

Université LARBI BEN M'HIDI (ULBM)

Faculté des Sciences et Sciences Appliquées (FSSA)

Département de Génie Mécanique (DGM)

Option : Master Turbomachine

Année/Semestre : Première année / Premier semestre

Cours de Combustion fondamentale

Dr MAMERI Abdelbaki

Table des matières

Chapitre 1

Rappels de la thermodynamique

1.1 Propriétés extensives et intensives

1.2 Equation d'état des gaz parfaits

1.3 Equations calorifiques d'état

1.4 Mélange des gaz parfaits

1.5 Chaleurs latentes de vaporisation

1.6 Première loi de la thermodynamique pour un système à masse constante

1.7 Première loi pour un volume de contrôle constant

1.8 Chimie des combustibles

Chapitre 2

Mélanges de réactifs et produits de combustion

2.1 Stœchiométrie

2.1 Rapport stœchiométrique, richesse et excédant d'air

2.2 Enthalpie et enthalpie de formation absolue (standard)

2.3 Enthalpie de combustion (chaleur de réaction)

2.4 Pouvoirs calorifiques

Chapitre 3

Température adiabatique de la flamme

3.1 Température adiabatique de la flamme à pression constante

3.2 Température adiabatique de la flamme à volume constant

Chapitre 4

Equilibre chimique

4.1 Deuxième loi de la thermodynamique

4.2 Fonction de Gibbs ou énergie libre

Chapitre 1

Chapitre 1

Combustion et thermochimie

I Rappels de la thermodynamique

1.1 Propriétés extensives et intensives

La valeur numérique d'une propriété extensive dépend de la quantité, masse ou nombre de moles, d'une substance considérée. Les propriétés extensives sont notées par des majuscules ; par exemple, V [m^3] pour le volume, U [J] pour l'énergie interne, H [J](= $U+PV$) pour l'enthalpie, etc.

D'autre part une propriété intensive (spécifique) est exprimée par unité de masse ou de moles, sa valeur numérique est indépendante de la quantité ou de la substance. Les propriétés intensives sont notées par des minuscules ; par exemple, u [J/kg] pour l'énergie spécifique interne, h [J/kg](= $u+Pv$) pour l'enthalpie spécifique, etc.

Il faut noter que la température et la pression sont des variables intensives, elles sont notées par T et P . Les variables intensives pondérées par des moles sont notées par des barres, par exemple \bar{u} et \bar{h} (J/mole).

Les propriétés extensives sont obtenues par multiplication de celles intensives correspondantes, par unité de masse ou de moles, par la quantité de la masse ou de moles ; c.à.d. :

$$\begin{aligned} V &= mv = N\bar{v} \\ U &= mu = N\bar{u} \\ H &= mh = N\bar{h}, \text{ etc} \end{aligned} \tag{1.1}$$

1.2 Equation d'état des gaz parfaits

Une équation d'état donne une relation entre la pression P , la température T et le volume V (ou volume spécifique v) pour une substance. Pour un gaz parfait, dans lequel les forces intermoléculaires et le volume des molécules sont négligeable, l'équation d'état s'écrit :

$$PV = NR_u T \quad (1.2)$$

$$PV = mRT \quad Pv =$$

$$RT \quad P =$$

$$\rho RT$$

La constante spécifique du gaz R est reliée à la constante universelle des gaz R_u (=8315 [J/(kmolK)]) et à la masse moléculaire du gaz M par :

$$R_u = MR \quad (1.3)$$

La masse $m = NM$ et la masse volumique, densité, $\rho = 1/v$.

1.3 Equations calorifiques d'état

Les expressions qui relient l'énergie interne (ou enthalpie) à la pression et la température sont dites équations calorifiques d'état, c.à.d. :

$$u = u(T, v) \quad (1.4)$$

$$h = h(T, P) \quad (1.5)$$

Pour une variation différentielle dans u ou h , on écrit :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (1.6)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.7)$$

On introduit les capacités calorifiques à volume et pression constantes :

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (1.8)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (1.9)$$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température cela se traduit par :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = C_v dT \quad (1.10)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT \quad (1.11)$$

Si en plus la température est constante $T = cste$ alors $dT=0$ ce qui donne $du=0$ et $dh=0$ c.a.d u et h sont constantes.

