

Plan du cours

- Chap. I : *Chimie de la combustion*
- Chap. II : *Carburants*
- Chap. III : *Formation des polluants*
- Chap. IV : *Techniques de dépollution*

Chapitre I

Chimie de la combustion

I.1 Généralités

I.1.1 Définition de la combustion

I.1.2 Applications industrielles de la combustion

I.1.3 Equation chimique de la combustion

I.1.4 Définition des pouvoirs calorifiques

I.2 Cinétique de la combustion

I.2.1 Définition et mesure de la vitesse d'une réaction chimique

I.2.2 Réaction en chaîne

I.2.3 Approximation de l'état quasi-stationnaire

I.2.4 Mécanisme de combustion des alcanes

I.2.5 Classification des différentes combustion

I.2.6 Moyens d'étude de la combustion

Introduction

Combustion : science pluridisciplinaire (chimie, mécanique des fluides, thermodynamique, modélisation informatique, physique des systèmes dynamiques...)

Définition de la combustion

Combustion : réaction entre un combustible et l'oxygène pur, l'oxygène dilué (air) ou une espèce chimique riche en oxygène (ozone, peroxyde d'hydrogène, acide nitrique)

Réaction chimique globalement et généralement fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements (visible, proche UV et proche IR).

Dégagement de chaleur de la réaction de combustion : expansion rapide du milieu réactionnel ou forte augmentation de pression (jusqu'à l'explosion)

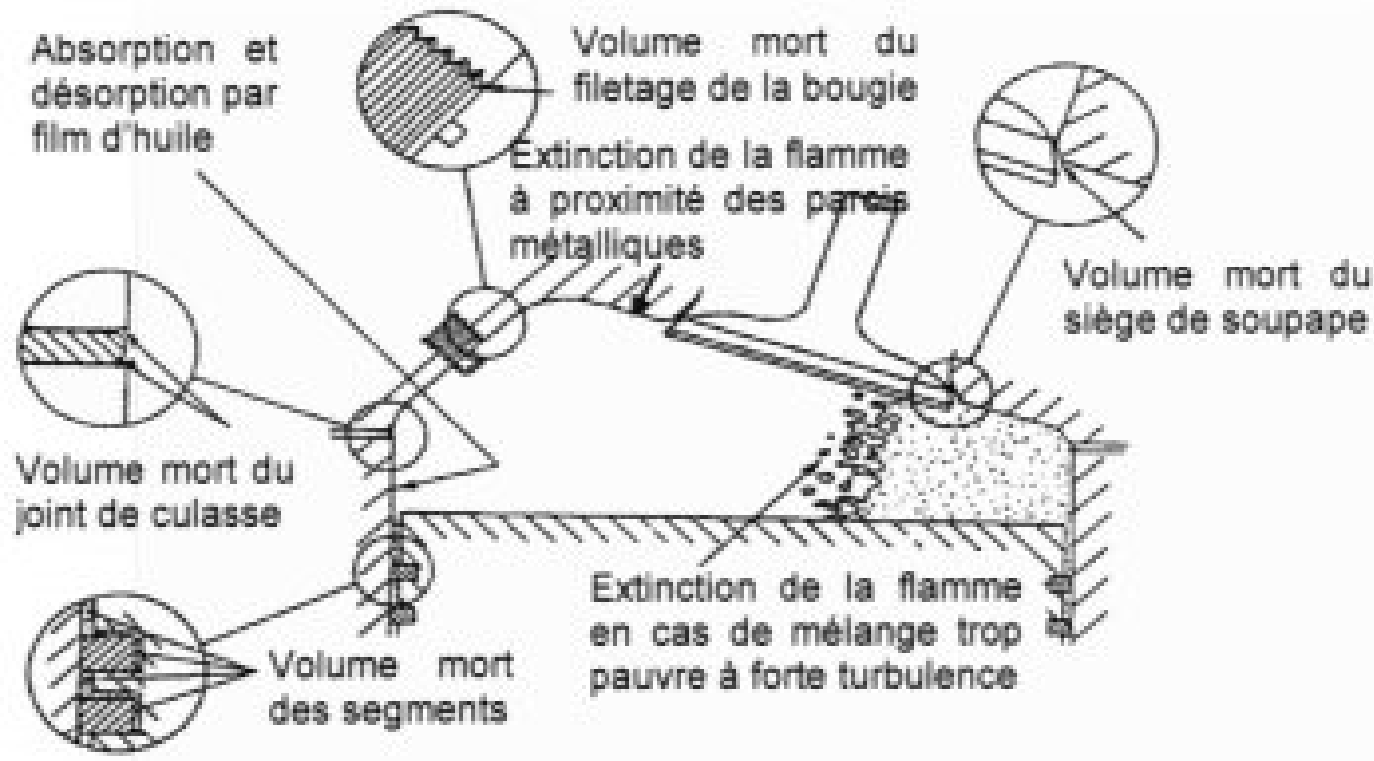
Combustion lente (phase du processus qui précède l'éventuelle accélération brutale de la réaction) ou vive (phase du processus débutant avec l'accélération brutale et caractérisée par une vitesse réactionnelle élevée formation d'une flamme).

Applications industrielles de la combustion

- Moteurs à combustion interne (essence, Diesel)
- Turbine à gaz
- Chaudières industrielles et domestiques
- Statoréacteur, turboréacteur

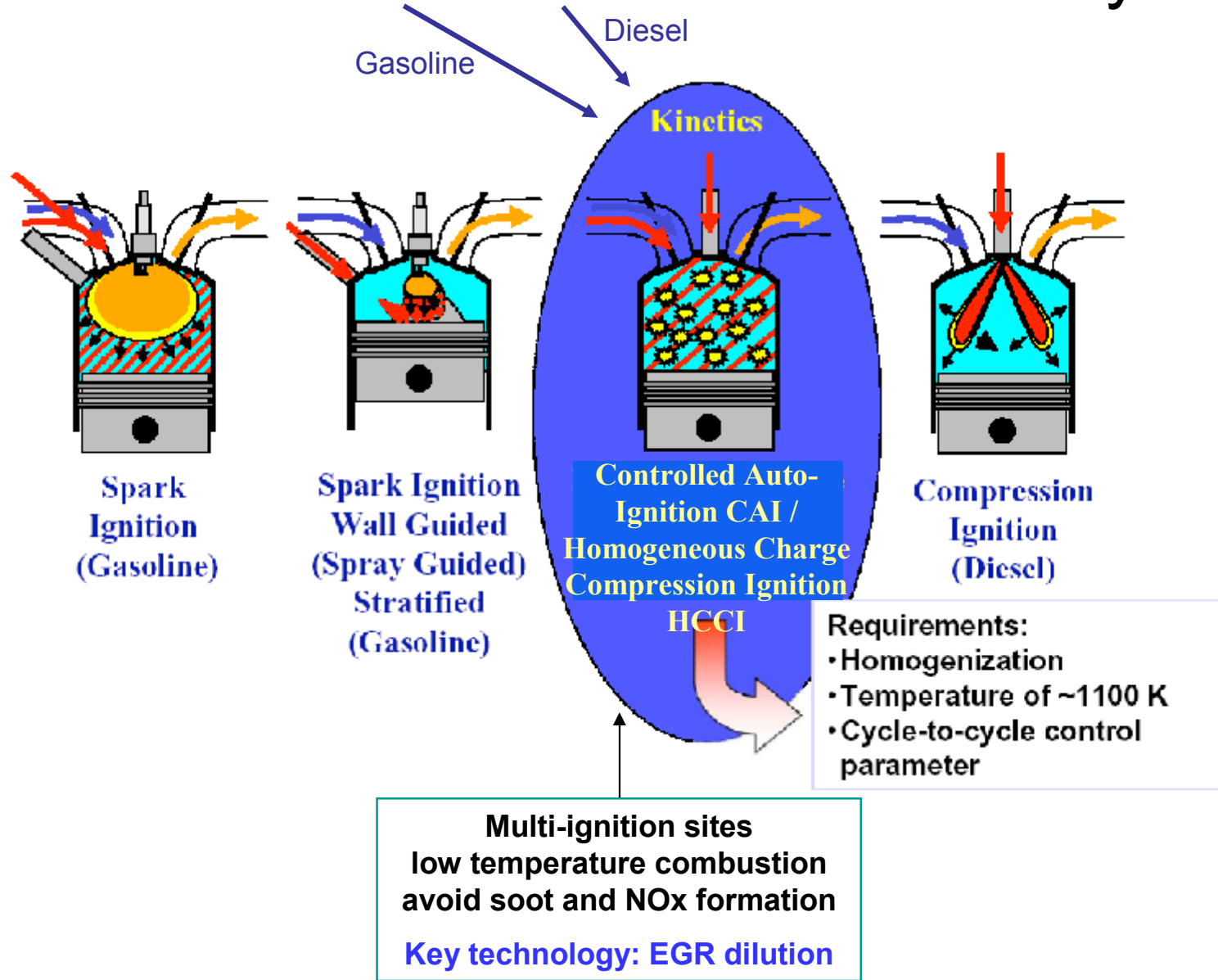
Conversion d'énergie chimique potentielle en énergie thermique, mécanique, rayonnante, électrique. Utilisée, directement ou indirectement, pour le chauffage, la propulsion, la production d'électricité.

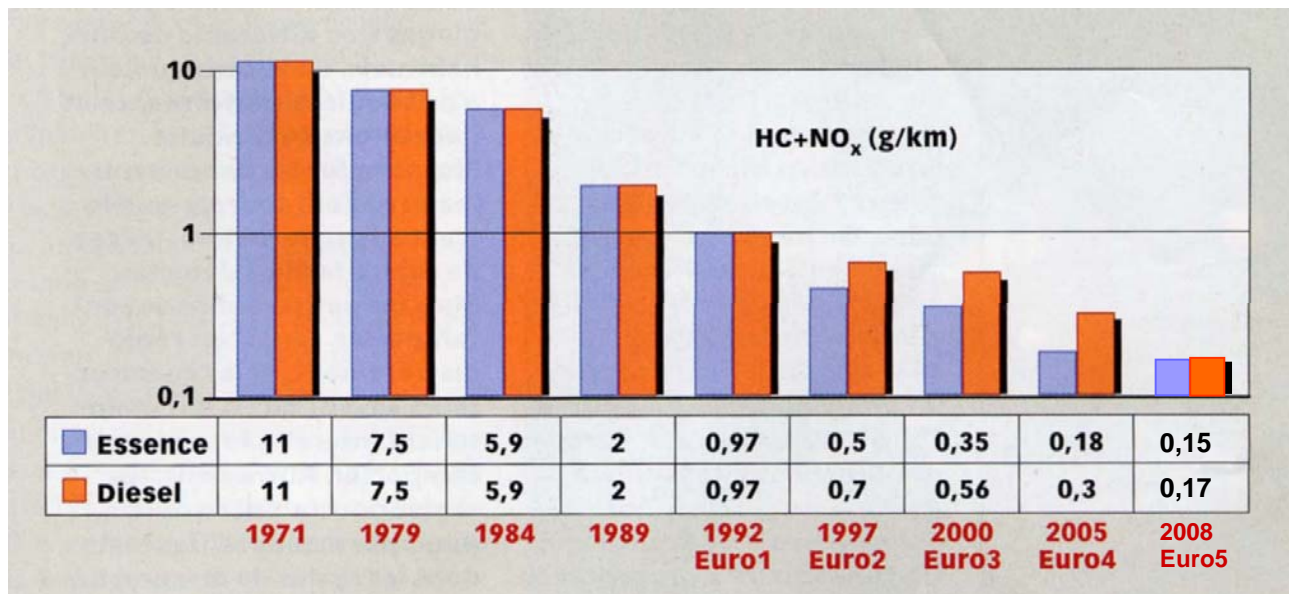
Interpréter et comprendre les relations complexes entre le carburant, les caractéristiques de la combustion, la nature des polluants formés



Zones "froides" de la chambre de combustion pour les produits de combustion incomplète

Preview of CAI / HCCI Combustion System





Connaissances des mécanismes de combustion

- ➔ Optimisation de la combustion, répondre aux exigences en termes de performance, consommation et pollution

Chimie de la combustion appliquée au fonctionnement des moteurs à combustion interne (MCI)

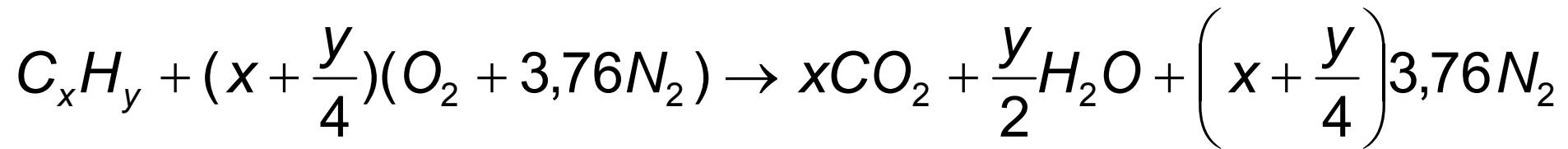
- ⇒ Chimie des hydrocarbures à haute et moyenne température où le temps joue un rôle essentiel
- ⇒ Echelle de temps de la combustion : de la μs à la ms

Exemple : pour un moteur 4 cylindres fonctionnant à 3000 tr/min, calculer le temps maximal imparti à la combustion d'un mélange air/essence ?

3000 tr/min = 50 tr/s
la combustion ne peut se faire que pendant
au maximum $\frac{1}{2}$ tour
soit $0,5/50$ s imparti à la combustion :
 $t_{\text{max}} = 10$ ms pour la combustion.

Equation chimique de la combustion

Dans le cas d'une combustion complète



Composition en volume de l'air sec : 21 % de O_2 + 79 % de N_2

Expression d'une mole d'air : $O_2 + (79 / 21) N_2$ soit $O_2 + 3,76 N_2$

Masse d'une mole d'air : 137,3 g

Masse molaire de O = 16 g.mol⁻¹

Masse molaire de N = 14 g.mol⁻¹

Notion de richesse

Richesse du mélange carburé :

$$\varphi = \frac{\left(\frac{m_c}{m_a}\right)_{\text{Réel}}}{\left(\frac{m_c}{m_a}\right)_{\text{Stoech}}} = \Psi_s \left(\frac{m_c}{m_a}\right)_{\text{réel}} = \Psi_s F = \frac{F}{F^*}$$

| φ , la richesse
| m_c , la masse de carburant
| m_a , la masse d'air

Ψ_s : rapport stœchiométrique

F : dosage

F^* : dosage stœchiométrique

$$\Psi_s = \left(\frac{m_a}{m_c}\right)_{\text{stoech}}$$

Pour les carburants liquides classiques (essence, gazole, carburacteur) :

$$14 < \Psi_s < 14,5$$

Ψ_s augmente avec le rapport H/C.

Mélange **riche** ou **pauvre** si carburant en **excès** ou en **défaut** par rapport à la stœchiométrie.

Coefficient d'excès d'air (ou d'aération) : $\lambda = 1 / \varphi$

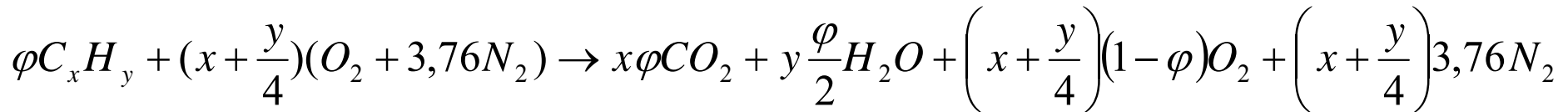


Moteurs Diesel et réacteurs d'avion :
mélange pauvre ($\varphi = 0,10$ à $0,80$), milieu très hétérogène.

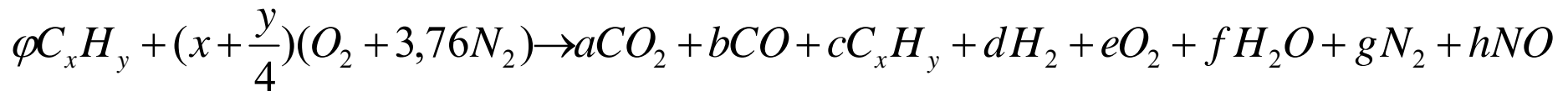
Moteurs essence selon les technologies :
mélange riche, stœchiométrique ou pauvre ($\varphi = 0,98$ à $1,02$).

Moteur HCII (Homogeneous Charge Compression Ignition) :
mélange pauvre et homogène ($\varphi = 0,5$).

