

Combustions

Qualité de la combustion

La qualité de la combustion est principalement déterminée par deux facteurs :

- le rendement de la combustion, qui caractérise le degré d'accomplissement de la réaction chimique, ou, si l'on préfère, l'absence d'imbrûlés ou de composés incomplètement oxydés ;
- le niveau thermique atteint par les températures de la combustion, déterminé par le rapport de la quantité de chaleur libérée par la combustion à la quantité des réactifs et des produits.

En pratique, c'est en jouant sur l'excès d'air e que l'on peut optimiser la combustion. Un grand excès d'air garantit qu'en tout point, suffisamment d'oxygène est disponible pour la combustion, et donc limite les risques d'imbrûlés. En revanche, il dilue les fumées, dont la température chute.

Combustion non stœchiométrique

Lorsque la combustion n'est pas stœchiométrique, on peut la définir de plusieurs manières, généralement par son excès d'air e , ou son défaut d'air $(-e)$, ou bien par la richesse R déjà introduite section 4.6.1.2, ou son inverse le facteur d'air λ . Les formulations varient selon les usages en vigueur dans telle ou telle profession. Par exemple, on a coutume de parler de richesse pour les moteurs essence, ou d'excès d'air pour les chaudières. Dans Thermoptim, nous avons retenu la notion de facteur d'air, très utile en pratique.

L'excès d'air est le pourcentage d'air en excès par rapport à la réaction stœchiométrique.

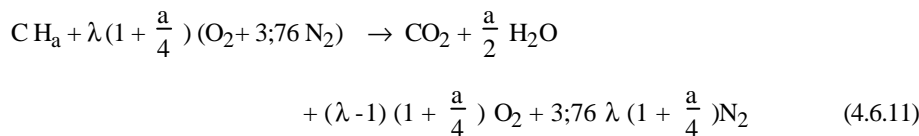
La richesse R est définie comme étant le rapport du nombre de moles de combustible contenu dans une quantité déterminée de mélange, au nombre de moles de combustible contenu dans le mélange stœchiométrique.

De ces définitions, il résulte les équivalences :

$$R = \frac{1}{1+e} \quad \text{et} \quad \lambda = 1+e = \frac{1}{R} \quad (4.6.10)$$

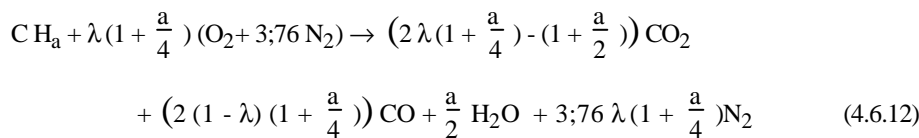
Examinons la manière dont une réaction non stœchiométrique s'écrit en fonction du facteur d'air λ :

En cas d'excès d'air, λ est supérieur à 1, et il y a trop d'oxygène. La réaction devient :



En cas de défaut d'air, λ est inférieur à 1, et tant qu'il y a suffisamment d'oxygène pour oxyder tout le carbone en monoxyde de carbone, et une fraction en dioxyde de carbone, la réaction devient :

$$1 > \lambda > \frac{\left(1 + \frac{a}{2}\right)}{2\left(1 + \frac{a}{4}\right)} \quad (\text{en négligeant la dissociation de CO}_2 \text{ en H}_2\text{O})$$



Si le défaut d'air est plus important, il n'y a même pas assez d'oxygène pour former tout le monoxyde de carbone.

Propriétés thermodynamiques des espèces en réaction

L'un des principaux objectifs de l'étude des combustions est la détermination des échanges d'énergie qui surviennent lorsque les réactions chimiques prennent place.

Pour cela, il suffit de connaître les énergies internes ou les enthalpies des réactifs et des produits, car les échanges d'énergie mis en jeu ne dépendent pas des réactions intermédiaires, mais seulement des états initial et final des espèces chimiques en réaction.

On définit la **chaleur de réaction** d'une combustion comme la variation d'énergie interne ou d'enthalpie du mélange, selon que la réaction a lieu à volume constant ou pression constante.

Enthalpies de formation

Pour tous les éléments, ou corps simples, la valeur des enthalpies de formation h_f est choisie égale à 0 dans l'état de référence. Pour les corps composés, elle n'est pas nulle, mais sa valeur correspond à l'enthalpie consommée ou libérée au cours de la réaction chimique qui conduit à l'élaboration du composé.