On peut calculer l'enthalpie et l'énergie interne pour un gaz parfait si on définit un état de référence 'ref', on intègre les relations (6), on obtient :

$$\int_{u_{ref}}^u du = \int_{T_{ref}}^T C_v dt \rightarrow u(T) - u_{ref} = \int_{T_{ref}}^T C_v dt \quad (1.12)$$

$$\int_{h_{ref}}^h dh = \int_{T_{ref}}^T C_p dt \rightarrow h(T) - h_{ref} = \int_{T_{ref}}^T C_p dt \quad (1.13)$$

Pour les gaz parfaits et réels les capacités calorifiques, chaleurs spécifiques, C_p et C_v sont fonction de la température. C'est une conséquence de l'énergie interne d'un gaz qui est générée par le mouvement de translation, de rotation et vibration de ces molécules. Selon la théorie quantique, le stockage en vibration et translation devient actif lorsque la température augmente.

La figure 1 montre schématiquement ces modes de stockage d'énergie pour une espèce monoatomique où l'énergie interne est constituée par l'énergie cinétique de translation. Par contre, pour une molécule diatomique on a les trois modes, translation, vibration et rotation.

Ces modèles très simples nous permettent de conclure que les chaleurs spécifiques des molécules triatomiques sont plus importantes à celles des molécules diatomiques et qui sont à leurs tours plus grandes que celles des monoatomiques.