En mélange pauvre :



Cas réel :

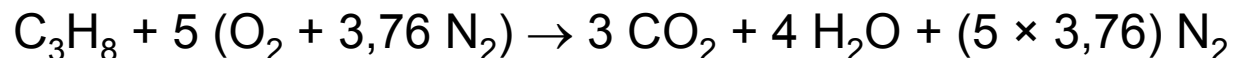


Exercice :

Ecrire la réaction de combustion du n-heptane ($\varphi = 1$).

**Exercice :**

Calculer le volume d'air pour brûler stœchiométriquement 1 mole de propane gazeux dans de l'air à 298 K sous 0,98 bar.



$$n = 5 + 5 \times 3,76 = 23,8 \text{ moles d'air}$$

$$\text{soit : } V = (n.R.T) / P = 0,602 \text{ m}^3$$

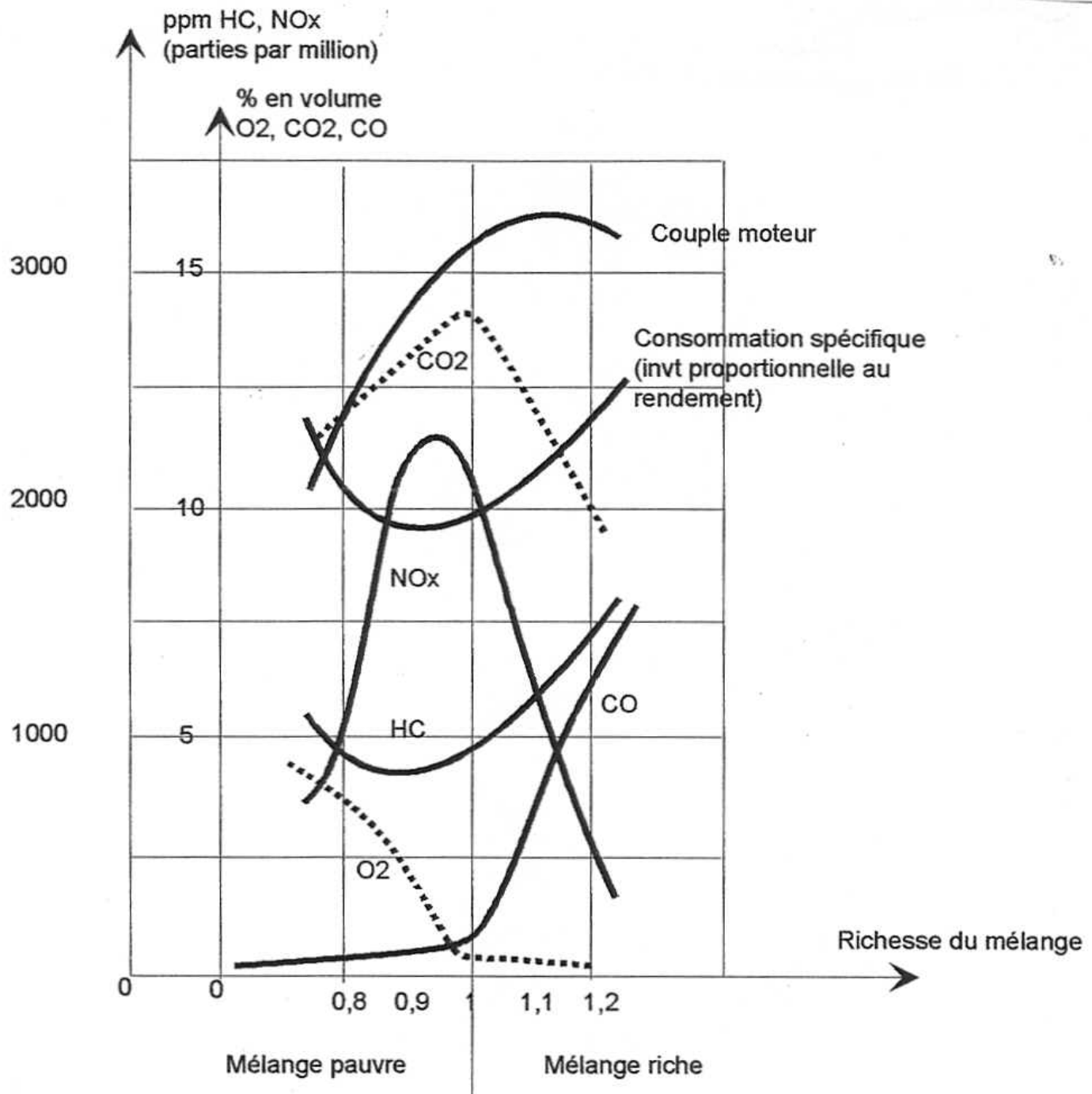
Calcul de la richesse à partir de l'analyse des gaz d'échappement

- CO - CO₂ (photométrie d'absorption)
- O₂ (paramagnétisme)
- NO_x (NO + NO₂ : chimiluminescence)
- HC totaux (détection par ionisation de flamme : FID)

$$\varphi = \frac{3(x+4)\{[CO] + [CO_2] + [CH_x]\}}{(3x+4)[CO] + 3(x+4)[CO_2] + 12[O_2] + 6[NO_x]}$$

avec $x = H/C$

Formule empirique qui ne tient compte que des espèces majoritaires de fin de combustion



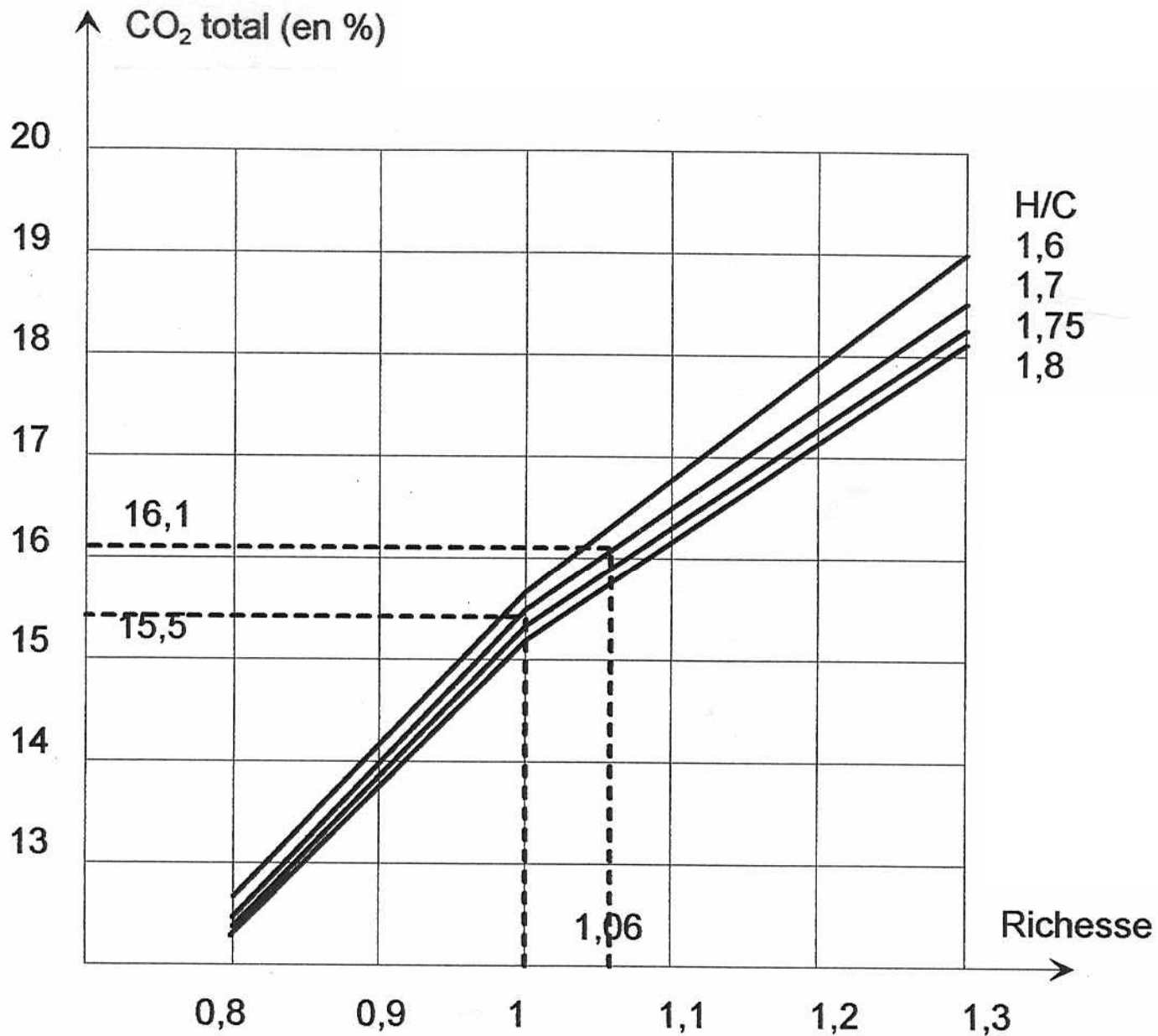
Méthode graphique du CO₂ total : Bilan carbone

Lire directement sur un abaque la richesse du mélange brûlé à partir des valeurs de H/C et de celle du CO₂ total

$$\text{CO}_2 \text{ total} = \% \text{ vol. CO}_2 + \% \text{ vol. CO} + \% \text{ vol. HC}$$

(mesurés sur les gaz d'échappement secs)

HC représente la teneur en méthane (1 atome de carbone) équivalente à celle de l'ensemble des hydrocarbures imbrûlés.

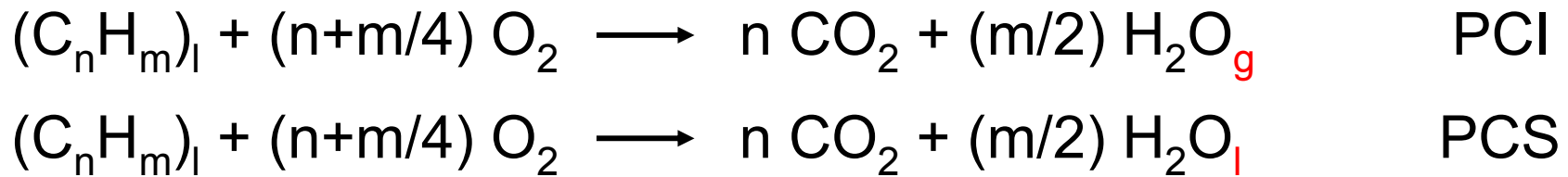


Calcul de la richesse par le CO₂ total

Définition des pouvoirs calorifiques

Pouvoir calorifique : quantité de chaleur dégagée par la combustion complète avec de l'air dans un calorimètre maintenu à 25 °C sous pression atmosphérique d'un kg de combustible pour les solides, d'un kg, d'un litre ou d'un m³, suivant les spécifications, pour les liquides et les gaz.

Pouvoir calorifique supérieur, pouvoir calorifique inférieur :



$$(\Delta_r H^0)_s = (\Delta_r H^0)_i + \frac{m}{2} L_v$$

avec L_v , la chaleur molaire de vaporisation de l'eau (43,2 kJ.mol⁻¹)

$$\text{PCI} = - \Delta_r H^0 / M_{\text{combustible}}$$

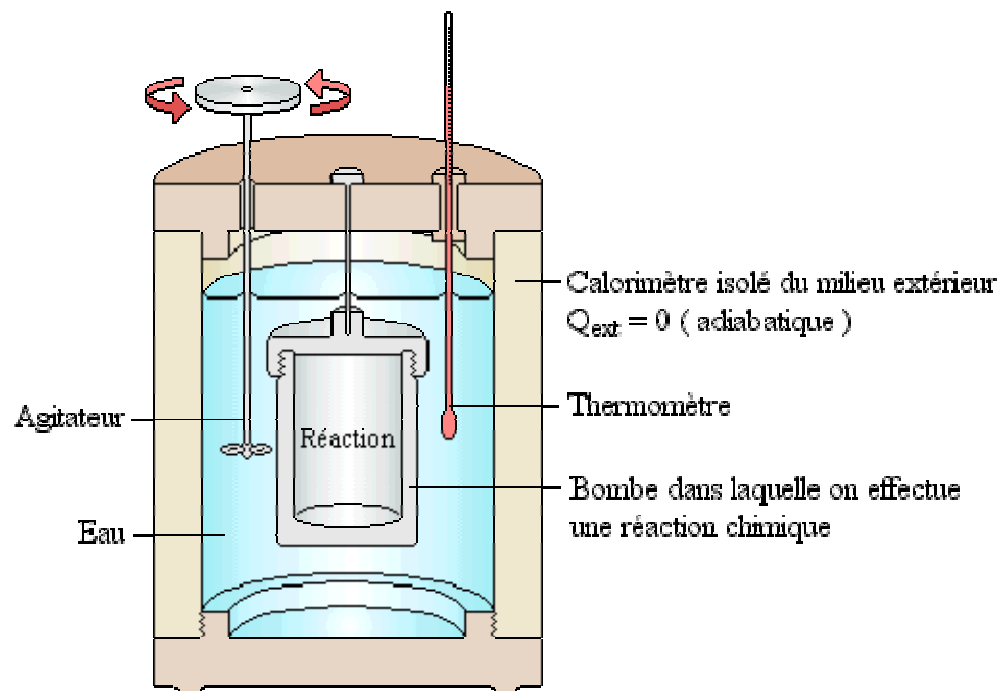
PCI : J/kg de combustible

Avec $M = 12n+m$ (masse molaire du combustible C_nH_m) :

$$(\text{Pc})_p = (\text{Pc})_v + RT \frac{m/4}{12n+m}$$

Le pouvoir calorifique est mesuré expérimentalement par les dispositifs suivants :

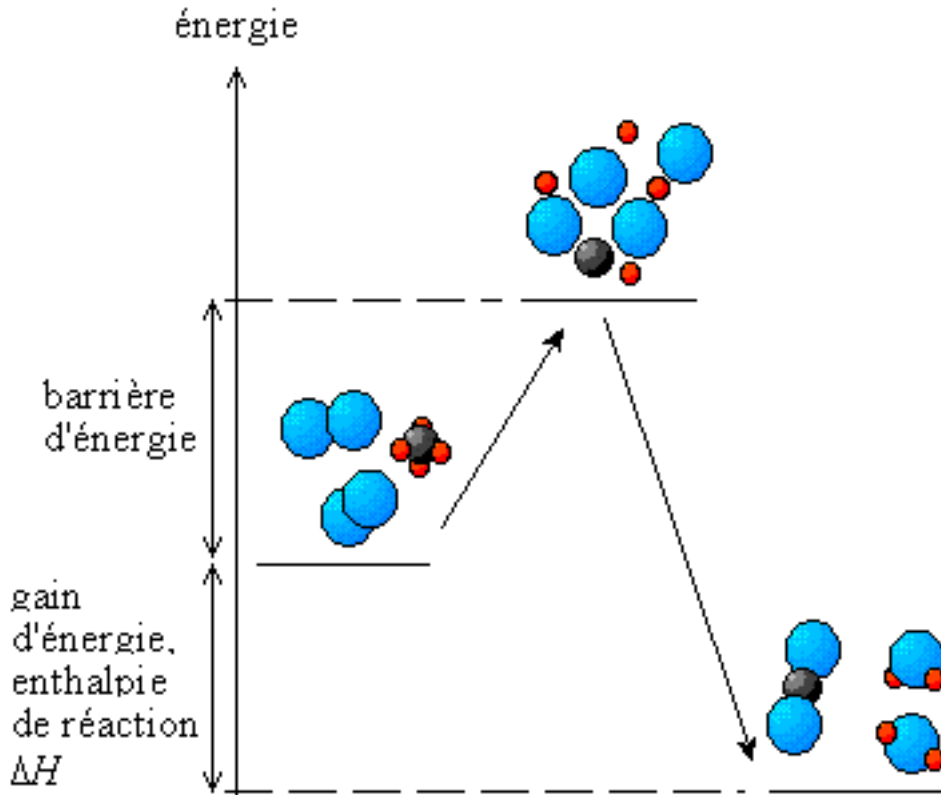
- **Bombe de Mahler** appareil dans lequel on réalise une combustion à volume constant avec condensation de la vapeur d'eau, dont on déduit le pouvoir calorifique isochore. Convient pour les combustibles solides ou liquides.



- **Calorimètre de Junkers** appareil dans lequel on réalise une combustion isobare en système ouvert stationnaire, dont on déduit le pouvoir calorifique isobare. Convient pour les combustibles gazeux.



