}$	$\vartheta_i$	$\vartheta_i; \bar{h}_i^{\circ}$	
$\text{CO}_2$	-393 522	2.7233	-1 071 678	2.6844	-1 056 370	2.6658	-1 049 051
$\text{CO}$	-110 529	0.3417	-37 768	0.3366	-37 204	0.3342	-36 939
$\text{O}_2$	0	0.1619	0	0.1596	0	0.1585	0
$\text{O}$	249 195	0.0093	2 318	0.0091	2 268	0.0091	2 268
$\text{H}_2\text{O}_v$	-241 827	3.9308	-950 574	3.8884	-940 320	3.8681	-935 411
$\text{H}_2\text{O}_l$	-286 022	3.9308	-1 124 295	3.8884	-1 112 168	3.8681	-1 106 362
$\text{H}_2$	0	0.0897	0	0.0887	0	0.0882	0
$\text{H}$	217 986	0.0127	2 768	0.0125	2 725	0.0124	2 703
$\text{OH}$	39 463	0.0763	3 011	0.0753	2 972	0.0748	2 952
$\text{N}_2$	0	19.1318	0	18.8857	0	18.7672	0
$\text{N}$	472 646	0.0003	142	0.0003	142	0.0003	142
$\text{NO}$	90 592	0.0664	6 015	0.0655	5 934	0.0651	5 898
$\sum \vartheta_i; \bar{h}_i^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_v$	-2 045 766		-2 019 855		-2 007 581		
$\sum \vartheta_i; \bar{h}_i^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_l$	-2 219 487		-2 191 703		-2 178 532		
$\bar{h}_c^{\circ} (2,1)$	-105 205		-104 286		-103 848		
$\hat{Q}_1^{\circ}$	1 940 561		1 915 569		1 903 733		
$\hat{Q}_s^{\circ}$	2 114 282		2 087 417		2 074 684		
$\text{PCI} (3,1)$	2 081 425		2 056 930		2 044 026		
$\text{PCS} (3,1)$	2 260 901		2 234 638		2 220 806		
$\eta_x$	0.932		0.931		0.931		
$\eta_s$	0.935		0.934		0.934		

Tableau (C,2): Calcul des pouvoirs calorifiques réels et des rendements thermochimiques pour les trois Bu-Pro. (25-75), (10-90) et (0-100)

	$\bar{h}_i^{\circ}$ kJ/kmol	60 - 40		50 - 50		40 - 60	
		$\gamma_i$	$\gamma_i \bar{h}_i^{\circ}$	$\gamma_i$	$\gamma_i \bar{h}_i^{\circ}$	$\gamma_i$	$\gamma_i \bar{h}_i^{\circ}$
$\text{CO}_2$	- 393 522	2.8658	- 1 127 755	2.8110	- 1 106 190	2.7671	- 1 089 451
$\text{CO}$	- 110 529	0.3601	- 39 801	0.3530	- 39 017	0.3473	- 38 7
$\text{O}_2$	0	0.1703	0	0.1671	0	0.1645	0
$\text{O}$	249 195	0.0098	2 442	0.0096	2 392	0.0094	2 342
$\text{H}_2\text{O}_v$	- 241 827	4.0860	- 998 105	4.0263	- 973 668	3.9791	- 962 2
$\text{H}_2\text{O}_l$	- 286 022	4.0860	- 1 168 686	4.0263	- 1 151 610	3.9791	- 1 12 110
$\text{H}_2$	0	0.0934	0	0.0919	0	0.0906	0
$\text{H}$	217 986	0.0132	2 877	0.0130	2 834	0.0128	2 790
$\text{OH}$	39 463	0.0799	3 155	0.0785	3 098	0.0774	3 054
$\text{N}_2$	0	20.0392	0	19.6905	0	19.4163	0
$\text{N}$	472 646	0.0003	142	0.0003	142	0.0003	142
$\text{NO}$	90 592	0.0698	6 323	0.0685	6 206	0.0675	6 115
$\sum \gamma_i \bar{h}_i^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_v$		- 2 140 724		- 2 104 204		- 2 075 349	
$\sum \gamma_i \bar{h}_i^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_l$		- 2 321 305		- 2 282 146		- 2 251 205	
$\bar{h}_c^{\circ} (2,1)$		- 108 567		- 107 251		- 106 249	
$\hat{Q}_I^{\circ}$ kJ/kmol		2 032 157		1 996 953		1 969 100	
$\hat{Q}_S^{\circ}$ kJ/kmol		2 212 738		2 174 895		2 144 956	
$\text{PCI} (3,1)$ kJ/kmol		2 182 896		2 144 185		2 114 115	
$\text{PCS} (3,1)$ kJ/kmol		2 369 664		2 328 169		2 296 553	
$\eta_1$		0.931		0.931		0.931	
$\eta_2$		0.934		0.934		0.934	

Tableau (C.3) : Calcul des pouvoirs calorifiques et des renements thermo chimiques pour les 3 seuils (60,40), (50,50) et (40,60).