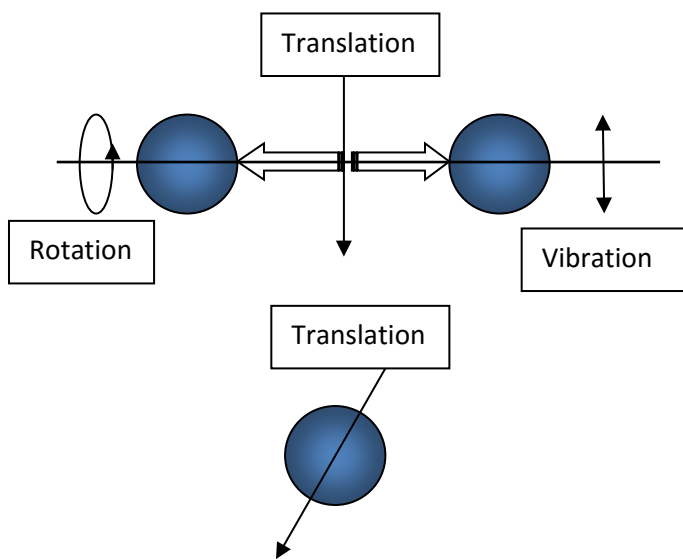


Figure 1 Mouvements de molécules Mono et Di atomiques

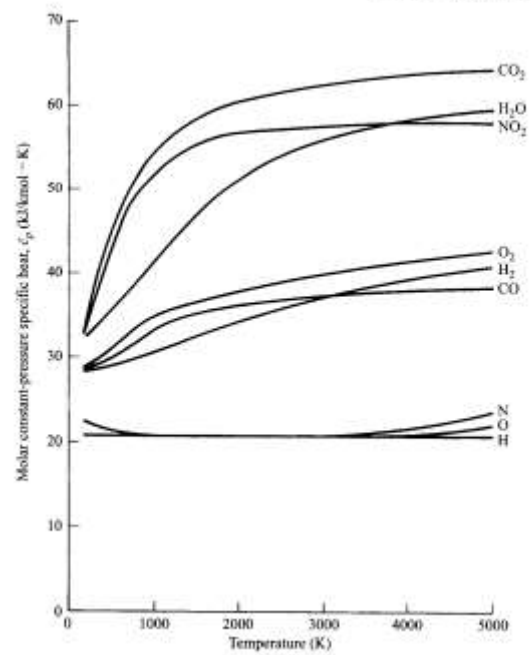


Figure 2 Chaleurs spécifiques de espèces

1.4 Mélange des gaz parfaits

Soit un mélange composé de n gaz (espèces), on utilise deux concepts pour caractériser sa composition: **fractions molaires** et **fractions massiques**. Si on a N_1 moles de l'espèce « 1 », N_2 moles de l'espèce « 2 »,etc. La fraction molaire de l'espèce « i » dans le mélange est définie par :

$$x_i = \frac{N_i}{N_1+N_2+\dots+N_n} = \frac{N_i}{N_{total}} \quad (1.14)$$

Similairement, la fraction massique de l'espèce « i » est définie par :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_1+m_2+\dots+m_n} = \frac{m_i}{m_{total}} \quad (1.15)$$

On peut vérifier facilement que :

$$\sum_{i=1}^n x_i = \frac{N_1}{N_1+N_2+\dots+N_n} + \frac{N_2}{N_1+N_2+\dots+N_n} + \dots + \frac{N_n}{N_1+N_2+\dots+N_n} = 1$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i = \frac{m_1}{m_1+m_2+\dots+m_n} + \frac{m_2}{m_1+m_2+\dots+m_n} + \dots + \frac{m_n}{m_1+m_2+\dots+m_n} = 1$$

On peut calculer la masse molaire du mélange gazeux en fonction des fractions molaires par :

$$M_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (1.16)$$

Cela donne une relation entre les fractions molaires et massiques :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{total}} = \frac{M_i N_i}{\sum_{j=1}^n M_j N_j} = \frac{M_i \frac{N_i}{N}}{\sum_{j=1}^n M_j \frac{N_j}{N}} = \frac{M_i x_i}{\sum_{j=1}^n M_j x_j} = x_i \frac{M_i}{M_{mél}} \quad (1.17)$$

Ou bien :

$$x_i = Y_i \frac{M_{mél}}{M_i} \quad (1.18)$$

Calculons la masse molaire du mélange en fonction des fractions massiques, on a :

$$M_{mél} = \left[\sum_{i=1}^n Y_i \frac{1}{M_i} \right]^{-1} \quad (1.19)$$

Les fractions molaires des espèces sont aussi utilisées pour calculer les pressions partielles des espèces correspondantes. La pression partielle, de l'espèce « i », P_i est la pression qui règne si l'espèce « i » est isolée à la même température dans le même volume du mélange. Pour les gaz parfaits, la pression du mélange est la somme des pressions partielles.

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \quad (1.20)$$

La pression partielle est reliée à celle du mélange par :

$$P_i = x_i P \quad (1.21)$$

Pour les mélanges des gaz parfaits, les propriétés spécifiques du mélange sont calculées par la pondération en fractions massiques où molaires des propriétés spécifiques individuelles. Par exemple, les enthalpies du mélange sont calculées par :

$$h_{mél} = \sum_{i=1}^n Y_i h_i \quad (1.22)$$

$$\bar{h}_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{h}_i \quad (1.23)$$

Il faut noter que l'enthalpie et l'énergie interne pour un gaz parfait ne dépendent pas de la pression. L'entropie du mélange est aussi calculée par la même façon,

$$S_{mél}(T, P) = \sum_{i=1}^n Y_i S_i(T, P_i) \quad (1.24)$$

$$\bar{S}_{mél}(T, P) = \sum_{i=1}^n x_i \bar{S}_i(T, P_i) \quad (1.25)$$

Dans ce cas les entropies des espèces (S_i et \bar{S}_i) dépendent des pressions partielles des espèces. Les entropies peuvent être évaluées pour l'état standard ($P_{ref}=P_0=1\text{atm}$), puisque le mélange des gaz a une seule température T , toutes les espèces ont cette température. L'entropie s'écrit donc :

$$\Delta S_i = C_p \ln\left(\frac{T}{T}\right) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \Rightarrow S_i(T, P_i) = S_i(T, P_{ref}) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \quad (1.26)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \bar{C}_p \ln\left(\frac{T}{T}\right) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \Rightarrow \bar{S}_i(T, P_i) = \bar{S}_i(T, P_{ref}) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \quad (1.27)$$

Les entropies standard des différentes espèces sont données sous forme de tableaux ou de polynômes.