Si l'on a : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \leftrightarrow \nu_3 A_3$

avec A_1 et A_2 corps simples d'enthalpies de formation égales à 0,

$$h_{f3} = (H_p - H_r)_p = H_p$$

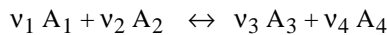
La détermination des fonctions thermodynamiques, aux température et pression de la réaction, se fait alors en utilisant les formules (2.6.5), (2.6.6) et (2.6.7) des gaz idéaux

$$h(T) = h_f + \int_{298,15}^T c_p(t) dt \quad (4.6.28)$$

Chaleurs de réaction

Une fois connues les enthalpies de formation des diverses espèces chimiques, le calcul de la chaleur de réaction se fait simplement :

Reprenons l'équation générale 4.6.1 considérée en début de chapitre.



Appelons h_{fi} les enthalpies de formation des A_i .

On obtient la chaleur de réaction en écrivant :

$$-\Delta H_r = \nu_1 h_{f1} + \nu_2 h_{f2} - \nu_3 h_{f3} - \nu_4 h_{f4} \quad (4.6.30)$$

Pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur

Dans la plupart des cas, les produits de la réaction se retrouvent à l'état gazeux à la fin de la combustion, mais il est possible, à basse température, que certains d'entre eux se liquéfient ou même se solidifient, en dégageant une chaleur de condensation ou de solidification.

Le problème se pose notamment lors de la combustion des hydrocarbures, de l'eau apparaissant parmi les produits. Le maximum de dégagement d'énergie est obtenu lorsque l'eau contenue dans les fumées est liquéfiée. La valeur de la chaleur de réaction complète prend alors le nom de **pouvoir calorifique supérieur**, ou **PCS**.

Dans le cas où toute l'eau produite reste à l'état de vapeur, on lui donne le nom de **pouvoir calorifique inférieur** ou **PCI**. Si seule une fraction de l'eau se condense, la chaleur de réaction prend une valeur intermédiaire entre le PCS et le PCI.

Les enthalpies de vaporisation sont loin d'être négligeables (pour l'eau, elle vaut environ 45 MJ/kmole à 0°C). Il existe donc des différences sensibles entre les valeurs du PCS et du PCI des combustibles, et il importe de spécifier laquelle on utilise.

Température adiabatique de flamme

Si l'on fait l'hypothèse que la réaction se fait sans échange de chaleur avec l'extérieur, c'est-à-dire de manière adiabatique, il est possible de calculer la température atteinte par le mélange.

Pour cela, il suffit d'écrire que l'enthalpie des produits est égale à celle des réactifs dans l'état initial.

La température T_{ad} est donc donnée par :

$$H_p = H_{p0} + \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p_p}(t) dt = H_r \quad (4.6.31)$$

avec

$$H_r = H_{r0} + \int_{T_0}^{T_r} C_{p_r}(t) dt$$

Les valeurs avec l'indice 0 sont relatives à l'état de référence (298,15 K, 1 bar), et T_r est la température des réactifs au moment où la combustion a été déclenchée.

On a donc à résoudre :

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p_p}(t) dt = H_{r0} - H_{p0} + \int_{T_0}^{T_r} C_{p_r}(t) dt$$

Comme, par définition $(-\Delta H_r) = H_{r0} - H_{p0}$

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p_p}(t) dt = (-\Delta H_r) + \int_{T_0}^{T_r} C_{p_r}(t) dt \quad (4.6.32)$$

Dans le cas général d'une réaction d'équilibre en présence de dissociation, cette équation peut prendre une forme très complexe, puisque ΔH_r dépend de T_{ad} par la loi d'action de masse.

Dans le cas où la réaction est complète, (4.6.32) correspond à la résolution d'un polynôme en T_{ad} à coefficients réels, ce qui peut être fait de manière itérative par exemple.

En pratique, le calcul de la température adiabatique T_{ad} comporte un certain nombre de pièges. Il importe en particulier de tenir compte de la variation du nombre de moles au cours de la réaction. Pour cela, la meilleure manière est sans doute de raisonner en unités molaires et de se ramener aux coefficients de la réaction chimique.