

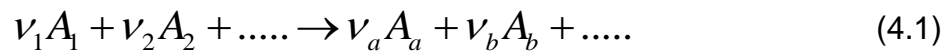
## Chapitre 4. Introduction à la combustion

### 4.1 Réactions chimiques

Une réaction chimique est une transformation d'un système, au cours de laquelle les quantités de matière et la nature des constituants du système varient. Comme pour les systèmes physiques, les réactions chimiques s'accompagnent d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur dont on peut faire le bilan grâce au premier principe. Nous allons, dans ce cas, aborder essentiellement l'étude de l'effet thermique lié aux réactions de combustion et dont l'origine est due à une réorganisation des liaisons entre les atomes contenus dans le système.

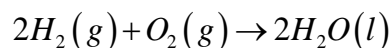
#### 4.1.1 Notion d'équation bilan

La variation de composition d'un système fermé siège d'une réaction chimique est traduit par un schéma réactionnel ou équation bilan :



Cette équation bilan montre que les proportions des réactifs  $A_{\text{chiffre}}$  et des produits  $A_{\text{lettre}}$  mises en jeu ne sont pas quelconques. Les coefficients  $\nu_{\text{chiffre}}$  et  $\nu_{\text{lettre}}$ , nombres positifs par définition, qui précisent ces proportions sont appelés coefficients stœchiométriques.

L'état physique des composés est précisé entre parenthèses à côté de la formule brute.



Le réactif déficitaire est le réactif qui disparaît complètement à la fin de la réaction.

Il existe une écriture plus mathématique de l'équation bilan :

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (4.2)$$

$A_i$  désigne un réactif ou un produit de la réaction et  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique associé, nombre réel algébrique négatif ( $\nu_i = -\nu_{chiffre}$ ) s'il s'agit d'un réactif et positif ( $\nu_i = \nu_{lettre}$ ) s'il s'agit d'un produit.

#### 4.1.2 Notion d'avancement de réaction

Dans un système chimique fermé, siège d'une réaction chimique, les variations des quantités de matière  $n_i$  des constituants actifs  $A_i$  ne sont pas indépendantes car les composés réagissent dans les proportions liées aux coefficients stœchiométriques. Ces variations sont telles que :

$$\frac{n_1 - n_{0,1}}{\nu_1} = \dots = \frac{n_i - n_{0,i}}{\nu_i} = \dots = \frac{n_n - n_{0,n}}{\nu_n} = \xi \quad (4.3)$$

$n_{0,i}$ : quantité de matière initial du constituant  $i$  dans le système chimique ;

$n_i$ : quantité de matière du constituant  $i$  dans le système chimique après réaction à un moment donné.

$\xi$  (ksi) représente l'avancement de la réaction, exprimé en mole, à un moment donné. C'est une variable extensive dont la valeur initiale, donc avant réaction, est nulle. Pour une transformation chimique élémentaire, la relation (5.3) devient :

$$d\xi = (dn_i / \nu_i) \quad (4.4)$$

La définition de  $\xi$  étant liée uniquement à la composition chimique du système étudié, elle permet d'exprimer la quantité de matière  $n_i$  du constituant  $A_i$  dans le système à un instant donné :

$$n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi \quad (4.5)$$

Dans le cas d'une réaction totale, l'avancement de la réaction passe de la valeur initiale nulle à la valeur finale  $\xi_d$ , valeur qui ne dépend que de la quantité initiale  $n_{0,d}$  du réactif déficitaire  $A_d$ . Nous avons alors :

$$n_d = n_{0,d} + \nu_d \xi_d = 0 \text{ mole} \Rightarrow \xi_d = -\left(n_{0,d} / \nu_d\right) \quad (4.6)$$

A un instant "t" de la réaction, le taux de conversion  $\tau_i$  du réactif  $A_i$  est la fraction de ce réactif qui a réagi et que l'on exprime généralement en pourcentage :

$$\tau_i = 100 \left( \frac{n_{0,i} - n_i}{n_{0,i}} \right) = 100 \left( \frac{-\nu_i \xi}{n_{0,i}} \right) \quad (4.7)$$

Le rendement  $r$  par rapport à un produit  $A_i$  est le rapport entre la quantité de matière de  $A_i$  formée et celle que l'on aurait obtenu si la réaction avait été totale.

### **Exercice 5.1** Avancement de réaction

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac :  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

Voici en quantité de matière, l'état initial et un état intermédiaire du système :

	Diazote (N <sub>2</sub> )	Dihydrogène (H <sub>2</sub> )	Ammoniac (NH <sub>3</sub> )
Etat initial	1	4	2
Etat intermédiaire	0,4	2,2	3,2

1. Calculer pour l'état intermédiaire, la valeur de l'avancement de la réaction ainsi que le taux de conversion du dihydrogène et du diazote.
2. Quelle est la valeur maximale de l'avancement de la réaction?