1.5 Chaleurs latentes de vaporisation

Dans plusieurs procédés de combustions, le changement de phase liquide-vapeur est important. On définit la chaleur latente de vaporisation h_{fg} , par la chaleur nécessaire pour vaporiser complètement une unité de masse de liquide à pression constante et à une température donnée.

$$h_{fg}(T, P) = h_{vapeur}(T, P) - h_{liquide}(T, P) \quad (1.28)$$

Où T et P sont la température et la pression correspondante de saturation. La chaleur latente de vaporisation est aussi connue par enthalpie de vaporisation. Les chaleurs latentes de vaporisation pour différents combustibles à leurs points d'ébullition, à une pression de 1 atm, sont données sous formes de tableaux.

Exemples

1. Soit un mélange gazeux dans une enceinte où la pression est 3 atm, la température 1500K et la composition est donnée par la table.

N°	Espèce	Nombre de moles
1	CO	0.095
2	CO_2	6
3	H_2O	7
4	N_2	34
5	NO	0.005

1. Calculer la masse molaire du mélange,
2. Calculer les fractions molaires des espèces,
3. Calculer les fractions massiques des espèces,
4. Calculer la pression partielle de chaque espèce,
5. Calculer l'enthalpie du mélange.

Solution

1. La masse molaire du mélange est donnée par :

$$M_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i M_i = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N_{tot}} M_i = \frac{1}{N_{tot}} \sum_{i=1}^n N_i M_i$$

$$= \frac{1}{47.1} (0.095 * 28 + 6 * 44 + 7 * 18 + 34 * 28 + 0.005 * 30) = 28.55 \text{ Kg/Kmole}$$

2. Les fractions molaires des espèces sont données par :

$$x_i = \frac{N_i}{N_1+N_2+\dots+N_n} = \frac{N_i}{N_{total}} \rightarrow x_{CO} = \frac{0.095}{47.1} = 2.017 \cdot 10^{-3}, \quad x_{CO_2} = \frac{6}{47.1} = 1.274 \cdot 10^{-1}$$

$$x_{H_2O} = \frac{7}{47.1} = 1.486 \cdot 10^{-1}, \quad x_{N_2} = \frac{34}{47.1} = 7.219 \cdot 10^{-1}, \quad x_{NO} = \frac{0.005}{47.1} = 1.062 \cdot 10^{-4}$$

3. Les fractions massiques des espèces sont données par :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{total}} = x_i \frac{M_i}{M_{mél}} \rightarrow Y_{CO} = 2.017 \cdot 10^{-3} \frac{28}{28.55} = 9.974 \cdot 10^{-4},$$

$$Y_{CO_2} = 1.274 \cdot 10^{-1} \frac{44}{28.55} = 1.963 \cdot 10^{-1}, \quad Y_{H_2O} = 1.486 \cdot 10^{-1} \frac{18}{28.55} = 9.369 \cdot 10^{-2}$$

$$Y_{N_2} = 7.219 \cdot 10^{-1} \frac{28}{28.55} = 7.080 \cdot 10^{-1}, \quad Y_{NO} = 1.062 \cdot 10^{-4} \frac{30}{28.55} = 1.116 \cdot 10^{-4}$$