Rappel sur les enthalpies



$$\Delta_r H_{(T)}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i(T)}^0$$

$\Delta H_{f,i(T)}^0$, est l'enthalpie standard de formation à la température T

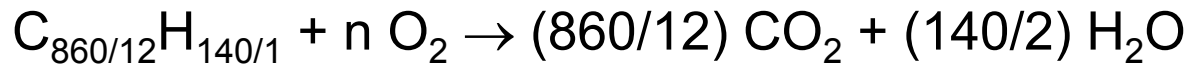
ν_i , le coefficient stœchiométrique

$$\Delta_r H_{(T)}^0 = \Delta_r H_{(298)}^0 + \int_{298}^T \sum_i \nu_i \cdot C_{p,i} \cdot dT$$

Exercice :

Le PCS du kérosène qui contient en masse 86 % de carbone et 14 % d'hydrogène est égal à 46890 kJ.kg^{-1} . Sachant que la condensation d'une mole de vapeur d'eau dégage une chaleur égale à $41,1 \text{ kJ}$, calculer le PCI du kérosène.

Pour 1000 g de kérosène :



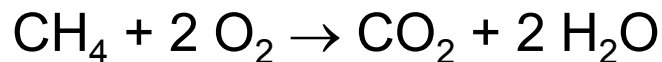
$$\text{PCI} = \text{PCS} - (140/2) \times 41,1 = 44013 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Exercice :

Calculer le PCI et le PCS du méthane sachant que :

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_4) = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O})_g = -241 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O})_l = -285 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\text{PCI} = -\Delta_r H^\circ / M_{\text{combustible}} \text{ avec } \text{H}_2\text{O}_g$$

$$\text{PCI} = 50000 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$\text{PCS} = -\Delta_r H^\circ / M_{\text{combustible}} \text{ avec } \text{H}_2\text{O}_l$$

$$\text{PCS} = 55500 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Composé	PCI_m (kJ/kg)	Composé	PCI_m (kJ/kg)
Paraffines		Acétyléniques	
Méthane	50 009	Acétylène	48 241
Éthane	47 794	Méthylacétylène	46 194
Propane	46 357	But-1-yne	45 590
Butane	45 752	Pent-1-yne	45 217
Pentane	45 357	Aromatiques	
Hexane	44 752	Benzène	40 170
Heptane	44 566	Toluène	40 589
Octane	44 427	<i>o</i> -Xylène	40 961
Nonane	44 311	<i>m</i> -Xylène	40 961
Décane	44 240	<i>p</i> -Xylène	40 798
Undécane	44 194	Éthylbenzène	40 938
Dodécane	44 147	1,2,4-Triméthylbenzène	40 984
Isoparaffines		Propylbenzène	41 193
Isobutane	45 613	Cumène	41 217
Isopentane	45 241	Alcools	
2-Méthylpentane	44 682	Méthanol	19 937
2,3-Diméthylbutane	44 659	Éthanol	28 865
2,3-Diméthylpentane	44 496	<i>n</i> -Propanol	30 680
2,2,4-Triméthylpentane	44 310	Isopropanol	30 447
Naphtènes		<i>n</i> -Butanol	33 075
Cyclopentane	43 636	Isobutanol	32 959
Méthylcyclopentane	44 636	Tertiobutanol	32 587
Cyclohexane	43 450	<i>n</i> -Pentanol	34 727
Méthylcyclohexane	43 380	Éthers	
Oléfines		Méthoxyméthane	28 703
Éthylène	47 195	Éthoxyéthane	33 867
Propylène	45 799	Propoxypropane	36 355
But-1-ène	45 334	Butoxybutane	37 798
(<i>Z</i>)-But-2-ène	45 194	Aldéhydes et cétones	
(<i>E</i>)-But-2-ène	45 124	Méthanal (Formaldéhyde)	17 259
Isobutène	45 055	Éthanal (Acétaldéhyde)	24 156

Carburant	PCI massique (kJ.kg ⁻¹ à 25°C)	ρ (kg.dm ⁻³ à 25°C)	PCI volumique (kJ.dm ⁻³ à 25°C)
GPL	46000	0,550	25300
Essence ordinaire	43325	0,735	31845
Supercarburant	42900	0,755	32390
Carburéacteur	42850	0,795	34065
Gazole	42600	0,840	35785

Pour les combustibles solides :

$$PCI = a \left(\frac{C}{100} \right) + bV$$

avec C/100 : % de carbone fixe (carbone combustible – carbone des
matières volatiles – carbone des cendres)

V : pourcentage de matières volatiles mélangées

a et b : coefficients selon les combustibles

Composition type d'une essence

20 à 30% d'alcanes, hydrocarbures saturés de formule (C_nH_{2n+2}),
5% de cycloalcanes, hydrocarbures saturés cycliques,
30 à 45% d'alcènes, hydrocarbures non saturés,
30 à 45% d'hydrocarbures aromatiques

Formules de corrélation (Sirtori, 1974) :

$$PCI_m = 4,18 (106,38 \text{ PAR} + 105,76 \text{ OL} + 95,55 \text{ ARO})$$

$$PCI_v = 4,18 (10672,05 \rho - 8,003 \text{ ARO})$$

Avec PCI_m : PCI massique (kJ.kg^{-1})

PCI_v : PCI volumique (kJ.kg^{-1})

PAR : teneur en paraffines

OL : teneur en oléfines

ARO : teneur en aromatiques

ρ : masse volumique (kg.l^{-1}) à 15 °C

Calcul de la température de flamme adiabatique :

Température maximale obtenue lorsque la combustion est adiabatique.

$$\Delta H_{\text{réactifs}} = \text{PCI} + \Delta H_{\text{produits}}$$

Exemple : combustion de l'octane



L'octane liquide et l'air sont introduits à 25°C et 0,1 MPa dans la chambre de combustion.

$$\text{PCI} = \Delta_f H^\circ (C_8H_{18}) - 8 \Delta_f H^\circ (CO_2) - 9 \Delta_f H^\circ (H_2O)_g \quad \text{car } \Delta_f H^\circ (O_2) = 0$$

$$\text{PCI} = - 250 + 8 \times 393 + 9 \times 241 = 5063 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les conditions d'admission étant les conditions de référence :

$$\Delta H_{\text{produits}} = \text{PCI}$$

$$8 \overline{\Delta H}(\text{CO}_2) + 9 \overline{\Delta H}(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} + 12,5 \times 3,76 \overline{\Delta H}(\text{N}_2) = 5063 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Variations d'enthalpie pour les produits de combustion supposés gaz parfaits

T (K)	$\overline{\Delta H}(\text{CO}_2)$ kJ.mol ⁻¹	$\overline{\Delta H}(\text{H}_2\text{O})$ kJ.mol ⁻¹	$\overline{\Delta H}(\text{N}_2)$ kJ.mol ⁻¹	$\overline{\Delta H}(\text{O}_2)$ kJ.mol ⁻¹
400	4	3	3	3
800	23	18	15	16
1200	44	34	28	30
1800	79	63	49	52
2000	91	72	56	59
2200	103	83	63	67
2400	115	94	70	74
2600	128	104	78	82

Pour T = 2400 K :

$$\Delta H_{\text{produits}} = 5056 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Pour T = 2600 K :

$$\Delta H_{\text{produits}} = 5626 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{flamme}} \cong 2400 \text{ K}$$

Exercice :

Dans une chaudière, on fait brûler du fuel dans l'air. Calculer la température maximale des produits de combustion en supposant la combustion complète avec un excès d'air de 1,3, initialement à 293 K et sous 1 atm.

Le fuel a une enthalpie de combustion de 10^7 cal.kg⁻¹ et une composition massique : 86 % de C, 12,5 % de H, 1,5 % d'incombustibles.

Les chaleurs spécifiques molaires (en cal.mol⁻¹.K⁻¹) sont :

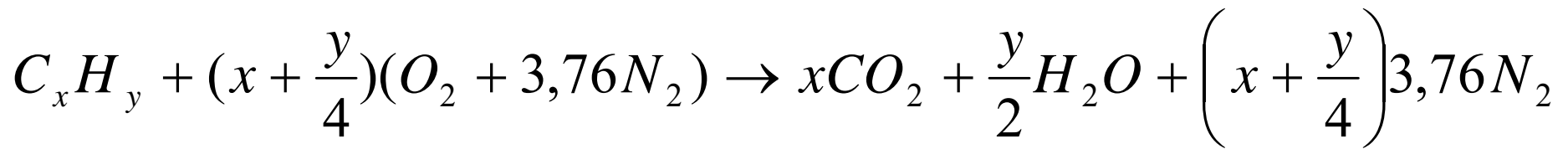
$$C_p (\text{CO}_2) = 10,34 + 2,7 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}) = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{N}_2) = 6,5 + 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{O}_2) = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T$$

A la stœchiométrie :



Pour 100 g de combustible :

$$x = 86/12 = 7,17 \text{ et } y = 12,5/1 = 12,5$$

$$n(CO_2) = x = 7,17 \text{ moles et } n(H_2O) = y/2 = 12,5 / 2 = 6,25 \text{ moles}$$

$$\text{A la stœchiométrie : } n(O_2) = x + y/4 = 7,17 + 12,5 / 4 = 10,295 \text{ moles}$$

$$n(\text{air}) = [x + y/4] \cdot 4,76 = 49 \text{ moles}$$

Avec un excès d'air de 1,3 : $n(\text{air}) = 1,3 \cdot 49 = 63,71$ moles dont 13,38 moles de O_2 et 50,33 moles de N_2 .

Soit $13,38 - 10,295 = 3,085$ moles de O_2 résiduel.

La chaleur dégagée par la combustion chauffe 7,17 moles de CO_2 , 6,25 moles de H_2O , 3,085 moles de O_2 résiduel, 50,33 moles de N_2 .

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i (C_P)_{A_i} = 7,17 \cdot (10,34 + 2,7 \cdot 10^{-3} T) + 6,25 \cdot (8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} T) + 3,085 \cdot (8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T) + 50,33 \cdot (6,5 + 10^{-3} T)$$

$$= 478,17 + 71,43 \cdot 10^{-3} T$$

Pour 100 g de combustible :

$$10^6 = \int_{T_0}^{T_M} (478,17 + 71,43 \cdot 10^{-3} T) dT$$

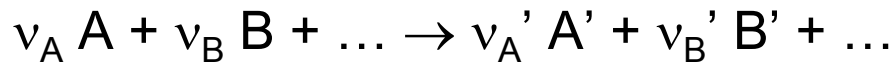
avec $T_0 = 293 \text{ K}$

$$35,715 \cdot 10^{-3} T_M^2 + 478,17 \cdot T_M - 1143169,9 = 0$$

$$T_M = 2070 \text{ K}$$

Définition et mesure de la vitesse d'une réaction chimique

Pour une réaction élémentaire se produisant en système fermé :



Vitesse ou taux de la réaction :

$$v = \frac{dz}{dt} = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_{A'}} \frac{dn_{A'}}{dt}$$

En divisant par le volume (s'il ne varie pas au cours de la réaction) :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (\text{Unité : mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1})$$

Réaction du type : $nA + mB \rightarrow P$

Vitesse de la réaction :

$$v = k [A]^n [B]^m$$

avec k : constante de vitesse

$n + m$: ordre global de la réaction

Molécularité = nombre d'espèces chimiques figurant dans le premier membre (réactifs).

Pour une réaction d'ordre un (un seul réactif : réaction d'isomérisation ou de réarrangement, réaction unimoléculaire) :

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot (t - t_0)$$

Si $n+m \geq 2$: réaction bi ou trimoléculaire (réaction de collision).

Pour une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k [B]^m (t - t_0)$$

Constante de vitesse k :

- fonction de l'ordre global de la réaction
- pour une réaction unimoléculaire : unité de $k \equiv \text{s}^{-1}$
- pour une réaction bimoléculaire : unité de $k \equiv \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Loi d'Arrhénius : prévoit une croissance très rapide des constantes de vitesse quand la température croît :

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

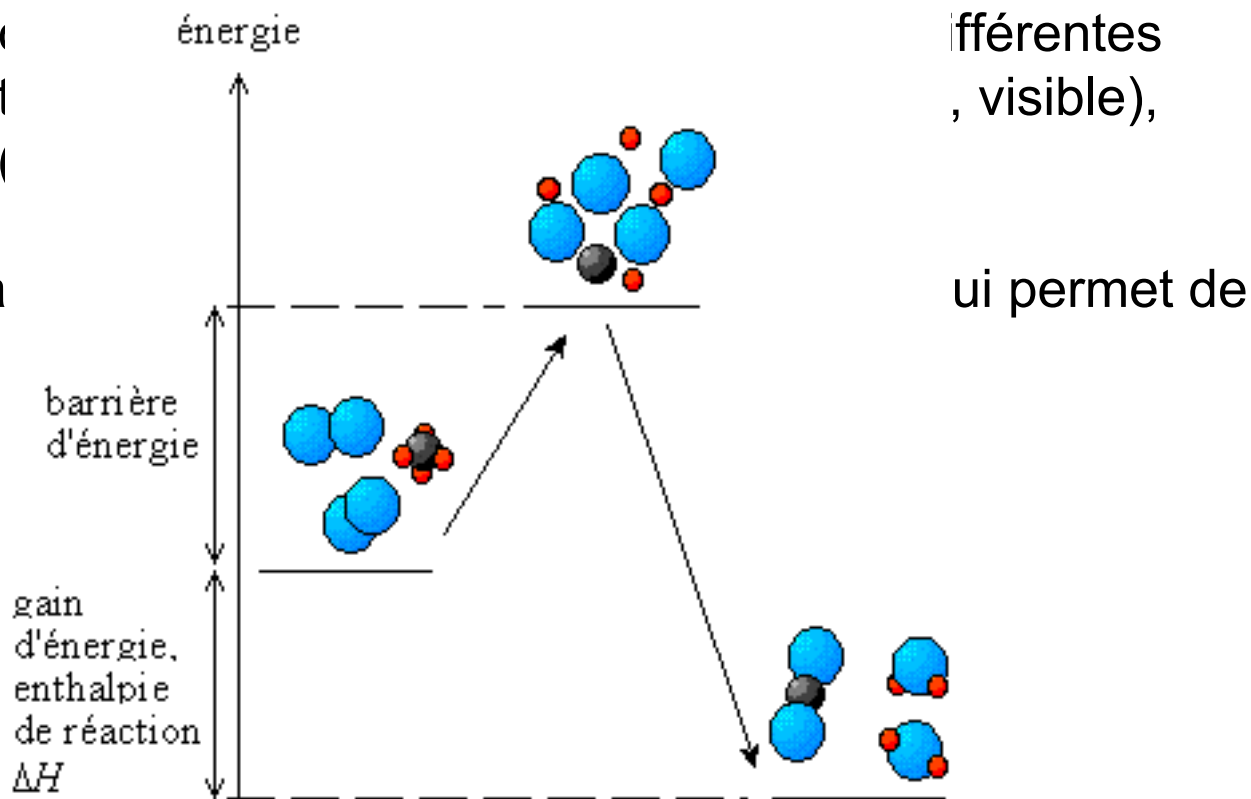
avec R , constante universelle des gaz parfaits :
8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹ ou 1,987 cal.K⁻¹.mol⁻¹

Energie d'activation : E_a ($J.mol^{-1}$)

- grandeur directement reliée microscopiquement à la hauteur de la barrière d'énergie réactionnelle que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits.