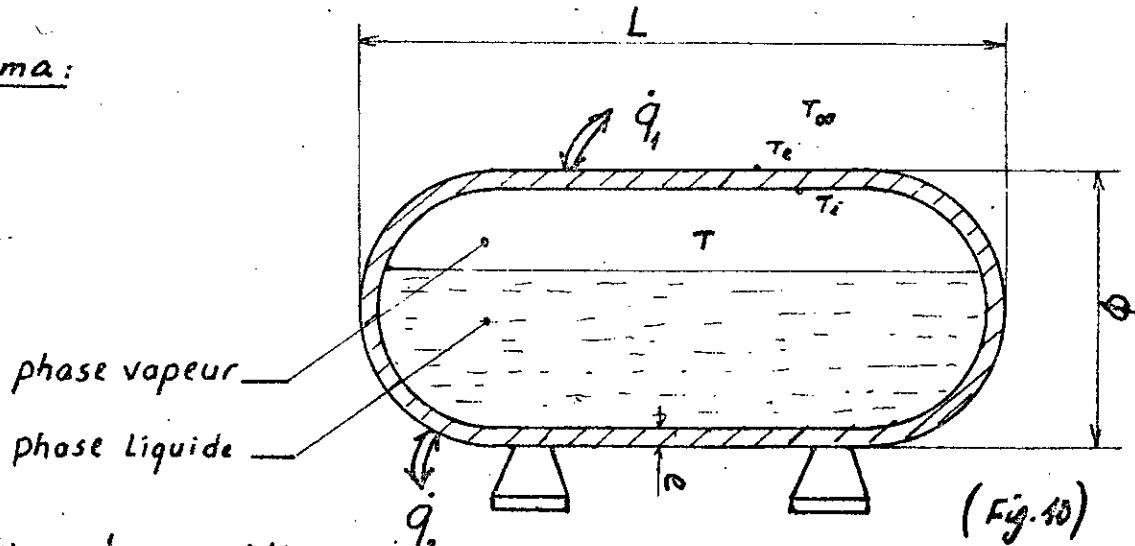
	butane		90 - 10		75 - 25	
	$\bar{h}_i^{\circ} [kJ/kmol]$	$\gamma_i$	$\gamma_i \bar{h}_i^{\circ}$	$\gamma_i$	$\gamma_i \bar{h}_i^{\circ}$	$\gamma_i$
$CO_2$	-393 522	3.5510	-1 397 397	3.2287	-1 270 564	2.9924
$CO$	-110 529	0.4491	-49 639	0.4073	-45 018	0.3766
$O_2$	0	0.2107	0	0.1917	0	0.1778
$O$	249 195	0.0122	3 040	0.0111	2 766	0.0102
$H_2O$	-241 827	4.8325	-1 168 629	4.4814	-1 083 724	4.2239
$H_2O$	-286 022	4.8325	-1 382 201	4.4814	-1 281 779	4.2239
$H_2$	0	0.110	0	0.1027	0	0.0966
$H$	217 986	0.0161	3 516	0.0148	3 226	0.0138
$OH$	39 463	0.0971	3 832	0.0890	3 512	0.0831
$N_2$	0.	24.3972	0	22.3476	0	20.8442
$N$	472 646	0.0003	142	0.0003	142	0.0003
$NO$	90 592	0.0861	7 800	0.0784	7 102	0.0728
$\sum \gamma_i \bar{h}_i^{\circ} (H_2O)_V$	-2 597 340		-2 382 558		-2 225 088	
$\sum \gamma_i \bar{h}_i^{\circ} (H_2O)_L$	-2 810 913		-2 580 613		-2 411 763	
$\bar{h}_c^{\circ} (2, 1)$	-124 727		-117 127		-111 552	
$\hat{Q}_z^{\circ} [kJ/kmol]$	2 472 613		2 265 431		2 113 536	
$\hat{Q}_s^{\circ} [kJ/kmol]$	2 686 186		2 463 486		2 300 211	
$PCI [kJ/kmol]$	2 658 496		2 434 829		2 230 766	
$PCS [kJ/kmol]$	2 879 471		2 639 717		2 463 854	
$\eta_x = \hat{Q}_z^{\circ}/PCI$	0.930		0.930		0.931	
$\eta_s = \hat{Q}_s^{\circ}/PCS$	0.933		0.933		0.934	

Tableau (C, 4): Calcul des fourreaux calorifiques réels  
et des rendements éthermochimiques des 3 Bu  
(100, 0), (90, 10) et (75, 25).