4. Pour les pressions partielles peuvent être calculées par :

$$P_i = x_i P \rightarrow P_{CO} = 2.017 \cdot 10^{-3} * 3 = 6.051 \cdot 10^{-3} \text{ atm}, \quad P_{CO_2} = 3.822 \cdot 10^{-1} \text{ atm},$$

$$P_{H_2O} = 4.458 \cdot 10^{-1} \text{ atm}, \quad P_{N_2} = 2.166 \text{ atm}, \quad P_{NO} = 3.186 \cdot 10^{-4} \text{ atm}.$$

L'enthalpie du mélange est :

$\bar{h}_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{h}_i = \sum_{i=1}^n x_i (\bar{h}_{fi}^0 + \Delta \bar{h}_{si})$ avec \bar{h}_{fi}^0 l'enthalpie de formation de l'espèce i et $\Delta \bar{h}_{si}$ l'enthalpie sensible de la même espèce. Ces quantités sont données par les tables .

N°	Espèce	Nombre de moles	\bar{h}_{fi}^0 (kj/kmol)	$\Delta \bar{h}_{si}(1500K)$ (kj/kmol)
1	CO	0.095	-110 541	38 847
2	CO ₂	6	-393 546	61 681
3	H ₂ O	7	-241 845	48 181
4	N ₂	34	0	38 404
5	NO	0.005	90 297	39 732

$$\bar{h}_{mél} = 2.017 \cdot 10^{-3}(-110 541 + 38 847) + 1.274 \cdot 10^{-1}(-393 546 + 61 681)$$

$$+ 1.486 \cdot 10^{-1}(-241 845 + 48 181) + 7.219 \cdot 10^{-1}(0 + 38 404)$$

$$+ 1.062 \cdot 10^{-4}(90 297 + 39 732) = 28411.31 \text{ Kj/Kmole}$$

1.6 Première loi de la thermodynamique pour un système à masse constante

La première loi traduit la conservation d'énergie pour un système à masse constante entre deux état « 1 » et « 2 » par :

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta E_{12} \quad (1.29)$$

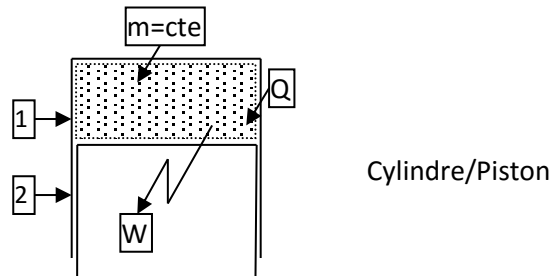
Q_{12} Chaleur ajoutée au système pour aller de l'état «1» à «2».	$- W_{12}$ Travail exercé par le système sur les limites en allant de l'état « 1 » à « 2 ».	$= \Delta E_{12}$ Variation de l'énergie totale en allant de l'état «1» à «2».
--	--	---

Q_{12} et W_{12} sont des fonctions qui dépendent du chemin suivi et sont ajoutées aux limites ; $\Delta E_{12} = E_2 - E_1$ est la variation de l'énergie totale du système, qui est la somme de l'énergie interne, cinétique et potentielle, c.à.d. :

$$E = m \left(u + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \quad (1.30)$$

L'équation (20) peut être écrite pour des quantités intensives ou spécifiques, cela donne :

$$q_{12} - w_{12} = \Delta e_{12} = e_2 - e_1 \quad (1.31)$$



Si l'évolution du système est instationnaire, l'équation de la conservation d'énergie s'écrit :

$$\dot{Q} - \dot{W} = \frac{dE}{dt} \quad (1.32)$$

\dot{Q} Taux instantané de chaleur transférée au système	$- \dot{W}$ Taux instantané de travail réalisé par le système où puissance	$= \frac{dE}{dt}$ Taux de variation instantanée de l'énergie totale du système
---	---	---