- exciter la molécule (par exemple par des rayonnements différents, visible),

- excitation la molécule (par exemple par des rayonnements différents, visible),



Facteur pré-exponentiel ou de fréquence, A

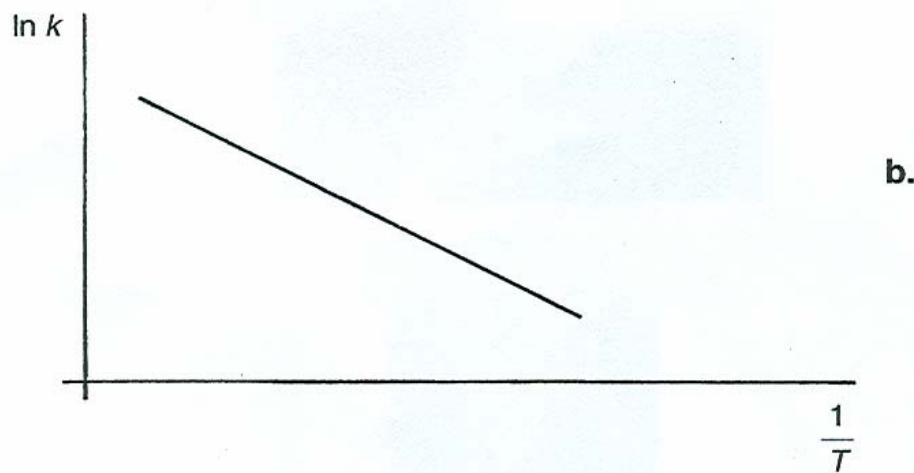
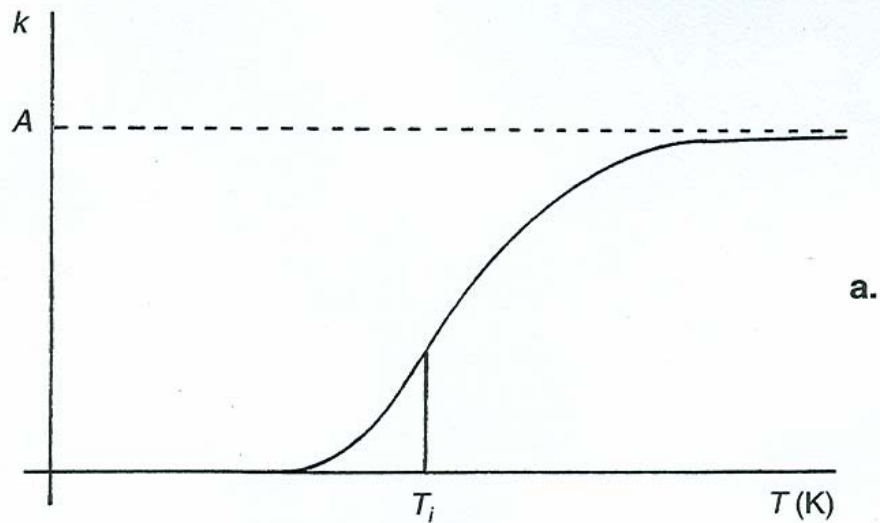
Distribution de l'énergie nécessaire aux différents degrés de liberté des molécules.

Pour des réactions bimoléculaires, A est lié au nombre de collisions.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Pour $T < 10000 \text{ K}$: évolution exponentielle de k avec T.

Dans un moteur : réaction basse température aux parois et haute température au cœur du cylindre.



Représentation de la variation avec la température T d'une constante de vitesse qui suit la loi d'Arrhenius.

a. $k = f(T)$. T_i est la température du point d'inflexion. k tend vers le facteur de fréquence A quand la température devient très élevée. En pratique on opère bien au-dessous de cette limite.

b. $\ln k = g(1/T)$.

Exercice :

Une réaction se fait 5 fois plus vite, aux mêmes concentrations, à 60 °C qu'à 40 °C. Cette réaction suit la loi d'Arrhenius. Calculer son énergie d'activation.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

$$\text{d'où : } E_a = R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}\right)$$

$$\text{avec } k_1 / k_2 = 5, T_1 = 333 \text{ K}, T_2 = 313 \text{ K}$$
$$E_a = 69,73 \text{ kJ/mol}$$

Exercice :

Soit la réaction $2A \rightarrow B$ qui se fait à la vitesse k . Ecrire la vitesse de disparition du réactif et la vitesse de formation du produit.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^2$$

$$v_{disp} = -2k[A]^2$$

$$v_{app} = k[A]^2$$

Réactions en chaîne

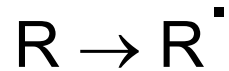
Combustion : mécanisme de réactions en chaîne avec formation d'espèces actives intermédiaires, les radicaux, qui ont une durée de vie très courte (quelques μs).

Pour l'oxydation du méthane : 25 espèces différentes avec un nombre de réactions réversibles supérieur à 100

Pour un hydrocarbure plus complexe : centaines d'espèces et milliers de réactions (iso-octane : 860 espèces et 3600 réactions).

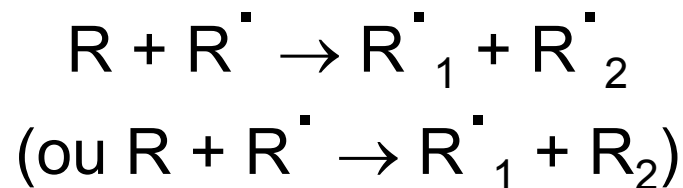
(Radical = espèce chimique possédant un électron non-apparié)

- Réaction d'amorçage : formation d'espèces radicalaires
 Cette étape demande une énergie d'activation importante (étape lente) d'origine thermique (par compression), ionique (étincelle d'une bougie) ou photochimique (action des photons).

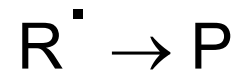


R^{\bullet} : centre actif, espèce réactive dont la multiplication fera progresser la réaction.

- Réactions de propagation ou ramification
 Un radical réagit avec le réactif ou un autre radical pour former un ou plusieurs autres radicaux.



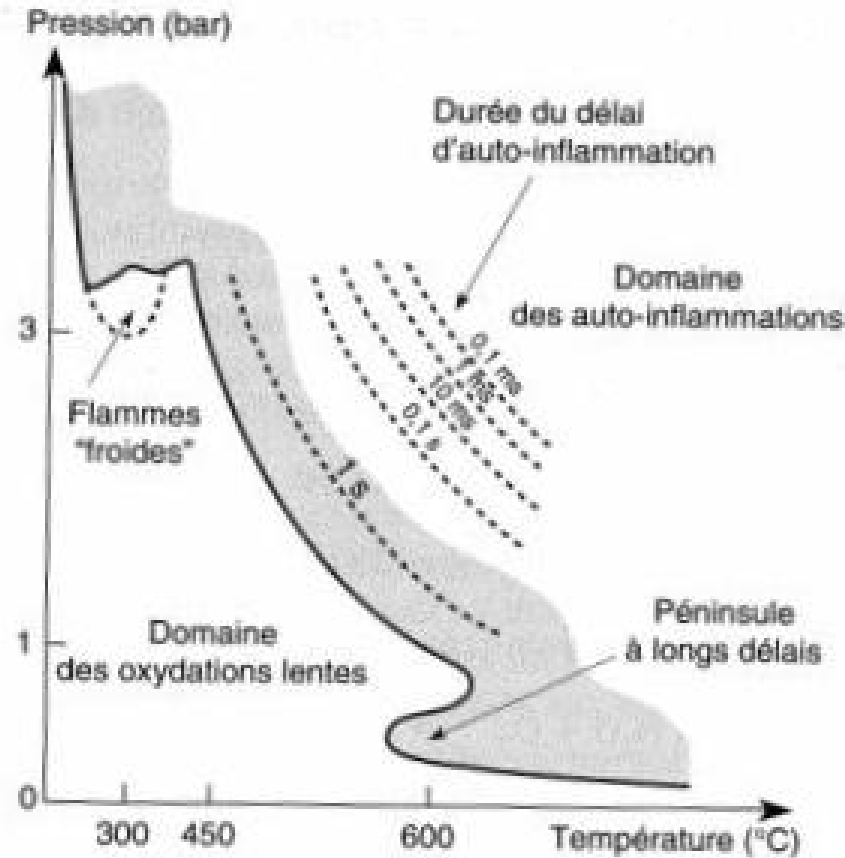
- Réactions de terminaison ou rupture



Pour un moteur à allumage commandé : la bougie va créer une concentration préalable de centres actifs R^{\bullet} qui « attaqueront » ensuite le mélange air/essence vaporisée engendrant de multiples réactions de propagation et de ramification.

Pour un moteur Diesel : la compression de l'air provoque une hausse de température suffisante au déclenchement de la réaction de combustion du gazole lors de sa vaporisation dans la chambre de combustion : la gazole s'enflamme spontanément.

Domaine d'existence de l'auto-inflammation :



Cas d'un mélange heptane/air

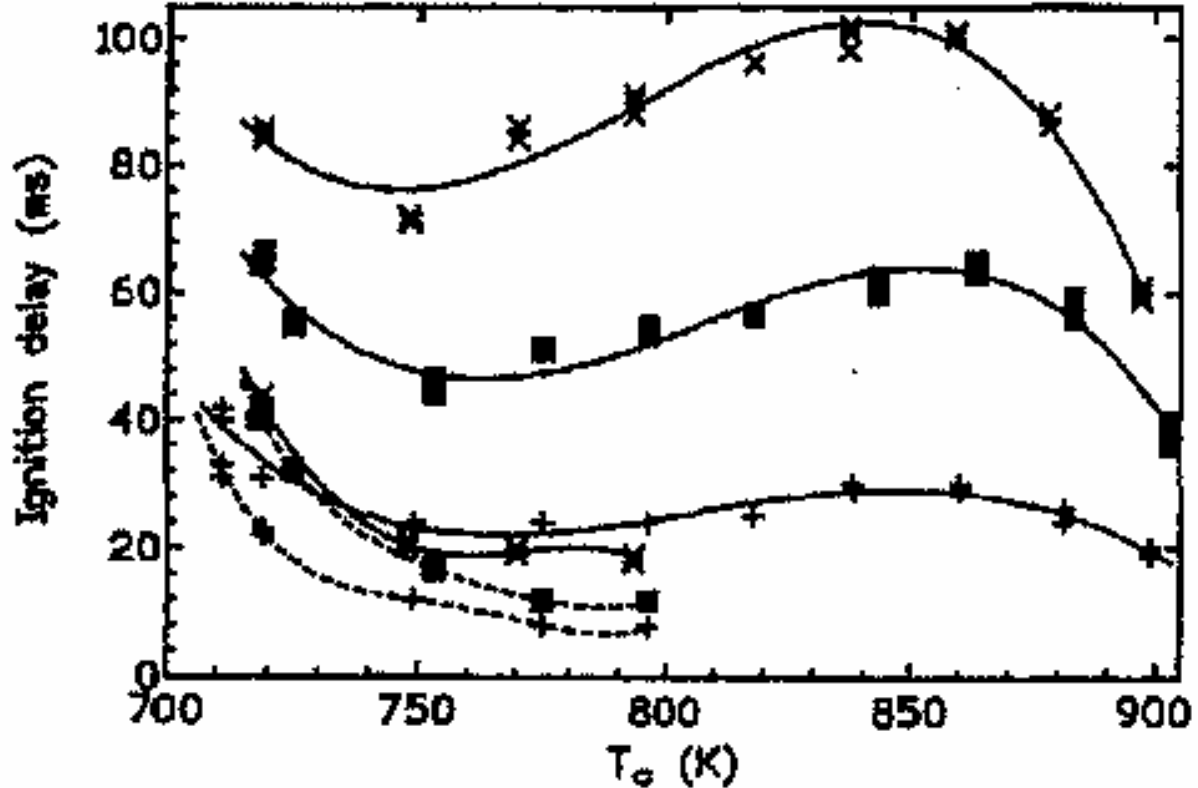
Composé	T_{mini} d'auto-inflammation dans l'air à P_{atm}
Hydrogène	570 °C
Méthane	580 °C
Propane	480 °C
Hexane	260 °C
n-heptane	285 °C
Octane	220 °C
iso-octane	670 °C
Super	450 °C
Gazole	260 °C

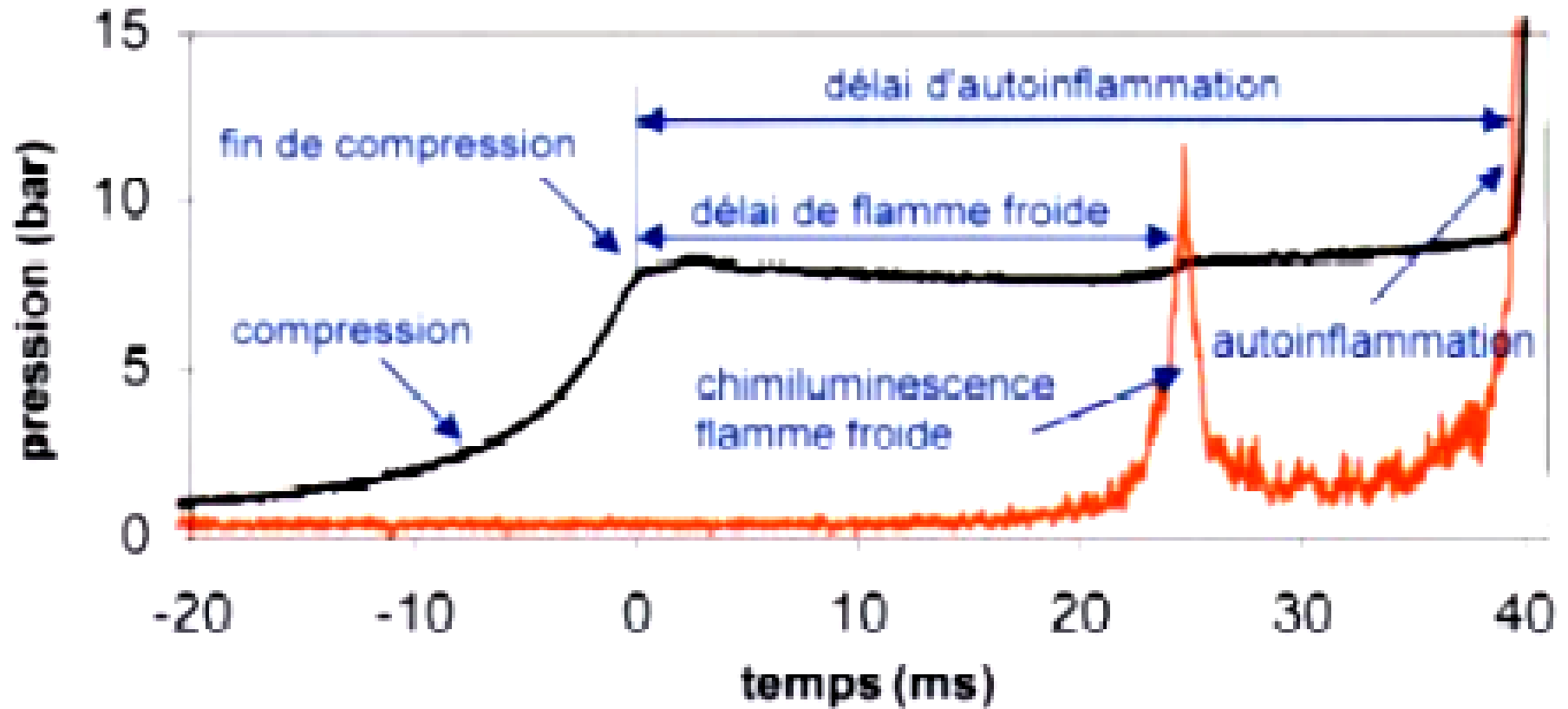
Domaine d'inflammabilité

	Limite inférieure		Limite supérieure	
	% volume	richesse	% volume	richesse
Méthane	5	0,50	15	1,7
Propane	2,2	0,53	9,4	2,5
Iso-octane	1	0,60	6	3,8
Hexane	1,2	0,54	7	3,4
Ammoniac	15	0,63	27	1,3

Dans les moteurs, paramètre essentiel :
délai d'auto-inflammation (DAI)
Quand P et T augmentent, DAI diminue.