**Solution** On notera que dans l'état initial les constituants ne sont pas dans les proportions stœchiométriques et que c'est le diazote qui est le constituant déficitaire.

1. Pour déterminer la valeur de l'avancement de la réaction  $\xi$ , il suffit de se référer à l'un des composés et de lui appliquer la relation (1.3). Optons, par exemple, pour le dihydrogène, cela donne :

$$\xi = (n_i - n_{0,i})/v_i = (2,2 - 4)/(-3) = 0,6 \text{ mol}$$

D'après la relation (1.7), le taux de conversion par rapport à l'un des réactifs est :

$$\tau_{N_2} = 100 \left( \frac{1 - 0,4}{1} \right) = 60\% \quad \text{et} \quad \tau_{H_2} = 100 \left( \frac{4 - 2,2}{4} \right) = 45\%$$

2. L'avancement maximal se calcule donc par rapport au diazote, ce qui donne d'après la relation (1.6) :

$$\xi_d = -(n_{0,d}/v_d) = -(1/(-1)) = 1 \text{ mol}$$

Ce résultat correspond bien sûr à la disparition complète de diazote.

## 4.2 La combustion

### 4.2.1 Les combustibles

On désigne par combustible toute substance qui dégage de la chaleur lorsqu'elle est brûlée. Les combustibles peuvent être divisés en deux grandes classes : les combustibles fossiles et la biomasse. Dans chacune des classes, les combustibles sont sous-divisés selon la phase dans laquelle ils se présentent, c'est-à-dire les phases solide, liquide et gazeuse.

#### 4.2.1.1 Les combustibles fossiles

Les combustibles fossiles sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Ces combustibles, aussi appelés hydrocarbures, sont constitués de chaînes de molécules comprenant essentiellement des atomes de carbone et d'hydrogène,  $C_nH_m$ , où  $n$  et  $m$  sont des entiers.

### A. Le charbon (phase solide)

Il est constitué de 70 à 95 % de carbone, de 2 à 6 % d'hydrogène, de 2 à 20 % d'oxygène, et d'un petit pourcentage de cendres et de traces d'azote, de soufre et d'humidité. Les molécules de charbon sont les plus grosses parmi les combustibles fossiles. Elles comptent, en général, plus de 18 atomes de carbone. Le pouvoir calorifique du charbon est approximativement de 24000kJ/kg.

### B. Le pétrole (phase liquide)

Les combustibles d'hydrocarbures liquides sont des mélanges d'hydrocarbures dérivés du pétrole brut par des procédés de distillation et de craquage. Les combustibles les plus courants dérivés du pétrole sont l'essence ( $C_8H_{18}$ ) le diesel ( $C_{12}H_{26}$ ) et le kérosène ( $C_{10}H_{22}$  à  $C_{14}H_{30}$ ).

### C. Gaz naturel (phase gazeuse)

Le gaz naturel est principalement composé de méthane,  $CH_4$ . Il comprend aussi de l'éthane,  $C_2H_6$ , du propane,  $C_3H_8$  et du butane,  $C_4H_{10}$ .

## 5.2.1.2 La biomasse

### A. Le bois, le char et les récoltes (phase solide)

Le bois peut être transformé par pyrolyse en char, un combustible plus facile à manipuler et à transporter. Le pouvoir calorifique des meilleures qualités de bois ne dépasse pas 12000kJ/kg, soit la moitié du pouvoir calorifique du charbon.

### B. Les alcools et les huiles (phase liquide)

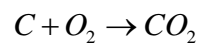
L'intérêt indéniable des combustibles liquides provenant de la biomasse, comme les alcools et les huiles végétale et animale, est qu'ils peuvent alimenter les moteurs à combustion existants. L'éthanol,  $C_2H_5OH$  et le méthanol  $CH_3OH$  sont comparables à l'essence, alors que les huiles végétales (l'huile d'olive, d'arachide, de maïs, tournesol, etc.), les graisses animales sont comparables au carburant diesel.

### C. Les biogaz (phase gazeuse)

Les biogaz sont principalement composés de méthane. Ils sont produits par la digestion anaérobie (absence d'oxygène) de matières organiques comme celles qu'on trouve dans les sites d'enfouissement de déchets domestiques ou agricoles.

#### 4.2.2 La combustion

Est une réaction chimique au de laquelle un combustible est oxydé et de la chaleur est dégagée. Les constituants présents avant la combustion sont le comburant, généralement de l'air, et le combustible.