Reprenons l'équation (22), si on suppose qu'il n'y a pas de travail externe et d'échange de chaleur en phase de combustion (par exemple le cas des MCI où la combustion se produit dans un laps de temps très court par rapport au mouvement du piston et au temps caractéristique de l'échange de chaleur, aussi le volume de la chambre peut être considéré constant durant cette phase) , dans ce cas l'équation se simplifie à :

$$\Delta e_{12} = e_2 - e_1 = 0 \quad (1.33)$$

Ou bien :

$$\left(u + \frac{1}{2}v^2 + gz\right)_2 - \left(u + \frac{1}{2}v^2 + gz\right)_1 = 0 \quad (1.34)$$

Généralement les vitesses à l'entrée et à la sortie de la chambre de combustion sont comparables ou même négligeable. Aussi les dimensions de la chambre ne sont pas importante ce qui permet d'éliminer l'effet de la pesanteur. On écrit donc :

$$u_2 - u_1 = 0 \quad (1.35)$$

Sachant que $u = h - Pv$, cette équation s'écrit :

$$(h - Pv)_2 - (h - Pv)_1 = 0 \quad (1.36)$$

En réarrangeant les termes l'équation s'écrit :

$$h_2 - h_1 = v(P_2 - P_1) \quad (1.37)$$

En termes de grandeurs extensives, cette équation s'écrit :

$$H_2 - H_1 = V(P_2 - P_1) \quad (1.38)$$

1.7 Première loi pour un volume de contrôle fixe :

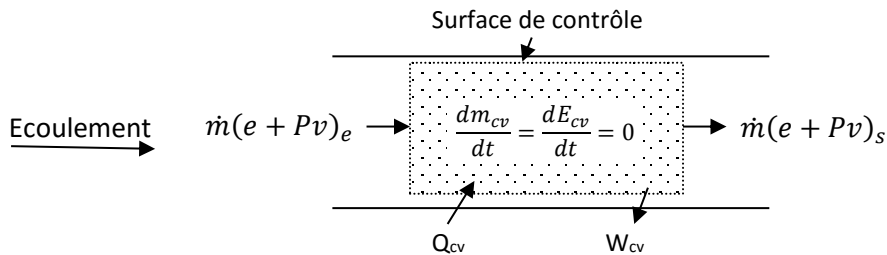
Prenons le cas d'un volume de contrôle où le fluide peut traverser les limites de l'entrée « e » vers la sortie « s », le travail des forces de pression sur les frontières est :

$$\dot{W}_p = -\dot{m}Pv$$

La première loi s'écrit donc :

$$\dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} = \dot{m}[(e + Pv)_s - (e + Pv)_e] \quad (1.39)$$

Taux d'énergie transférée au volume de contrôle à travers la surface des limites	Taux de travail réalisé par le système en excluant le travail du fluide et incluant celui des aubes	Taux net d'énergie (me) et de travail associé à la pression du fluide (mPv) à travers le volume de contrôle.
--	---	--



Dans l'écriture de l'équation (24) on suppose que :

- 1- Le volume de contrôle est fixe par rapport au système de coordonnées. Cela élimine toute interaction du travail associé aux déplacements des limites et aussi la nécessité de considérer les variations dans l'énergie cinétique et potentielle du volume de contrôle lui-même.
- 2- Les propriétés du fluide sont partout indépendantes du temps.
- 3- Les propriétés du fluide sont uniformes à l'entrée et à la sortie du volume de contrôle, cela permet de prendre des valeurs constantes au lieu de faire des intégrales de surface.
- 4- On suppose qu'il y'a une seule entrée et une seule sortie pour simplifier la forme finale du résultat tout en gardant la possibilité de faire une extrapolation vers plusieurs entrées et sorties.