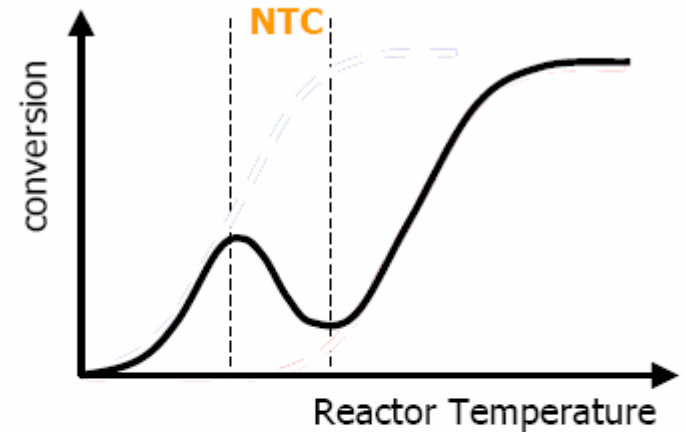
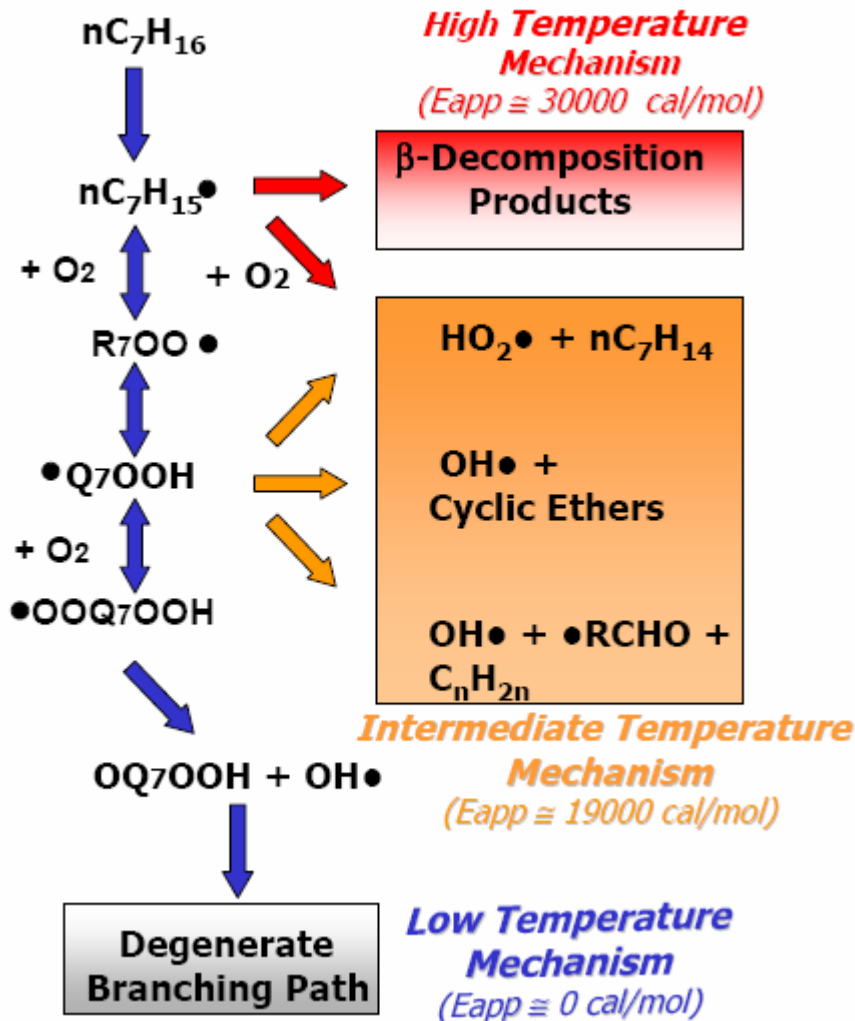
A basse température, DAI augmente avec P et T :
domaine de flamme froide (oxydation partielle de l'hydrocarbure)





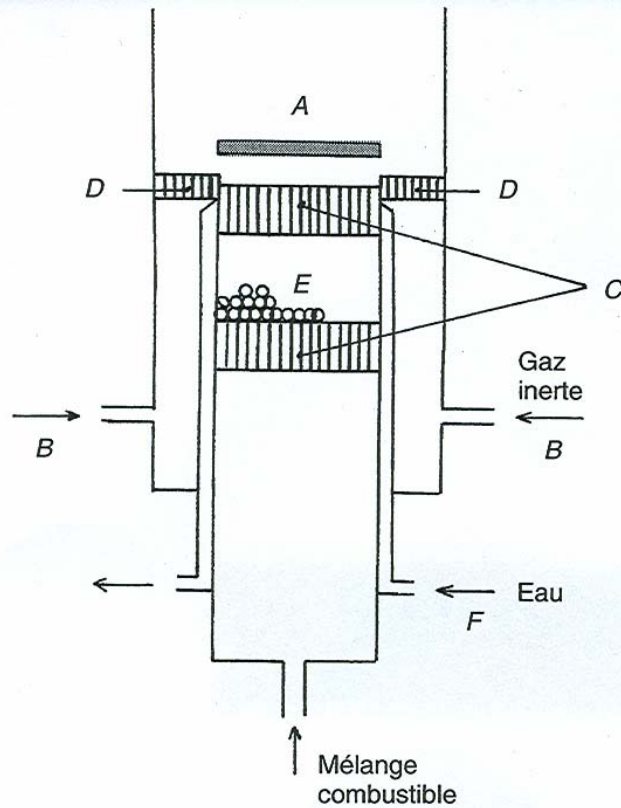
Visualisation de l'existence d'une flamme froide au cours de l'auto-inflammation

Schéma général de combustion des alcanes linéaires

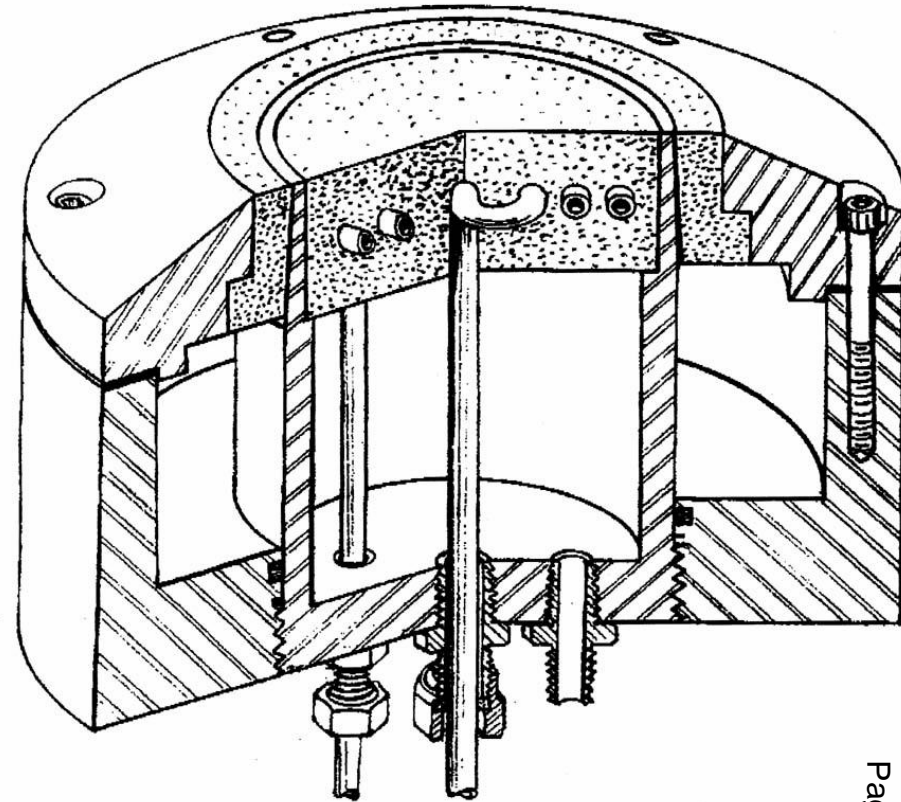


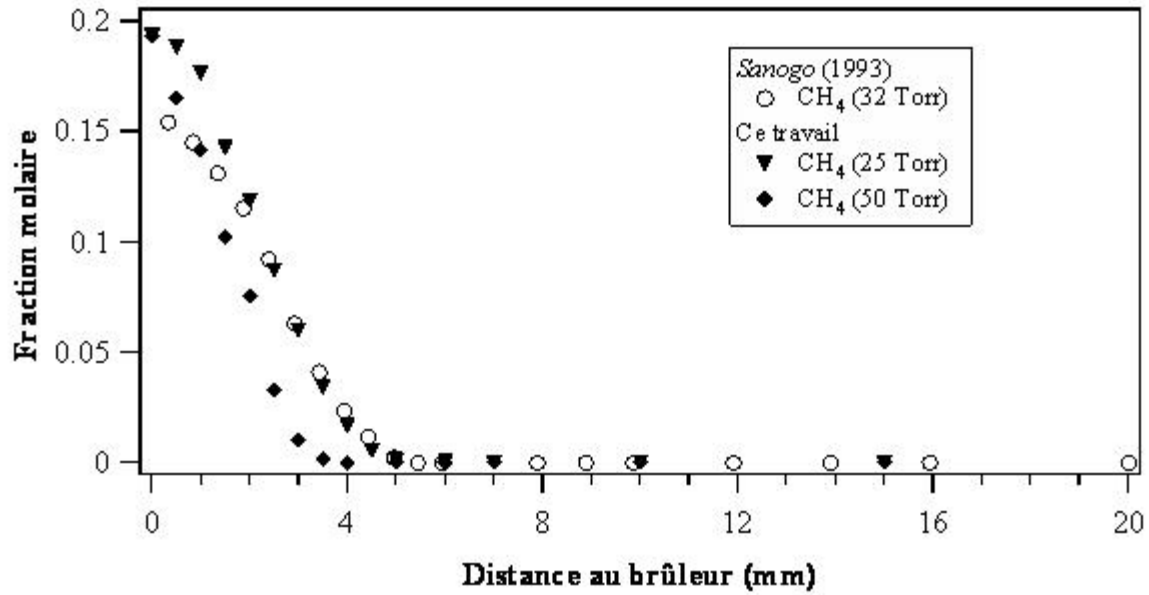
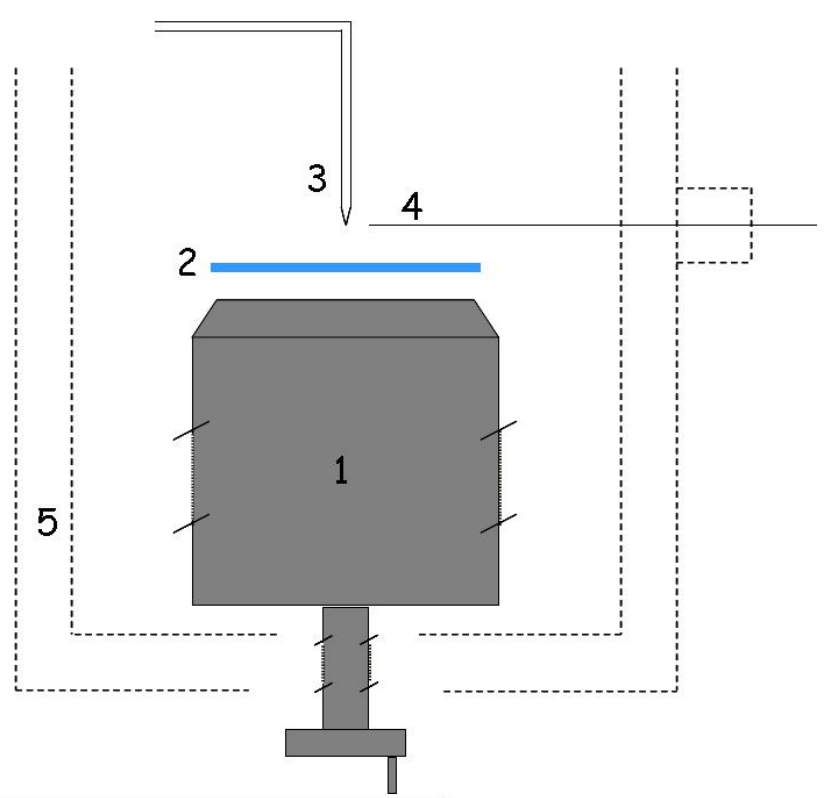
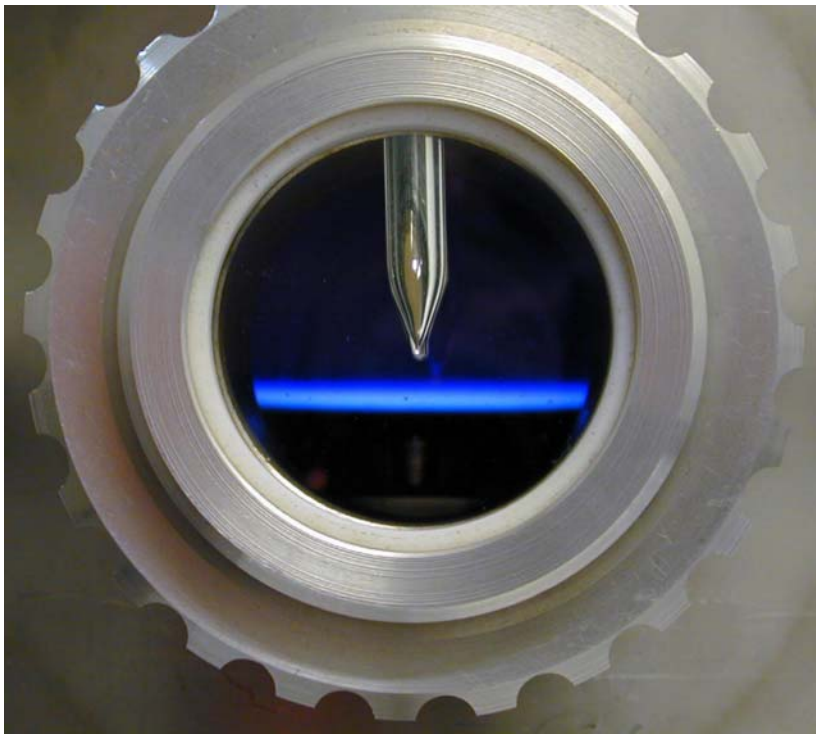
Dispositifs expérimentaux

Brûleur

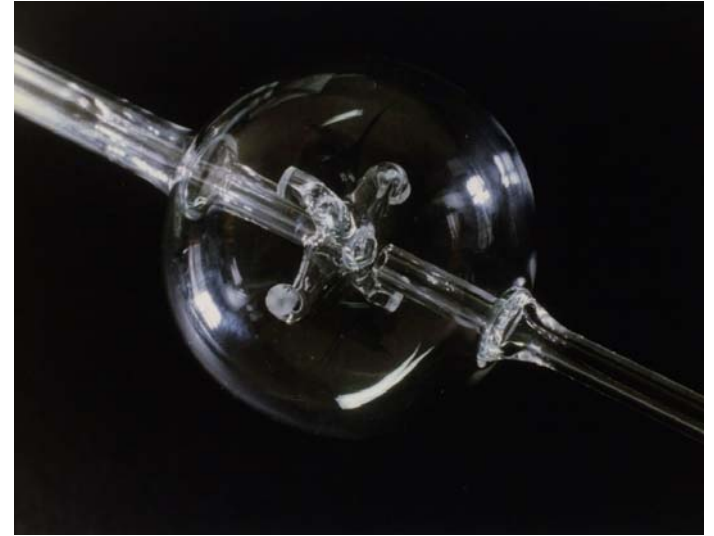


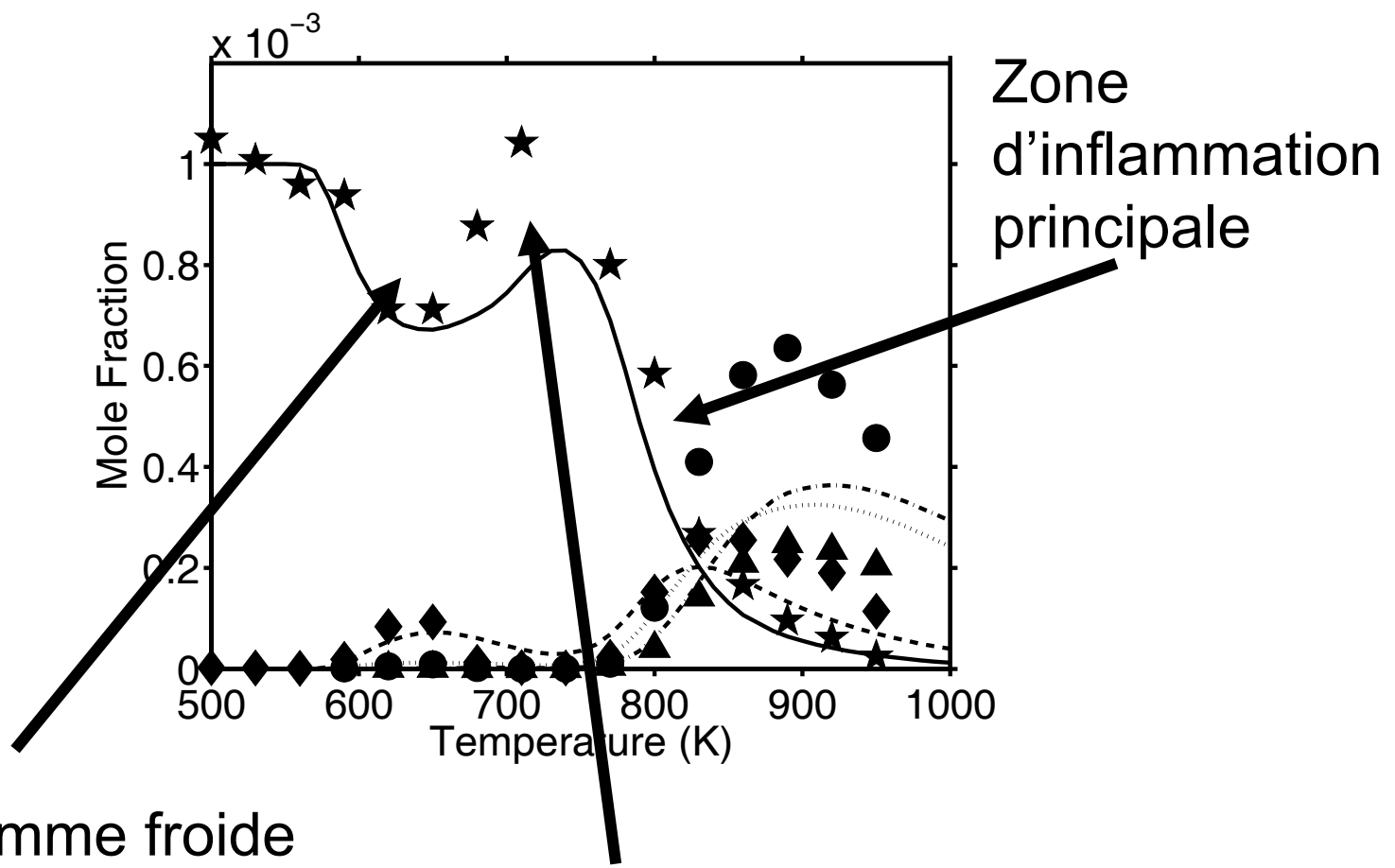
Brûleur à flamme plate. La flamme plate se trouve en *A*; elle est souvent accrochée sur une grille métallique. Le mélange combustible arrive par le bas; dans la cheminée, au-dessus du brûleur, les gaz brûlés sont aspirés par une pompe dont on peut régler le débit. Par *B* on fait arriver un gaz inerte. Le mélange combustible est canalisé par de fins passages parallèles *C*; de même le gaz inerte par les passages *D*. En *E* se trouve un empilement de billes de verre. Une circulation d'eau, *F*, régularise les températures.