Les résultats principaux sont données dans le tableau (4, 5)  
du chapitre IV.

## APPENDICE D. COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BU-PRO.

### 1. Schema:



### 2. Position du problème:

A chaque état d'équilibre liquide-vapeur, correspondent deux constantes d'équilibre  $k_1$  et  $k_2$  relatives au butane et au propane respectivement. Ces constantes sont données par une relation du type :

$$k_i = 1/p \exp[I_i(1 - T_{e,i}/T)] \quad [7]$$

où

$P$  est la tension de vapeur du mélange [en ATM],

$I_i$  une constante relative au constituant  $i$ ,

$T_{e,i}$  la température d'ébullition normale du constituant  $i$ ,

et  $T$  la température d'équilibre liquide-vapeur.

Ainsi, pour une température et une composition données du mélange, l'équilibre liquide-vapeur est bien déterminé. Cependant la température de l'ambiance étant constamment en évolution, des échanges de chaleur entre le système et le milieu extérieur prennent naissance et conduisent à l'instabilité de la température d'équilibre.

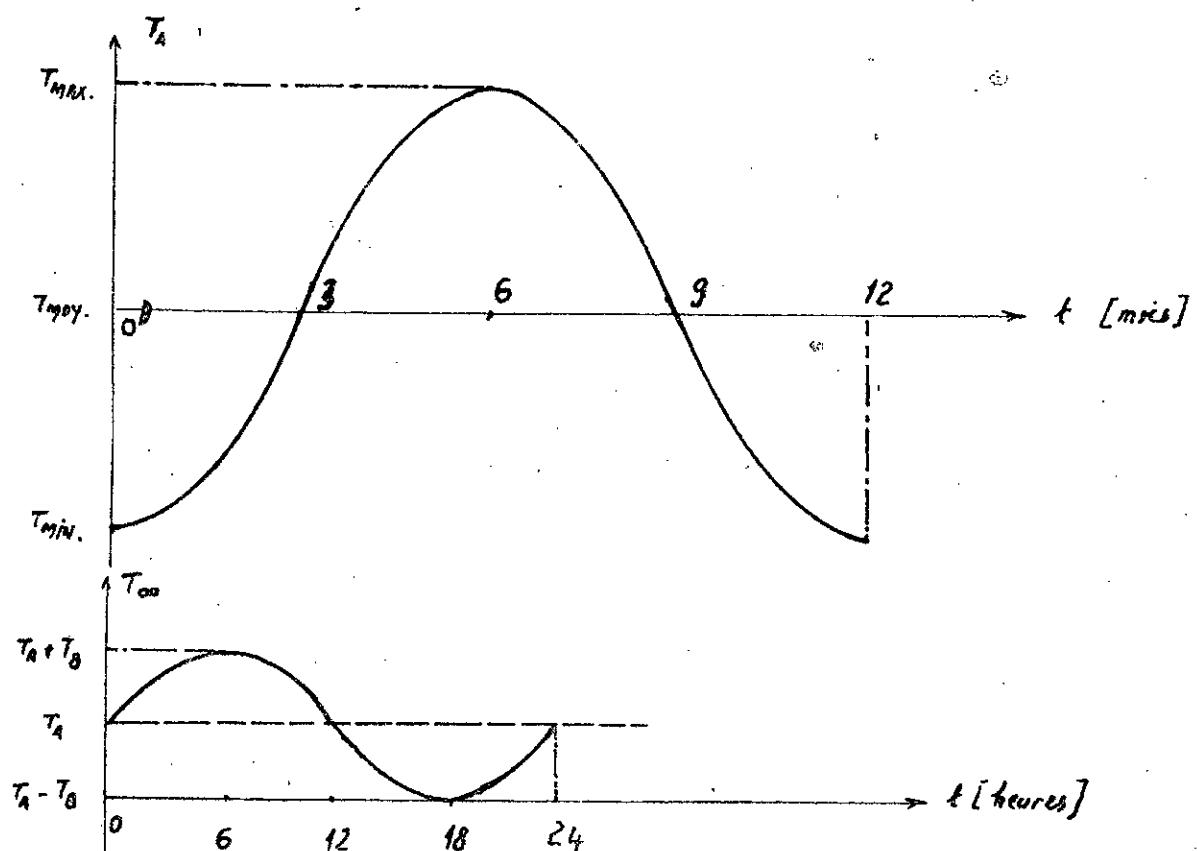
Dans ce qui suit, nous essayerons de voir comment varient les paramètres caractéristiques de l'équilibre, suite aux variations de la température ambiante.