L'énergie spécifique totale du fluide « e » est composée de l'énergie interne, cinétique et potentielle c.a.d :

$$e = u + \frac{1}{2}v^2 + gz \quad (1.40)$$

Le terme de pression dans l'équation (24) peut être combiné avec l'énergie spécifique interne de (25) pour donner l'enthalpie :

$$h = u + Pv = u + \frac{P}{\rho} \quad (1.41)$$

La combinaison de (24) et (26) et après réarrangement, on aura :

$$\dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} = \dot{m} \left[(h_s - h_e) + \frac{1}{2}(v_s^2 - v_e^2) + g(z_s - z_e) \right] \quad (1.42)$$

Pour un kg de fluide on aura :

$$q_{cv} - w_{cv} = (h_s - h_e) + \frac{1}{2}(v_s^2 - v_e^2) + g(z_s - z_e) \quad (1.43)$$

Dans le cas des chambres de combustion des turbomachines, on néglige le travail externe et les pertes de chaleur, aussi les vitesses à l'entrée et la sortie sont comparables et la chambre est horizontale. L'équation 28 se simplifie à :

$$h_s - h_e = 0 \quad (1.44)$$

Ou bien en termes de quantités extensives :

$$H_s - H_e = 0 \quad (1.45)$$

1.8 Notions sur la chimie des combustibles

Les différentes familles des hydrocarbures sont distinguées par :

- Les liaisons entre les atomes de carbone carbone-carbone, (C-C) en simple liaison dites alcanes ou (C=C) en double dites alcènes ou (C≡C) en triple liaisons dites aussi alcynes.
- Aussi au fait que les molécules sont arrangées en chaînes ouvertes (toutes les limites des chaînes sont disconnectées) ou fermées aussi dites anneaux ou cycliques.

Les alcanes, alcènes et alkyles sont des structures de chaînes ouvertes, tandis que les cyclanes et les aromatiques ont des structures annulaires.

Pour les familles des chaînes ouvertes, la nomenclature suivante est utilisée pour démontrer le nombre d'atomes de carbone contenu dans un membre d'une famille particulière.

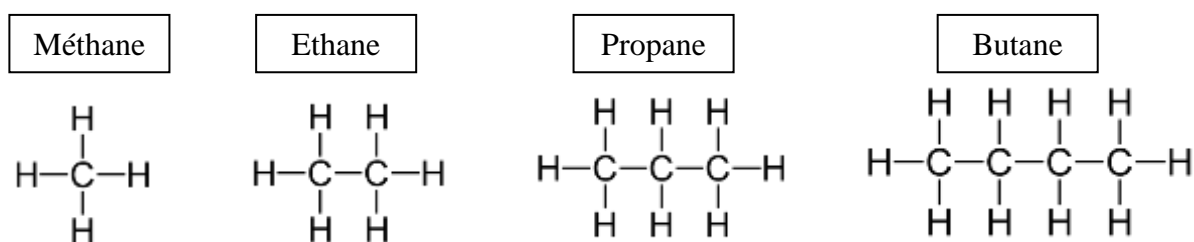
Nb atomes	Dénomination	Nb atomes	Dénomination	Nb atomes	Dénomination
1	Méth	7	Pent	9	Non
2	Eth	6	Hex	10	Dec
3	Prop	7	Hep	11	Undec
4	But	8	Oct	12	Dodec

Nom de la famille	Formule moléculaire	Liaison carbone-carbone
Alcanes	C_nH_{2n+2}	Liaison simple
Alcènes	C_nH_{2n}	Une seule double
Alcynes	C_nH_{2n-2}	Une seule triple

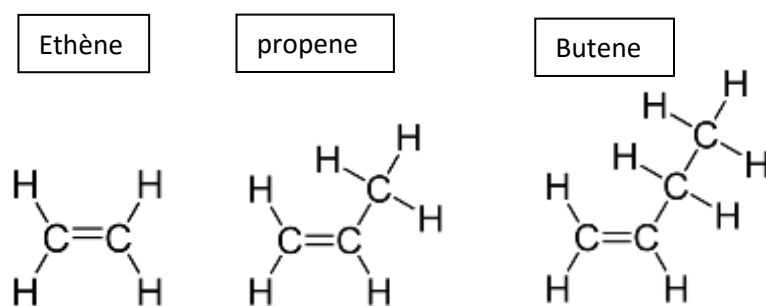
	C1	C2	C3	C4
Alcanes	Méthane	Ethane	Propane	Butane
Alcènes		Ethène Ethylène	Propène Propylène	Butène Butylène
Alcynes		Ethyne Acetylene	Propyne Methyl acetylene	Butyne Ethyl acetylene