Réacteur auto-agité

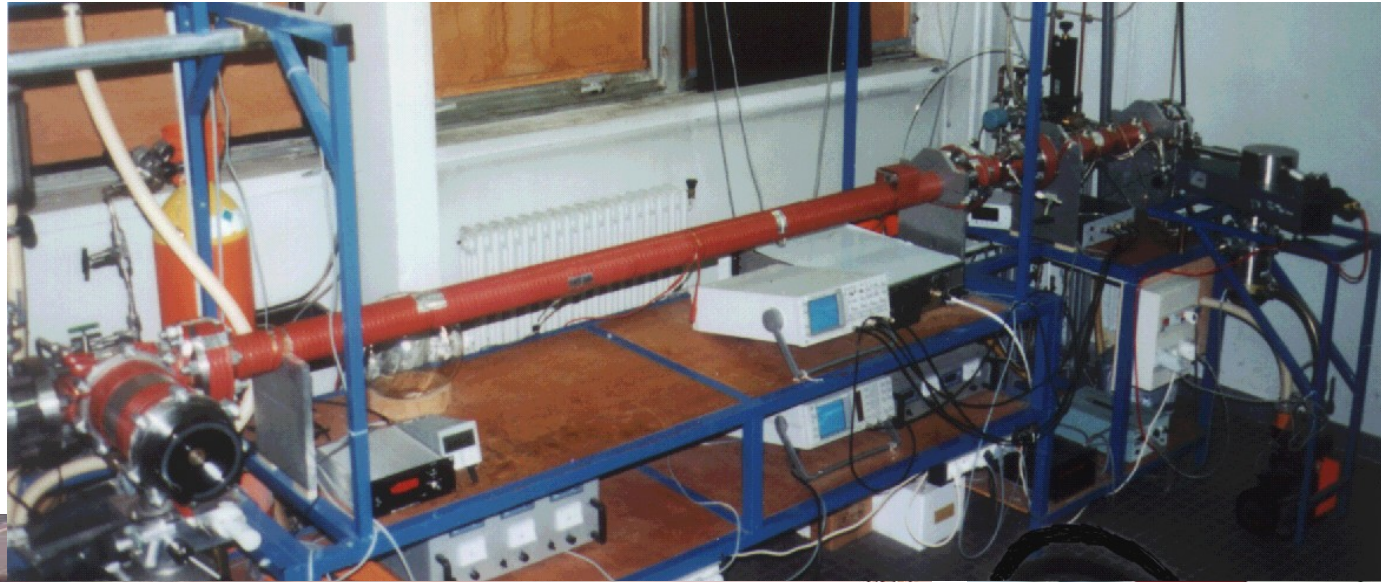


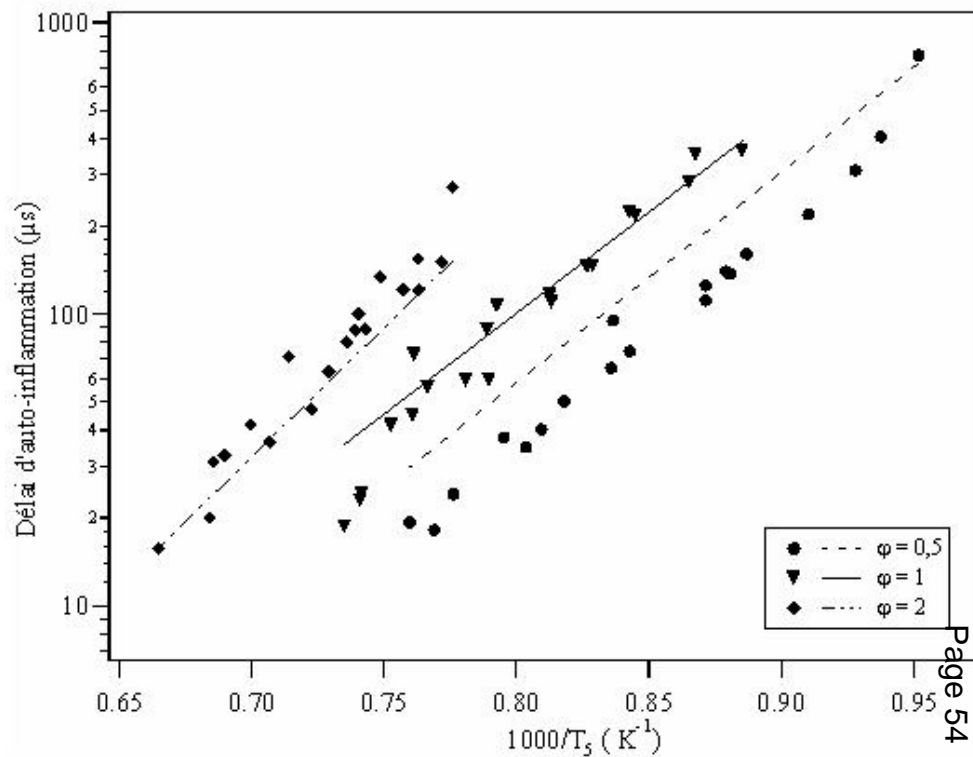
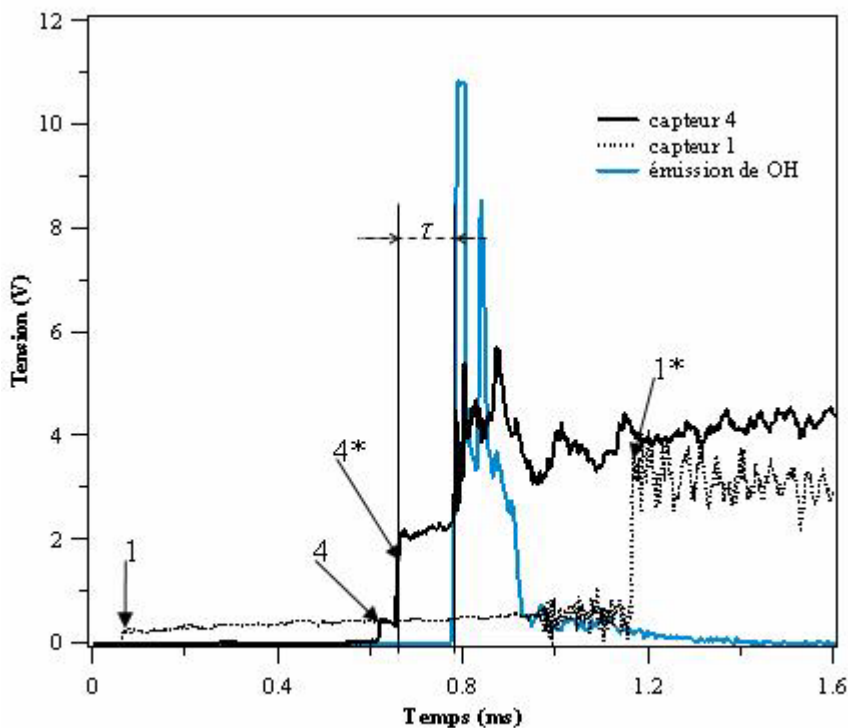
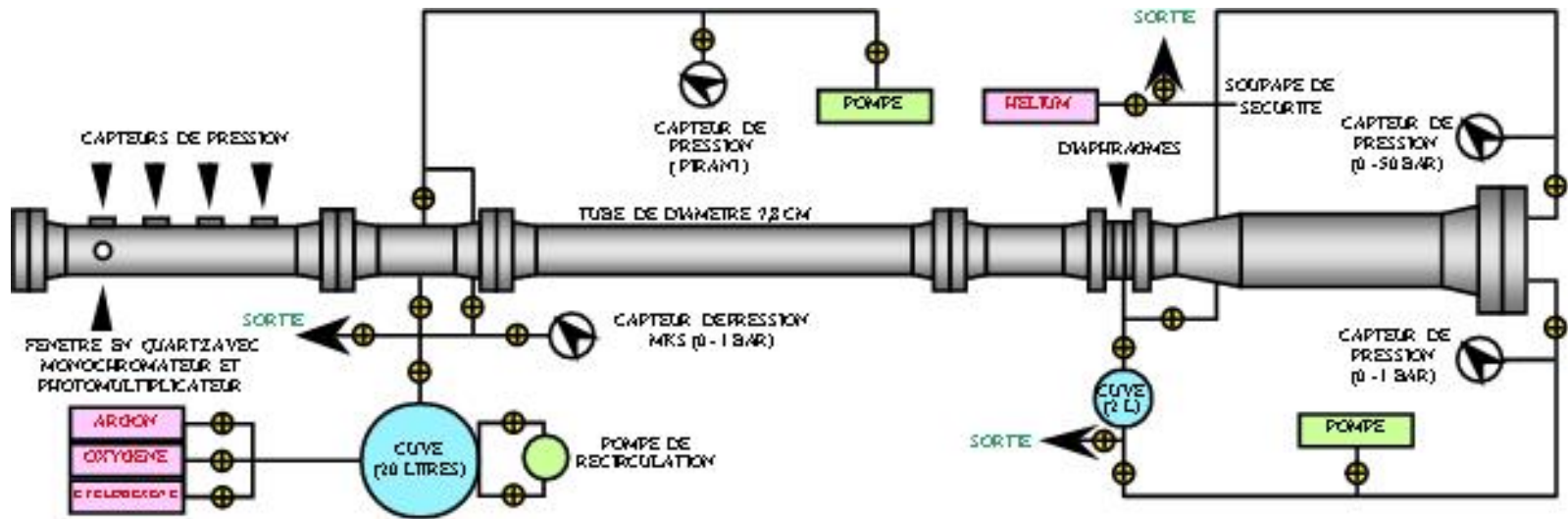


Zone de flamme froide

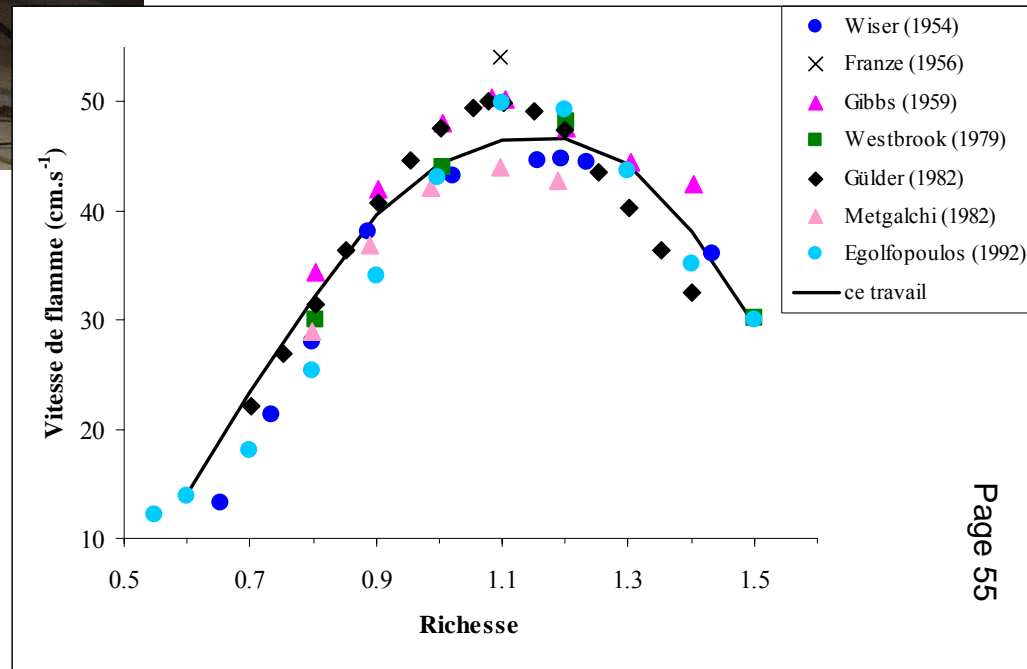
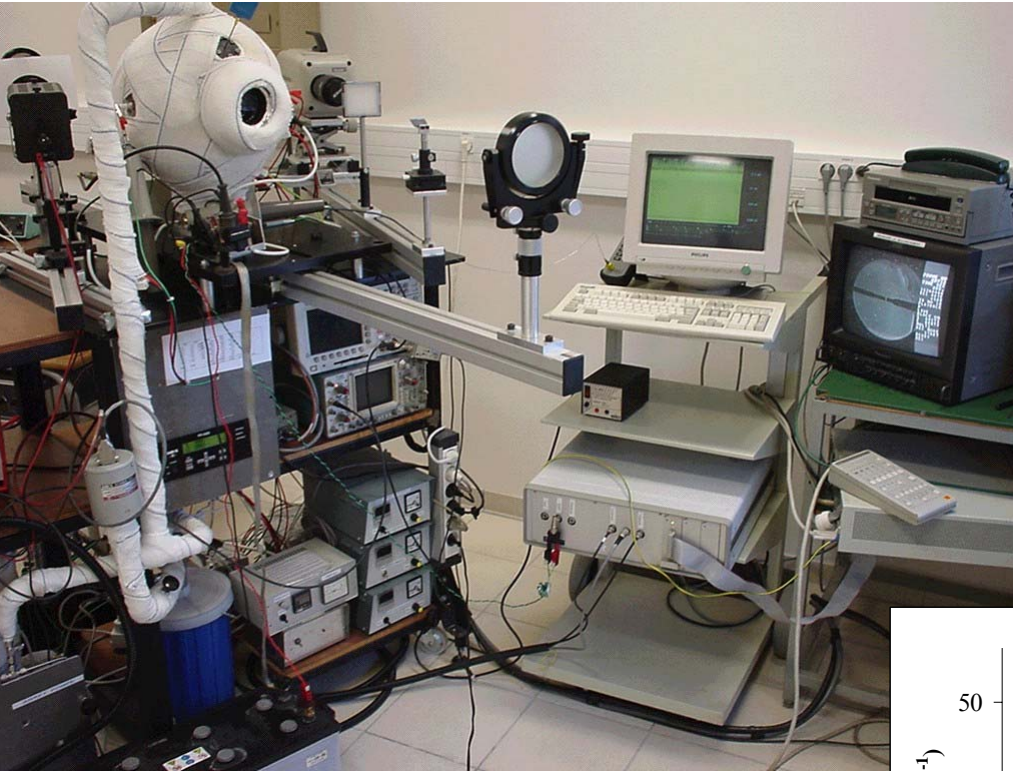
Zone de coefficient négatif de température