### 3. Loi de variation de la température ambiante.

La température ambiante dépend d'un grand nombre de paramètres, ce qui rend difficile la tâche de trouver une loi décrivant sa variation au cours du temps. Néanmoins, nous pouvons dans notre cas, nous contenter d'un modèle mathématique très simple - consistant, d'une part à supposer une variation sinusoidale de période une année et d'autre part à admettre qu'au cours d'une journée la température oscille de façon sinusoidale autour d'une valeur moyenne définie par la loi de variation annuelle.

$$(a) \quad T_A = T_{\text{moy}} + \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{2} \sin(\omega t - \pi/2)$$

$$(B) \quad T_{\infty} = T_A + T_B \sin \omega t$$



(Fig. 11)

#### 4. Hypothèses thermiques :

Le fait que le réservoir comprend deux phases de caractéristiques thermiques différentes, complique le problème de la quantification de la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur ( $q_1 + q_2$ ).

Pour simplifier le raisonnement on considère que :

- le coefficient de convection externe ( $h_e$ ) est constant, autrement dit on néglige la différence qui existe entre le coefficient de convection forcée et celui de convection libre.

- le mélange est homogène en dépit de l'existence de deux phases saturées dont les propriétés diffèrent. On suppose en outre, que la résistance thermique interne du mélange est faible devant la résistance externe caractérisée par un faible coefficient de convection, aussi la néglige-t-on et considère-t-on une distribution homogène de la température au sein du mélange; on dit alors que le problème est -de -classe I [8]

#### 5. Détermination de la loi de variation de T.

Lorsque la température ambiante varie, le système réagit par échange de chaleur avec le milieu extérieur de façon à ramener sa température à celle de l'ambiance.

Le flux de chaleur mis en jeu doit traverser 3 résistances thermiques en série : la résistance externe à la convection caractérisée par ( $h_e$ ), la résistance à la conduction à travers la paroi caractérisée par ( $k$ ) et la résistance à la convection interne ( $h_i$ ).

La résistance équivalente est donnée par la relation :

$$R = \frac{1}{A} \left( \frac{1}{h_e} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_i} \right) \quad [8]$$

avec

A : Surface latérale du réservoir (on néglige la différence entre la surface extérieure et la surface intérieure)

e : épaisseur de la paroi supposée la même partout.

Le flux de chaleur s'écrit alors :

$$\dot{q} = - \frac{T - T_{\infty}}{\frac{1}{A} \left( \frac{1}{h_e} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_i} \right)} \quad [8]$$

Le système n'accomplissant aucun travail, nous pouvons dire d'après le premier principe de la thermodynamique que :

"La chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation de son énergie interne".

Ceci se traduit par :

$$(a) \quad \rho c v \frac{dT}{dt} = - \frac{1}{\frac{1}{A} \left( \frac{1}{h_e} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_i} \right)} (T - T_{\infty})$$

où :

$\rho$  est la masse volumique du mélange

c sa chaleur spécifique à volume constant  
et v le volume du réservoir.

Si l'on néglige l'influence de la température sur  $\rho$ , c, h et k (ce qui est légitime vu que T varie dans un domaine restreint), on pourrait poser :

$$\gamma = \frac{1}{\frac{c c v}{A} \left( \frac{1}{h_e} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_i} \right)} = \text{cte}$$

L'équation (a) devient alors :

$$(b) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{dT}{dt} + T = T_\infty$$

Substituant  $T_\infty$  par son expression (8) on obtient :

$$(c) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{dT}{dt} + T = T_A + T_B \sin \omega t$$

C'est une équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre à coefficients constants et avec second membre non constant. Sa solution générale est :

$$T = \exp[-\gamma t + c] + T_A + \frac{T_0}{1 + (\omega/\gamma)^2} \sin \omega t - \frac{(\omega/\gamma) T_0}{1 + (\omega/\gamma)^2} \cos \omega t$$