Le carbone, C (le combustible), et l'oxygène,  $O_2$  (le comburant), sont les réactifs et le gaz carbonique  $CO_2$  est le produit.

La plupart du temps, la combustion se produit dans l'air. En termes de fraction molaires (ou de fractions volumiques), l'air sec est constitué ainsi: 21% d'oxygène, 79 % d'azote. Par conséquent chaque mole d'oxygène qui pénètre dans une chambre de combustion est accompagnée de (0,79/0,21) 3,76 mole d'azote, soit :



Pour pouvoir déclencher la réaction de combustion, la température du combustible doit atteindre la température d'inflammation. Cette température est de 260°C pour l'essence, de 400°C pour le carbone et de 630°C pour le méthane. En outre, les proportions de combustible et de comburant doivent être appropriées à la combustion. Par exemple, le gaz naturel ne peut brûler dans l'air si sa concentration est inférieure à 5% ou supérieure à 15%.

Un paramètre très utilisé dans la combustion est le rapport comburant-combustible ou encore, puisque la combustion se produit le plus souvent dans l'air, "le rapport air-combustible AC". Ce paramètre est défini comme le rapport de la

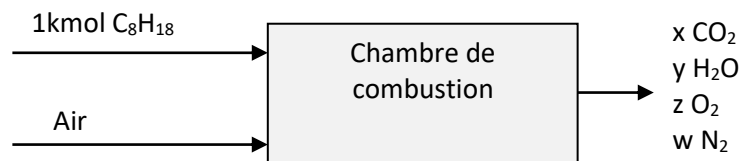
masse d'air à la masse de combustible présentes dans la réaction de combustion, soit :

$$AC = \frac{m_{air}}{m_{comb}} \quad (4.8)$$

L'inverse du rapport air-combustible est le rapport combustible-air CA ( $CA=1/AC$ ).

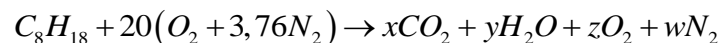
**Exemple 5.2** principe de conservation dans la combustion

Une kilomole d'octane,  $C_8H_{18}$ , est brûlée dans de l'air qui contient 20kmol d'oxygène,  $O_2$  (voir la figure ). Déterminez le nombre de moles de chacun des gaz qui constituent les produits de combustion et le rapport air-combustible AC. Supposez que les produits de combustion sont le gaz carbonique,  $CO_2$ , la vapeur d'eau,  $H_2O$ , l'oxygène,  $O_2$ , et l'azote,  $N_2$ .



**Solution** Il faut déterminer le nombre de moles de chacun des gaz qui constituent les produits de combustion et le rapport air-combustible.

L'équation qui décrit la réaction de combustion est :



On applique le principe de conservation de la masse à chaque élément, nous avons :

$$C : x=8$$

$$H : 2y=18 \Rightarrow y=9$$

$$O : 20 \times 2 = 2x + y + 2z \Rightarrow z = 7,5$$

$$N_2 : 20 \times 3,76 = w \Rightarrow w=75,2$$

En substituant ces résultats dans l'équation chimique, on obtient



Le nombre de moles d'oxygène est de 20. Le nombre de moles d'air est la somme du nombre de moles d'azote ( $20 \times 3,76 = 75,2$ ) et du nombre de moles d'oxygène (20), soit 95,2 mol.

Le rapport air-combustible déterminé à l'aide de la définition est :

$$AC = \frac{m_{air}}{m_{comb}} = \frac{(N \times M)_{air}}{(N \times M)_c + (N \times M)_{H_2}} = \frac{(20 \times 4,76 \text{ kmol})(29 \text{ kg / kmol})}{(8 \text{ kmol})(12 \text{ kg / kmol}) + (9 \text{ kmol})(2 \text{ kg / kmol})}$$

$$= 24,2 \text{ kg d'air / kg de combustible}$$

Ce résultat signifie que 24,2 kg d'air sont utilisés pour brûler 1 kg d'octane.

#### 4.2.3 Évolution de combustion

L'évolution de combustion est complète lorsque tout le carbone dans le combustible est transformé en  $CO_2$  tout l'hydrogène est transformé en  $H_2O$  et tout le soufre (s'il y en a) est transformé en  $SO_2$ . Une combustion est complète lorsque tous les éléments oxydables du combustible ont été complètement oxydés. La combustion est incomplète lorsque les produits de combustion ne sont pas tous saturés en oxygène. Les produits de combustion peuvent alors contenir du combustible imbrûlé ou des corps comme le  $C$ , le  $H_2$ , le  $CO$  ou le  $OH$ .