Tube à onde de choc

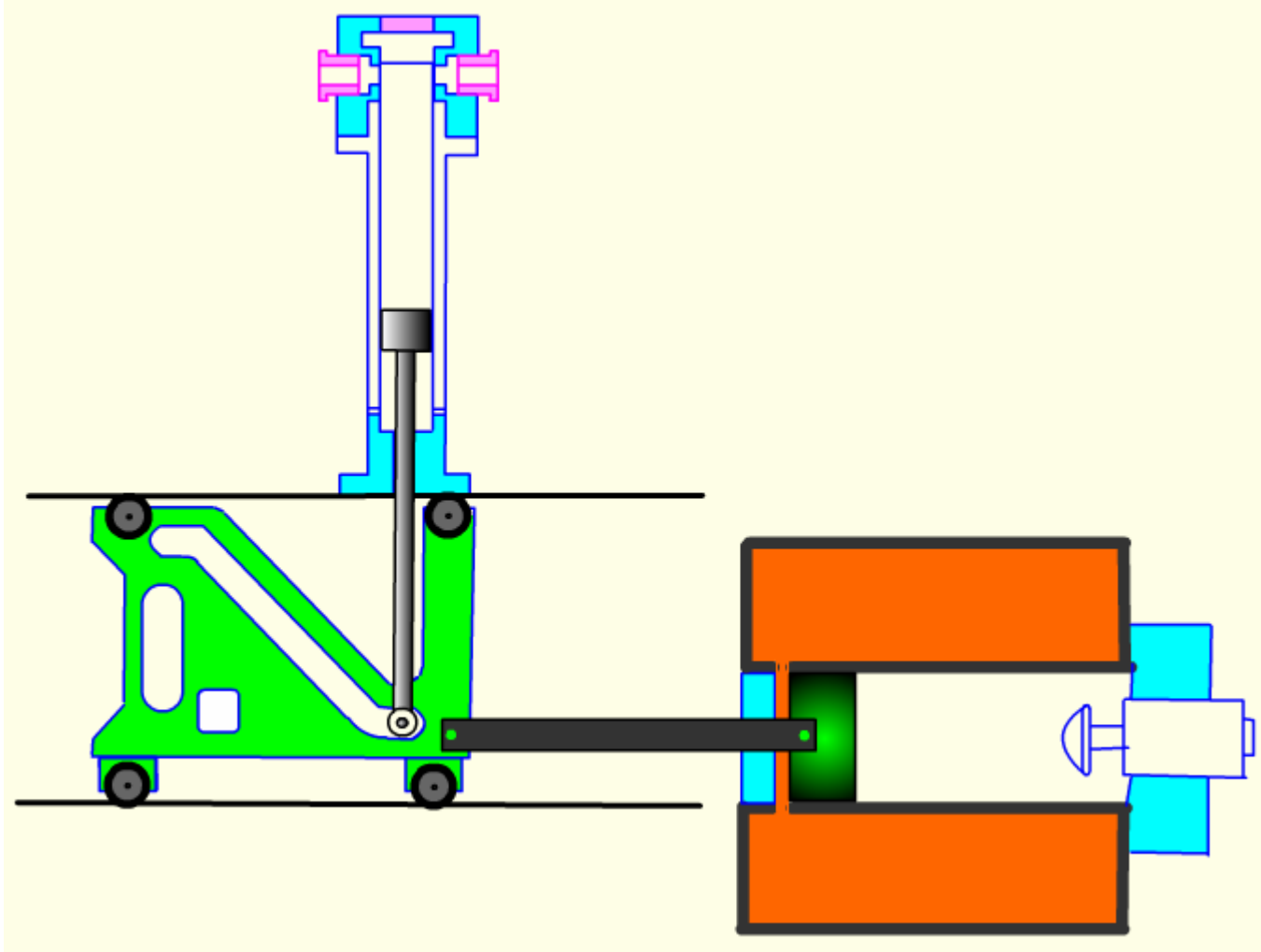




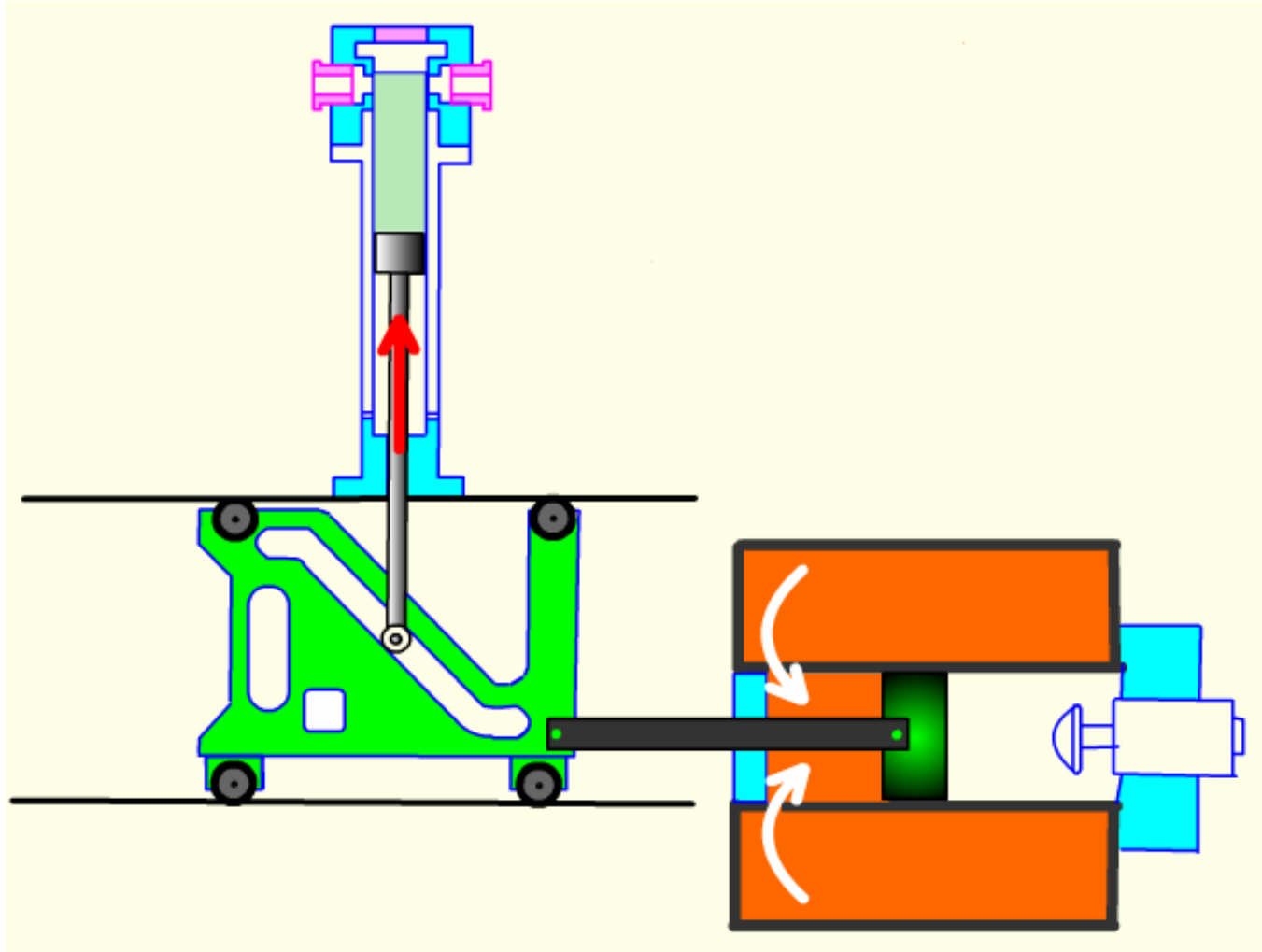
Bombe sphérique



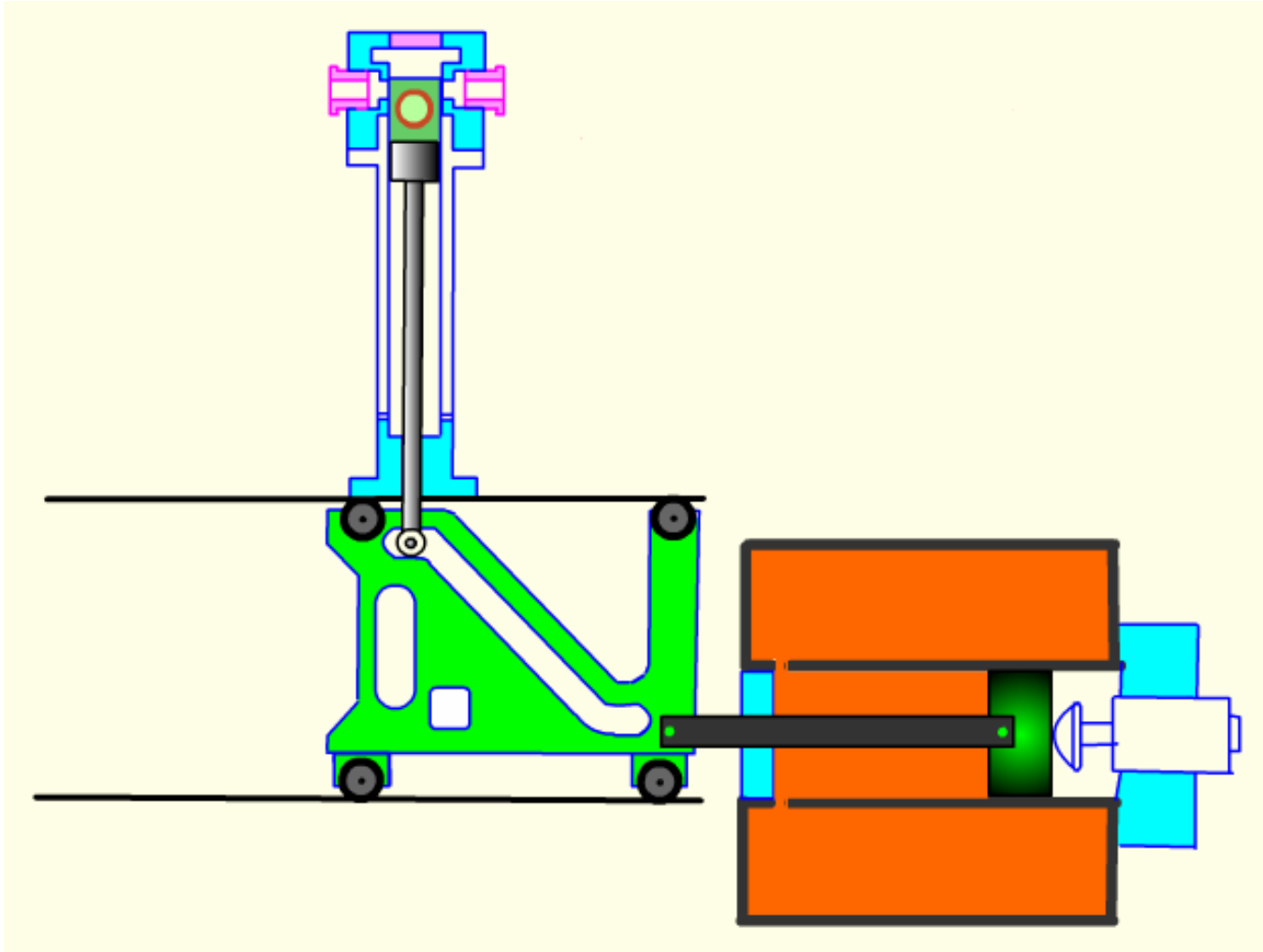
Machine à compression rapide



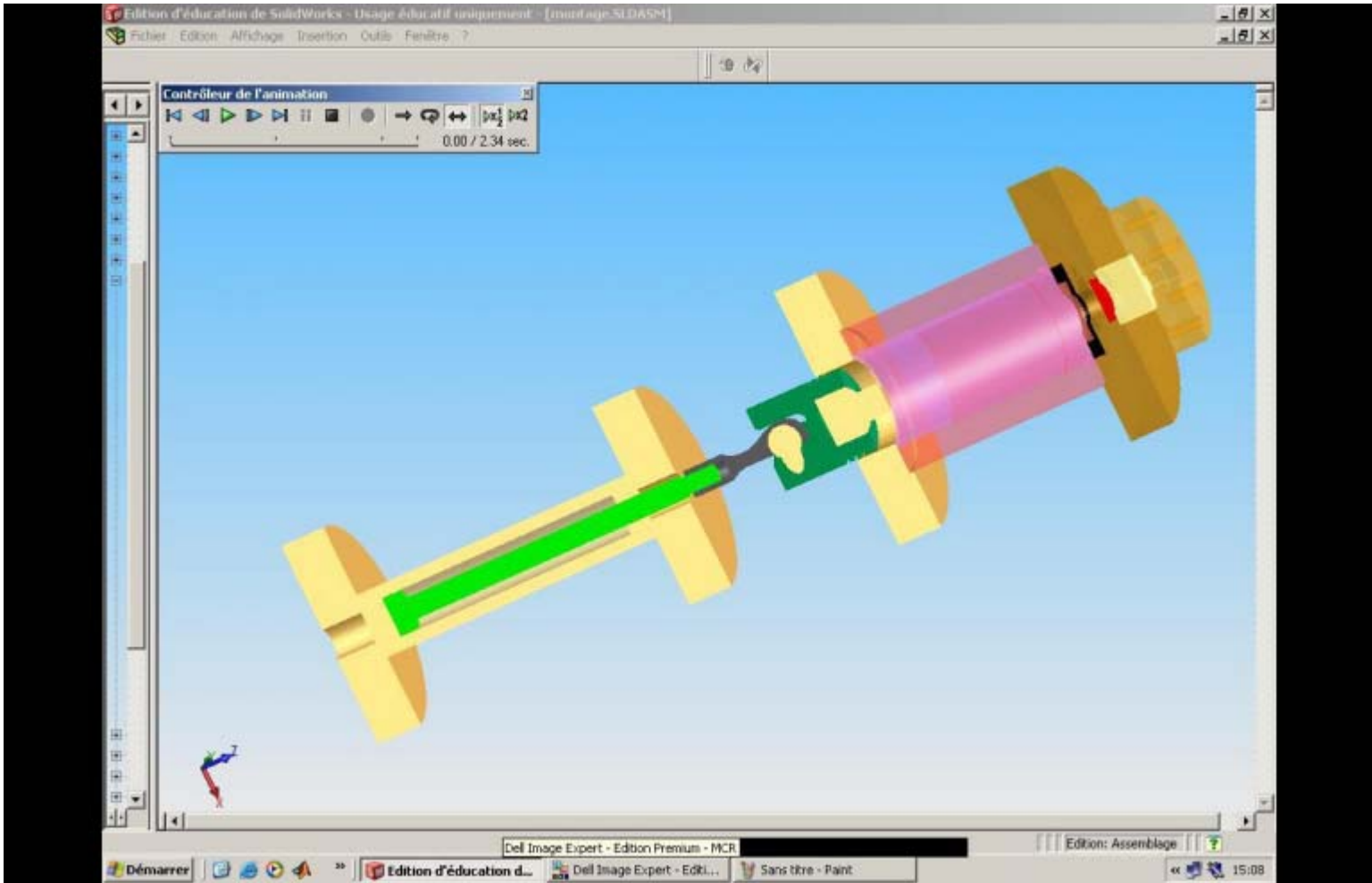
Machine à compression rapide



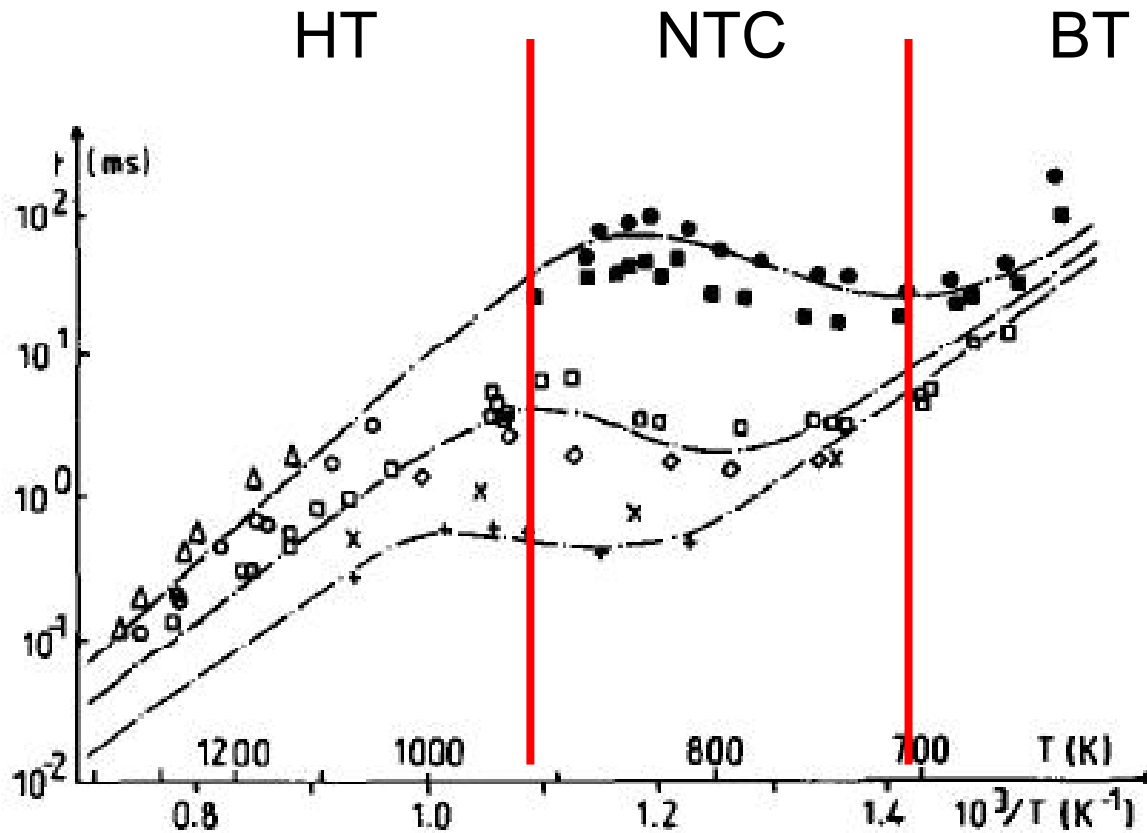
Machine à compression rapide



Machine à compression rapide



Mesure des délais d'auto-inflammation en MCR



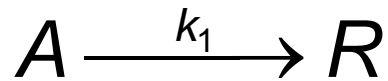
n-heptane

$\phi = 1$

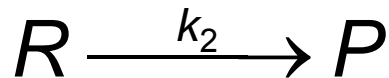
$p = 3 / 13,5 / 40$ bar

Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

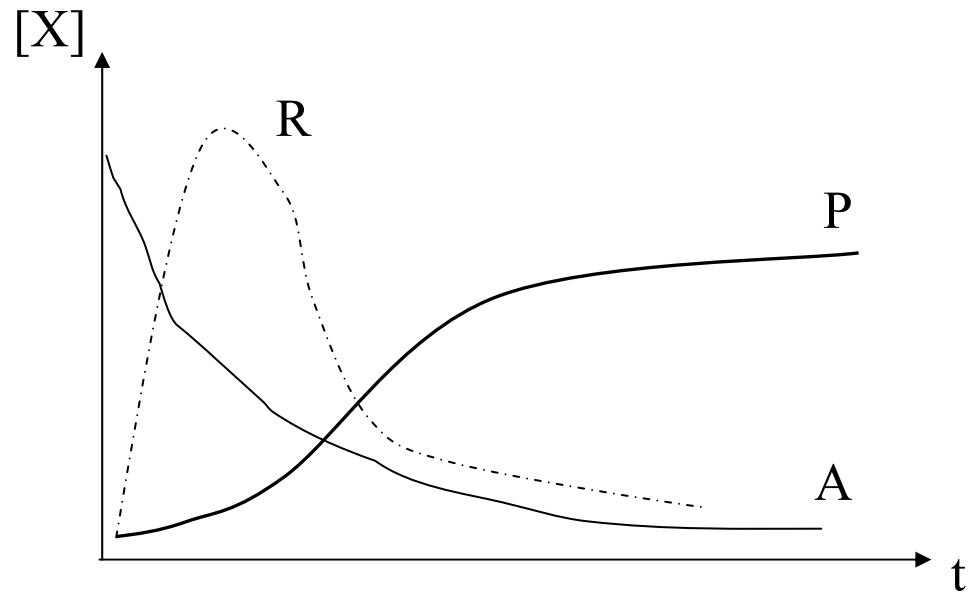
Soit un mécanisme à 2 étapes :



et



Avec A : réactif de départ,
R : composé intermédiaire,
P : produit final.



Vitesse de disparition de A en fonction du temps :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \text{ soit } [A] = [A_0] \exp(-k_1 t)$$

Vitesse de formation de P en fonction du temps :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[R]$$

Evolution de R en fonction du temps :

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1[A] - k_2[R] = k_1[A_0] \exp(-k_1 t) - k_2[R]$$

En intégrant :

Résolution de l'équation sans 2nd membre :

$$\frac{d[R]}{dt} + k_2[R] = 0 \quad \text{d'où : } [R] = K \exp(-k_2 t)$$

Détermination de K à l'aide de la méthode de variation de constante :

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{dK}{dt} \exp(-k_2 t) - Kk_2 \exp(-k_2 t)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = \exp(-k_2 t) \left[\frac{dK}{dt} - Kk_2 \right]$$

$$k_1[A_0] \exp(-k_1 t) - k_2[R] = \exp(-k_2 t) \left[\frac{dK}{dt} - Kk_2 \right]$$

avec $[R] = K \exp(-k_2 t)$

d'où :

$$\frac{dK}{dt} = k_1[A_0]\exp(-k_1t)\exp(+k_2t)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A_0]\exp((k_2 - k_1)t) + cste$$

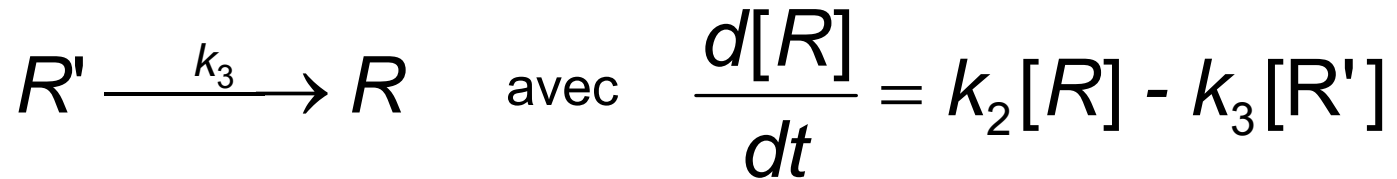
$$[R] = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}[A_0]\exp((k_2 - k_1)t) + cste \right) \exp(-k_2t)$$

$$\text{à } t=0 : [R] = 0 \Rightarrow cste = -\frac{k_1}{k_2 - k_1}[A_0]$$

Evolution de $[R]$ en fonction du temps :

$$[R] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A_0](\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t))$$

On peut développer ainsi de suite en fonction du nombre d'espèces intermédiaires :



⇒ systèmes très complexes d'où l'utilisation de l'AEQS :

« La vitesse de disparition des espèces transitoires est très grande devant leur vitesse d'apparition. »

$$k_2 \gg k_1 \text{ donc } \exp(-k_2 t) \rightarrow 0$$

$$[R] = \frac{k_1}{k_2} [A_0] (\exp(-k_1 t))$$

AEQS

$$k_2 \gg k_1$$

$$[R] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 0$$

Les radicaux ne s'accumulent pas.

Cinétique chimique de la combustion

Nombreuses étapes impliquant des réactions dont les vitesses ne sont pas connues avec précision.

Étapes dont les énergies d'activation sont faibles s'effacent au profit de celles dont les énergies sont grandes.

Combustion des hydrocarbures : réactions radicalaires en chaînes incluant : des décompositions, des réactions radical-molécule, réactions entre radicaux

Exercice :

Les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation des principales réactions à considérer dans la combustion de H_2 avec O_2 sont :

Réaction	A	Ea
(1) $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH^\circ$	$2,5 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(2) $H^\circ + O_2 \rightarrow OH^\circ + O^\circ$	$2,2 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$70,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(3) $O^\circ + H_2 \rightarrow OH^\circ + H^\circ$	$1,7 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$39,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(4) $OH^\circ + H_2 \rightarrow H_2O + H^\circ$	$2,2 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$21,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(5) $H^\circ + O_2 + M \rightarrow HO_2^\circ + M$	$1,8 \cdot 10^9 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	0

Calculer les vitesses des 5 réactions, sachant qu'à 3000 K, sous une pression totale de 1 atm, le mélange initial est stoechiométrique et en considérant que la concentration de chaque espèce transitoire X est $[X] = 1/100$ de la concentration en toutes les espèces.

$$v_1 = [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2] \cdot A_1 \cdot \exp(-E_{a_1} / RT)$$

$$v_1 = (2P / 3RT) \cdot (P / 3RT) \cdot A_1 \cdot \exp(-E_{a_1} / RT) = 13,6 \text{ mol.dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

$$v_2 = [\text{H}] \cdot [\text{O}_2] \cdot A_2 \cdot \exp(-E_{a_2} / RT)$$

$$v_2 = (P / 100RT) \cdot (P / 3RT) \cdot A_2 \cdot \exp(-E_{a_2} / RT) = 724 \text{ mol.dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

$$v_3 = [\text{H}_2] \cdot [\text{O}] \cdot A_3 \cdot \exp(-E_{a_3} / RT)$$

$$v_3 = (2P / 3RT) \cdot (P / 100RT) \cdot A_3 \cdot \exp(-E_{a_3} / RT) = 384 \text{ mol.dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

$$v_4 = 1023 \text{ mol.dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

$$v_5 = 0,4 \text{ mol.dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

Mécanisme de combustion des alcanes

Mécanisme détaillé de combustion du n-décane : 113 espèces, 691 réactions

mécanisme réduit ou squelettique : 82 espèces, 463 réactions (Lepage, 2000).

Mécanisme détaillé du n-décane (les 40 premières réactions)

REACTIONS	A (mol, cm ³ , s)	n	Ea (cal.mol ⁻¹)
1. H+H+M=H ₂ +M	7.31E+17	-1.0	0.0
2. O+O+M=O ₂ +M	1.14E+17	-1.0	0.0
3. O+H+M=OH+M	6.20E+16	-0.6	0.0
4. H ₂ +O ₂ =OH+OH	1.70E+13	0.0	47780.0
5. O+H ₂ =OH+H	3.87E+04	2.7	6260.0
6. H+O ₂ =OH+O	1.90E+14	0.0	16812.0
7. H+O ₂ +M=HO ₂ +M	8.00E+17	-0.8	0.0
8. H+OH+M=H ₂ O+M	8.62E+21	-2.0	0.0
9. H ₂ +OH=H ₂ O+H	2.16E+08	1.5	3430.0
10. H ₂ O+O=OH+OH	1.50E+10	1.1	17260.0
11. HO ₂ +OH=H ₂ O+O ₂	2.89E+13	0.0	-497.0
12. HO ₂ +O=OH+O ₂	1.81E+13	0.0	-400.0
13. H+HO ₂ =H ₂ +O ₂	4.22E+13	0.0	1411.0

14. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	4.95E+13	0.0	143.0
15. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.18E+14	0.0	2730.0
16. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4.08E+02	3.3	1979.0
17. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.78E+12	0.0	326.0
18. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1.70E+12	0.0	3750.0
19. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0.0	3590.0
20. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{HO}_2 + \text{OH}$	2.80E+13	0.0	6400.0
21. $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	1.50E+14	0.0	23650.0
22. $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	4.40E+06	1.5	-740.0
23. $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$	2.83E+13	0.0	-4540.0
24. $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	2.53E+12	0.0	47700.0
25. $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	1.85E+17	-1.0	17000.0
26. $\text{HCO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+14	0.0	0.0
27. $\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	3.00E+13	0.0	0.0
28. $\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$	3.00E+13	0.0	0.0
29. $\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	7.22E+13	0.0	0.0
30. $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	1.18E+09	1.2	-570.0
31. $\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CO} + \text{CH}_4$	1.20E+14	0.0	0.0
32. $\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	3.00E+13	0.0	0.0
33. $\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	4.70E+04	2.7	18235.0
34. $\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1.80E+13	0.0	0.0
35. $\text{HCO} + \text{HCO} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	3.00E+12	0.0	0.0
36. $\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.12E+13	0.0	24641.0
37. $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.55E+07	1.8	2774.0
38. $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	6.92E+08	1.6	8486.0
39. $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	8.58E+03	3.0	7941.0
40. $\text{CH}_4 + \text{CH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	4.30E+12	0.0	10038.0

Classification des différentes variétés de combustion

3 catégories de combustion qui sont contrôlées par :

- la cinétique chimique

Exemple : inflammation, explosion. Taux de réaction lent comparé aux taux de chaleur et diffusion des espèces.

- la diffusion, les procédés physiques de mélange Exemple : combustion d'un spray, d'une goutte, d'une sphère de carbone, d'une bougie. Taux de réaction beaucoup plus rapide que le taux de diffusion.

- la cinétique chimique + les procédés physiques de mélange. Exemple : flammes dans un moteur essence, bec Bunsen \Rightarrow prémélange du combustible et de l'oxydant.

⇒ Comparaison des temps physique et chimique :

• temps physique : ℓ^2 / D

ℓ : longueur caractéristique du système

D : coefficient de diffusion

• temps chimique : temps nécessaire pour consommer la moitié des réactifs ($t_{1/2}$).

Avec 3 produits initiaux A, B, C :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k' [A]^{v_A} [B]^{v_B} [C]^{v_C}$$

avec $v_A + v_B + v_C = n$: ordre global de la réaction

Si la composition initiale et à la stœchiométrie est connue :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

avec k : constante de vitesse spécifique qui dépend de k' , de la composition initiale et de la température.

En intégrant :

$$\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1} = -kt + cste$$

à $t = 0$: $[A] = [A_0]$ d'où : $cste = \frac{[A_0]^{-n+1}}{-n+1}$

$$\Rightarrow [A]^{1-n} - [A_0]^{1-n} = k.(n-1).t$$

Temps chimique (à $t_{1/2}$, $[A]=[A_0]$) :

$$t_{1/2,n} = \left(\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right) \cdot \frac{[A_0]^{1-n}}{k}$$

Pour $n = 1$:

$$[A] = [A_0] \exp(-k.t) \text{ et } t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Si temps chimique \gg temps physique : combustion contrôlée par la cinétique chimique.

Si temps physique \gg temps chimique : combustion contrôlée par la physique ou la diffusion.

Order n	Rate	Integrated form	Half life	Graph
1	$k_1 C_A$	$\ln C_A = \ln C_{A0} - k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	
2	$k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k_2 t$	$\frac{1}{C_{A0}} \cdot \frac{1}{k_2}$	
3	$k_3 C_A^3$	$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{A0}^2} + 2k_3 t$	$\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{C_{A0}^2} \cdot \frac{1}{k_3}$	
4	$k_4 C_A^4$	$\frac{1}{C_A^3} = \frac{1}{C_{A0}^3} + 3k_4 t$	$\frac{7}{3} \cdot \frac{1}{C_{A0}^3} \cdot \frac{1}{k_4}$	
n	$k_n C_A^n$	$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} + (n-1)k_n t$	$\left(\frac{2^{n-1}-1}{n-1}\right) \cdot \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \cdot \frac{1}{k_n}$	

⇒ Calcul du nombre de Damköhler : $Da = \frac{k \cdot \rho \cdot L \cdot \exp(-E_a / RT)}{h_D}$

avec k : constante de vitesse,

ρ : masse volumique,

L : longueur caractéristique,

h_D : coefficient de transfert de masse (proportionnel à $\rho \cdot D$)

Régime contrôlé par la cinétique : $Da \rightarrow 0$

Régime contrôlé par la diffusion : $Da \rightarrow \infty$

Différents processus d'inflammation :

inflammation thermique : chaleur apportée par une source externe de chaleur (étincelle, compression, parois chaudes d'une enceinte...)

inflammation chimique : sous des conditions isothermes, intermédiaires qui accélèrent la réaction jusqu'à l'inflammation.

inflammation spontanée ou auto-inflammation : augmentation de la température d'un mélange combustible gazeux par compression adiabatique ou isentropique.

inflammation forcée : source externe de chaleur (fil chaud, étincelle, particule incandescente, flamme pilote, laser focalisé...). Une flamme est initiée localement près de la source puis se propage.

Moyens d'étude de la combustion

Suivi de l'évolution des espèces par :

- Spectroscopie d'émission (OH, CH, CH₂O...)
 - spontanée
 - LIF (Laser Induced Fluorescence)
- Spectroscopie d'absorption (CO₂, OH, H₂O, HC...)
 - simple passage
 - CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy), FTIR
- Prélèvement pendant la combustion puis analyse par GC ou LC suivi de moyens de détection tels UV, IR, FID, TCD, MS après figeage des réactions.

Moteur monocylindre optique outil indispensable dans la recherche sur la combustion