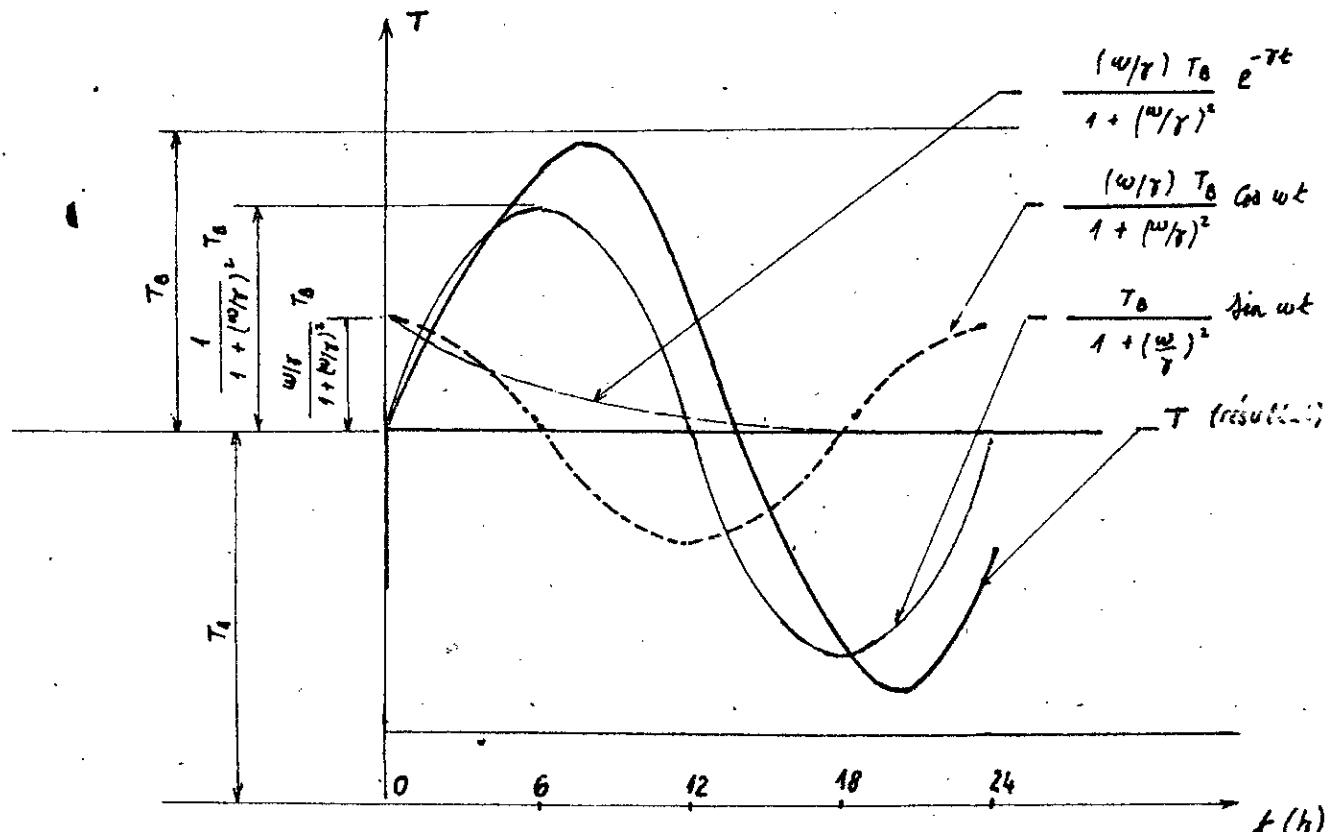
Sit la condition initiale :  $T = T_A$  pour  $t = 0$

Ceci nous donne  $\exp[c] = \frac{(\omega/\gamma) T_0}{1 + (\omega/\gamma)^2}$

La solution définitive est alors :

$$T = T_A + \frac{T_0}{1 + (\omega/\gamma)^2} \left[ (\omega/\gamma) e^{-\gamma t} + \sin \omega t - \frac{(\omega/\gamma) T_0}{1 + (\omega/\gamma)^2} \cos \omega t \right]$$

représentation graphique :



(Fig. 12)

On voit que la température est la somme de 4 termes :

- Un terme constant ( $T_0$ ) égal à la température moyenne ambiante;
- Un terme exponentiel décroissant
- Deux termes sinusoidaux déphasés l'un par rapport à l'autre de ( $\pi/2$ ) et ayant des amplitudes différentes et inférieures à l'amplitude de l'excitation qui est égale à  $T_0$ .

Nous pouvons donc conclure qu'au delà d'un certain régime transitoire où l'exponentielle décroissante ne peut être négligée, la température d'équilibre suivra une évolution périodique mais non-sinusoidale.

### 6. Illustration

Soit à considérer un réservoir de capacité égale à 500 kg, destiné à abriter un butopro (50-50). les dimensions d'un tel réservoir sont :

$$\text{longueur totale} \quad L = 2500 \text{ mm}$$

$$\text{diamètre extérieur} \quad \Phi = 800 \text{ mm}$$

$$\text{épaisseur de la paroi} \quad e_v = 2.5 \text{ mm}$$

$$\text{épaisseur du fond} \quad e_f = 3.5 \text{ mm}$$

$$\text{Volume du réservoir} \quad V = 1140 \text{ dm}^3$$

[7]

Pour simplifier les calculs, on prendra :  $e = 3 \text{ mm}$ .

l'aire de la surface latérale sera :

$$A = \pi (\Phi - 2e)L + \pi \Phi^2/2 = \pi (0.8 - 0.006) \times 2.5 + \pi \cdot 0.8^2/2 \approx 7.244$$

chaleur spécifique:

Si l'on assimile les phases vapeur du propane et du butane à des gaz parfaits, leurs chaleurs spécifiques à volume constant seraient

$$\left. \begin{aligned} (C_v)_p^{\circ} &= 0.358 \text{ btu/lbm.R} = 0.358 \text{ kcal/kg.k} \\ (C_v)_b^{\circ} &= 0.386 \text{ btu/lbm.R} = 0.386 \text{ kcal/kg.k} \end{aligned} \right\} [4]$$

La Chaleur Spécifique du butro (50-50) dont la phase vapeur est aussi assimilée à un gaz parfait est :

$$(C_v)^{\circ} = y(C_v)_b^{\circ} + (1-y)(C_v)_p^{\circ} = 0.163 \times 0.386 + 0.837 \times 0.358 = 0.362 \text{ kcal/kg}$$

Cependant, la phase vapeur étant à l'état de saturation, elle ne peut être assimilée à un gaz parfait. L'expérience montre que la Chaleur Spécifique d'un gaz réel peut être donnée par la relation :

$$C_v = (C_v)^{\circ} + (\Delta C_v) \quad \text{ou } (\Delta C_v) \text{ est un terme correctif positif.}$$

Pour les gaz d'atomicité supérieure à 2,  $(\Delta C_v)$  est compris entre 0.08 et 0.15 kcal/kg.k [3]

$$\text{Soit } (\Delta C_v) = 0.11 \text{ kcal/kg.k}$$

$$\Rightarrow C_v = 0.362 + 0.11 = 0.472 \text{ kcal/kg.k}$$

Tenant compte de la présence de la phase liquide qui a une Chaleur Spécifique supérieure, nous pouvons évaluer enfin, la chaleur spécifique du mélange supposé homogène à :

$$C_v = 0.7 \text{ kcal/kg.k.}$$

### Masse volumique :

	phase liquide [kg/dm³]	phase vapeur [kg/m³]	
propane	0.510	2.020	
butane	0.580	2.590	
butro (50-50)	0.545	2.305	

} [7]

Si l'on admet que la phase liquide occupe les 3/4 de l'enceinte, la masse volumique apparente du butro (50-50) serait approximativement :

$$\rho = \frac{3}{4} \times 0.545 + \frac{1}{4} \times 2.305 \times 10^{-3} \approx 0.409 \text{ kg/dm}^3.$$

### Coefficients d'échange thermique [8]

Le réservoir étant en acier, nous avons :  $k = 54 \text{ W/m.deg} = 45 \text{ kcal/h.m.deg}$   
 La convection à l'extérieur est plus importante que la convection  
 à l'intérieur. Estimons le coefficient de convection interne  
 à  $h_i = 35 \text{ kcal/h.m}^2.\text{°C}$  et celui de la convection externe  
 à  $h_e = 2 h_i = 70 \text{ kcal/h.m}^2.\text{°C}$ .

Ces données nous permettent de calculer le coefficient  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{A}{\rho c V [1/h_e + 1/k + 1/h_i]} = \frac{7.244 \text{ m}^2}{0.409 \text{ kg/dm}^3 \cdot 0.7 \text{ kcal/kg.K} \cdot 1140 \text{ dm}^3 \left[ \frac{1}{70} + \frac{0.003}{45} + \frac{1}{35} \right] \text{ h}^{-1}}$$

Soit :

$$\gamma = 0.52 \text{ h}^{-1}$$

D'autre part, la période de l'évolution de ( $T_{eq}$ ) étant égale à 24 h, nous

$$\omega = 2\pi/24 = 0.26 \text{ h}^{-1}$$

L'expression de la température d'équilibre devient :

$$T = T_A + 0.8 T_B (0.5 e^{-0.52t} + \sin 0.26t - 0.5 \cos 0.26t)$$

la pression d'équilibre sera donnée par :

$$P = X_1 \exp[I_1(1 - T_{eq,n1}/T)] + X_2 \exp[I_2(1 - T_{eq,n2}/T)]$$

$$I_1 = 10.103 \quad T_{eq,n1} = 272.66 \text{ K} \quad X_1 = 0.432$$

$$I_2 = 9.958 \quad T_{eq,n2} = 230.55 \text{ K} \quad X_2 = 0.568$$

les constantes d'équilibre sont données par :

$$k_i = 1/P \exp[I_i(1 - T_{eq,n1}/T)]$$

la composition de la phase vapeur sera donnée par :

$$y_i = k_i X_i$$

[7]

Calcul pour une journée d'été :  $T_A = 23^\circ\text{C}$ ,  $T_{max} = 36^\circ\text{C}$  et  $T_{min} = 10^\circ\text{C} \Rightarrow T_B = 13^\circ\text{C}$