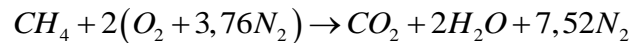
Les principales raisons pour lesquelles la combustion est incomplète sont les suivantes :

- La quantité d'air est insuffisante.
- Le mélange du combustible et du comburant (l'air) n'est pas assez intime.
- Les conditions de la combustion ne sont pas homogènes.
- Des molécules des gaz se dissocient à haute température.

La quantité minimale d'air requise pour fournir l'oxygène nécessaire à la combustion complète de tout élément oxydable présent dans le combustible



s'appelle air théorique ou air stœchiométrique. L'évolution de combustion théorique du méthane dans l'air est :

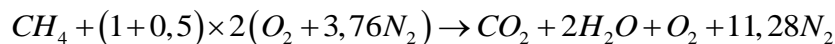


Les produits de la combustion théorique ne contiennent pas de méthane imbrulé ni de corps comme le C, H<sub>2</sub>, le CO, le OH et le O<sub>2</sub>.

En pratique, la combustion complète risque de ne pas se produire à moins que la quantité d'air fournie soit un peu plus grande que la quantité théorique. La quantité d'air réellement fournie est exprimée en pourcentage d'air théorique ou encore en pourcentage d'air en excès.

$$\text{L'air théorique \%} = 100\% + \text{Excès d'air \%}$$

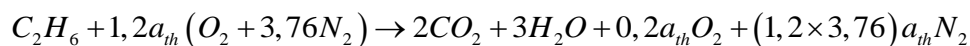
Par exemple, l'équation chimique de la combustion complète du méthane avec 150% d'air théorique (ou 50% d'air en excès) est :



### **Exercice 5.3**

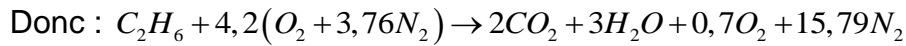
De l'éthane, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, est brûlé avec 20% d'air en excès. La combustion est complète, et la pression est de 100kPa. Déterminez le rapport air-combustible AC.

Solution. Les produits de combustion contiennent du CO<sub>2</sub>, du H<sub>2</sub>O, du N<sub>2</sub> et un excès d'oxygène, O<sub>2</sub>. L'équation de combustion est formulée selon :



Pour déterminer le coefficient  $a_{th}$ , on dresse un bilan du nombre d'atomes d'oxygène selon :

$$O_2 : 1,2a_{th} = 2 + 1,5 + 0,2a_{th} \Rightarrow a_{th} = 3,5$$



Le rapport air-combustible AC est :

$$AC = \frac{m_{air}}{m_{comb}} = \frac{(4,2 \times 4,76 \text{ kmol})(29 \text{ kg / kmol})}{(2 \text{ kmol})(12 \text{ kg / kmol}) + (3 \text{ kmol})(2 \text{ kg / kmol})} = 19,3$$

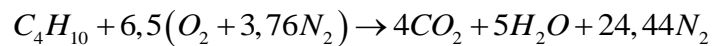
En d'autre terme, 19,3 kg d'air sont fournis pour chaque kilogramme d'éthane brûlé.

#### **Exercice 5.4**

Le butane ( $C_4H_{10}$ ) est brûlé on présence de l'air sec. Le rapport air-combustible est 20.

1. Calculer le taux (en pourcentage) de l'excès d'air.
2. Calculer le pourcentage du dioxyde de carbone dans les produits.

**Solution** La relation chimique de combustion du butane est :



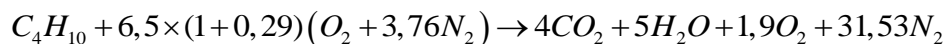
$$AC_{th} = \frac{m_{air}}{m_{comb}} = \frac{6,5 \times 4,76 \times 28,97}{1 \times (12 \times 4 + 1 \times 10)} = 15,45$$

Nous avons le rapport AC actuel (réel) égale 20, donc :

$$\text{Excès d'air}\% = \frac{AC_{reel}}{AC_{th}} - 1 = \frac{20}{15,45} - 1 = 0,2945$$

$$\text{Air théorique}\% = 100\% + \text{Excès d'air}\% = 129,45\%$$

La réaction de combustion du butane avec 129,28% d'air est



Le pourcentage de  $CO_2$  dans les produits =  $\frac{\text{nombre de moles de } CO_2}{\text{nombre totale des moles des produits}}$

$$\%CO_2 = \frac{4}{4 + 5 + 1,9 + 31,6} = 0,0941 = 9,41\%$$