$t$ [heure]	$T$ [°C]	$P$ [ATM.]	$k_1$	$k_2$	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$
0	23.00	6.119	0.364	1.484	0.432	0.568	0.157	0.843
1	23.74	6.242	0.365	1.483	"	"	0.158	0.842
2	25.50	6.364	0.369	1.480	"	"	0.159	0.841
3	27.70	6.493	0.372	1.478	"	"	0.161	0.839
4	30.00	7.360	0.375	1.475	"	"	0.162	0.838
5	32.00	7.747	0.378	1.473	"	"	0.163	0.837
6	33.54	8.058	0.381	1.470	"	"	0.165	0.835
7	34.46	8.247	0.382	1.469	"	"	0.165	0.835
8	34.66	8.288	0.383	1.469	"	"	0.166	0.834
9	34.12	8.174	0.382	1.470	"	"	0.165	0.835
10	32.82	7.910	0.380	1.472	"	"	0.164	0.836
11	30.88	7.529	0.377	1.474	"	"	0.163	0.837
12	28.42	7.065	0.373	1.477	"	"	0.161	0.839
13	25.60	6.560	0.368	1.480	"	"	0.159	0.841
14	22.60	6.053	0.364	1.484	"	"	0.157	0.843
15	19.63	5.581	0.359	1.488	"	"	0.155	0.845
16	16.90	5.172	0.354	1.491	"	"	0.153	0.847
17	14.57	4.841	0.351	1.494	"	"	0.152	0.848
18	12.80	4.601	0.348	1.496	"	"	0.150	0.850
19	11.73	4.461	0.346	1.498	"	"	0.149	0.851
20	11.41	4.419	0.345	1.498	"	"	0.149	0.851
21	11.87	4.479	0.346	1.497	"	"	0.149	0.851
22	13.08	4.639	0.348	1.496	"	"	0.150	0.850
23	14.96	4.896	0.351	1.494	"	"	0.152	0.848

24	17.37	5.241	0.355	1.490	0.432	0.568	0.153	0.847
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau (D; 1)

Calcul pour une journée d'hiver :  $T_h = 9^\circ\text{C}$ ,  $T_{max} = 18^\circ\text{C}$  et  $T_{min} = 0^\circ\text{C} \Rightarrow T_B = 9^\circ\text{C}$

$t$ [heures]	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$P$ [ATM]	$K_1$	$K_2$	$x_1$	$x_2$	$y$	$z$
0	9.00	4.116	0.341	1.501	0.432	0.568	0.147	0.853
1	9.51	4.179	0.342	1.500	"	"	0.148	0.852
2	10.72	4.331	0.344	1.499	"	"	0.149	0.851
3	12.25	4.529	0.346	1.497	"	"	0.149	0.851
4	13.82	4.739	0.349	1.495	"	"	0.151	0.849
5	15.22	4.932	0.351	1.493	"	"	0.152	0.848
6	16.30	5.085	0.353	1.492	"	"	0.153	0.847
7	16.94	5.178	0.354	1.491	"	"	0.153	0.847
8	17.08	5.198	0.354	1.491	"	"	0.153	0.847
9	16.69	5.142	0.354	1.492	"	"	0.153	0.847
10	15.80	5.014	0.352	1.493	"	"	0.152	0.846
11	14.46	4.826	0.350	1.494	"	"	0.151	0.845
12	12.75	4.595	0.347	1.496	"	"	0.150	0.850
13	10.80	4.344	0.344	1.499	"	"	0.149	0.851
14	8.72	4.082	0.341	1.502	"	"	0.147	0.853
15	6.67	3.839	0.337	1.504	"	"	0.146	0.856
16	4.77	3.624	0.334	1.507	"	"	0.144	0.855
17	3.16	3.449	0.331	1.509	"	"	0.143	0.857
18	1.94	3.321	0.329	1.510	"	"	0.142	0.858
19	1.20	3.244	0.328	1.511	"	"	0.142	0.858

20	0.98	3.222	0.327	1.512	0.432	0.568	0.141	0.856
21	1.29	3.254	0.328	1.511	"	"	0.142	0.858
22	2.13	3.340	0.329	1.510	"	"	0.142	0.858
23	2.43	3.372	0.330	1.510	"	"	0.143	0.857
24	5.10	3.661	0.334	1.506	"	"	0.144	0.856

Tableau (0,2)

## APPENDICE E.

### INTERCHANGEABILITE DES BU-PRO.

#### 1. Généralités :

Le problème de l'interchangeabilité des gaz constitue la préoccupation majeure du distributeur de gaz dès qu'il projette de remplacer un certain type de gaz par un autre.

On dit qu'un gaz est interchangeable avec un autre, s'il se comporte de façon satisfaisante dans les appareils d'utilisation conçus et réglés pour un gaz de référence.

#### 2. Caractéristiques mises en cause :

Elles sont différentes suivant la nature des utilisations. Ainsi pour les utilisations domestiques ces caractéristiques sont les suivantes :

- a. Combustion hygiénique : le % de CO dans les produits doit être inférieur à une valeur critique
- b. Combustion sans production de dépôt solide (métal, produits carbonés ou soufrés)
- c. Stabilité des flammes
- d. transmission de la combustion : l'inter-alimentage des diverses parties des brûleurs doit être correct.
- e. rendement : il ne doit pas être inférieur à une certaine valeur.
- f. puissance : de maintenir égale à la valeur nominale ou voisine de cette dernière.

#### 3. Rappels sur la stabilité des flammes :

La vitesse de sortie du mélange par l'orifice du brûleur dépend de la pression d'alimentation. Pour une certaine valeur de la pression d'alimentation,

la flamme est stable au niveau de l'orifice de sortie. Cette stabilité demeure tant que la pression varie entre certaines limites. Quand la pression et par conséquent la vitesse augmentent, on constate qu'au delà d'une valeur limite de ( $v$ ) la flamme devient instable : une partie de sa base commence à s'éloigner de l'orifice de sortie ; C'est le phénomène de "décollement de flamme".

Si la vitesse augmente encore jusqu'à une autre valeur critique, la flamme commence à osciller dans l'espace à une certaine distance de l'orifice : C'est le phénomène de la "flamme aérienne".

Si la vitesse dépasse une troisième valeur critique, la flamme ne pouvant plus trouver une position d'équilibre, s'éloigne et s'éteint ; C'est le phénomène de "soufflage de la flamme".

L'écart entre la vitesse de décollement et celle de soufflage est d'autant plus grand que le mélange est riche.

La flamme étant décollée mais non-soufflée, si l'on diminue la vitesse la flamme recolle pour une vitesse inférieure à la vitesse limite de décollement.

- lorsque la vitesse de sortie devient de plus en plus faible, la flamme peut, si l'orifice de sortie est suffisamment grand, pénétrer brusquement dans le brûleur ; C'est le phénomène de "retour de flamme".

lorsque sur un brûleur, le retour de flamme se produit avec un gaz à forte teneur en hydrogène, la flamme remonte jusqu'à l'injecteur et s'y stabilise ; C'est le phénomène de "prise de feu à l'injecteur".

Si au-delà le retour de flamme se produit avec un gaz à faible teneur en hydrogène, la flamme oscille entre l'injecteur et la section de sortie ; c'est le "retour de flamme non stabilisé".

Pour que la flamme soit stable, il faudrait donc que la vitesse d'écoulement à la sortie soit comprise entre deux valeurs critiques :

- la vitesse limite de retour de flamme
- la vitesse limite de décollement de flamme.

#### Influence de la composition du gaz sur la stabilité des flammes :

Les deux vitesses critiques de stabilité dépendent de la nature et de la composition du gaz combustible. Les flammes des gaz riches tels que le butane, le propane et surtout le gaz naturel, ont une tendance très marquée au décollement. Par contre, les flammes de gaz à forte teneur en hydrogène, ont une forte tendance au retour de flamme.

Aujourd'hui, les constructeurs utilisent des techniques permettant d'atténuer les tendances ci-dessus, c'est-à-dire qu'ils permettent de diminuer la vitesse de retour de flamme et d'augmenter la vitesse limite de décollement de flamme de sorte que des gaz de compositions différentes puissent être utilisés avec les mêmes appareils ; on dit que les appareils sont doubles.

Les principales techniques utilisées dans le but d'améliorer la sécurité des brûleurs domestiques sont :

- a. En réduisant les dimensions des orifices de sortie, on diminue la tendance au retour de flamme (grâce à l'effet de paroi).

b. les déflecteurs, les flammes pilotes et la modification du profil des vitesses à la sortie sont autant de techniques utilisées pour diminuer les risques de décollement de flamme.

La disposition judicieuse d'un déflecteur permet d'augmenter la vitesse critique de décollement de flamme de 50 %. [3]

### 5. La souplesse des brûleurs et l'interchangeabilité :

La grande souplesse des brûleurs modernes a permis de résoudre de nombreux problèmes d'interchangeabilité. Grâce à cette souplesse, on peut varier les débits dans une large plage sans pour autant nuire à la stabilité de la flamme. Cette variation du débit nous permet de maintenir constantes d'autres caractéristiques importantes en substituant à un gaz un autre, tel le débit calorifique, donc la puissance. Ceci a permis la classification des combustibles gazeux en familles, classification basée sur les caractéristiques des appareils d'utilisation, de sorte que les gaz d'une même famille puissent utiliser les mêmes appareils sans nécessiter aucune intervention sur ces appareils pour passer d'un gaz à un autre.

Notons enfin que, dans la classification française, les G.P.L. appartiennent à la même famille, il en résulte que les Bu-Pro. devraient pouvoir être utilisés dans les appareils conçus et réglés pour le Butane.