Ci-dessous quelques exemples d'hydrocarbures :

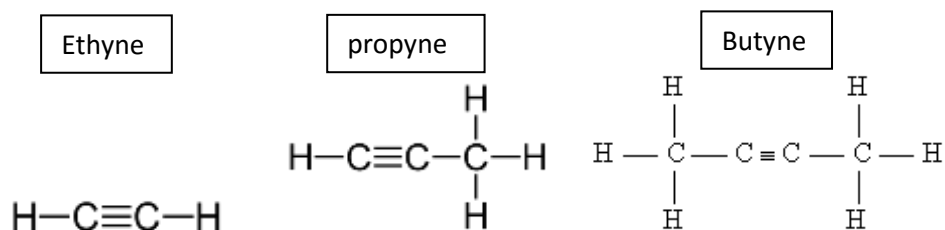
Alcanes



Alcènes



Alcyne

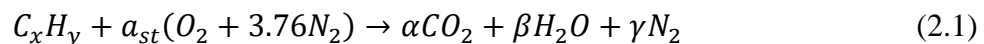


Chapitre 2

Mélanges de réactifs et produits de combustion

2.1 Stœchiométrie

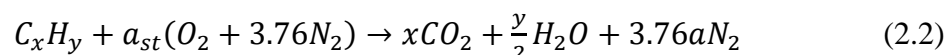
La quantité stœchiométrique d'un oxydant (l'air par exemple) est la quantité nécessaire pour brûler complètement une quantité de combustible. Si on alimente par une quantité supérieure d'oxydant, le mélange est dit pauvre. Si par contre on alimente par une quantité inférieure, le mélange est dit riche. L'oxydant (où l'air) stœchiométrique est déterminé par l'écriture d'un simple bilan atomique, en supposant que le combustible réagit pour donner les produits. Pour un hydrocarbure C_xH_y , la relation stœchiométrique peut être exprimée par :



Pour déterminer les coefficients stœchiométriques α , β et γ , on fait un bilan atomique pour chaque atome à savoir C, H, N, O. Commençons par le carbone, à gauche de la réaction on a x atomes, à droite α donc $x = \alpha$. En procédant de la même façon on trouve :

- Bilan sur H: $y = 2\beta$ donc $\beta = y/2$
- Bilan sur O: $2a_{st} = 2\alpha + \beta = 2x + y/2$ donc $a_{st} = x + y/4$
- Bilan sur N : $3.76a_{st} = \gamma$

On trouve la réaction équilibrée de l'hydrocarbure général avec l'air :



Avec
$$a_{st} = x + \frac{y}{4} \quad (2.3)$$

On a supposé que l'air est composé de 21% de O_2 et 79% de N_2 en volume, c.à.d. pour chaque mole de O_2 , il y'a 3.76 moles N_2 .

2.1 Rapport stœchiométrique, richesse et excédant d'air

Le rapport stœchiométrique est défini par le rapport de la masse ou débit d'air à celui du fuel, on écrit :

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{st} = \left(\frac{\dot{m}_{air}}{\dot{m}_{fuel}}\right)_{st} \quad (2.4)$$

La masse d'air peut être déduite de la réaction (29)

$$\dot{m}_{air} = N_{air}M_{air} = 4.76a_{st}M_{air} \quad (2.5)$$

Celle du fuel, puisqu'on a une seule mole :

$$\dot{m}_{fuel} = N_{fuel}M_{fuel} = 1 * M_{fuel} \quad (2.6)$$

En remplaçant a_{st} par $x + \frac{y}{4}$ on obtient :

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{st} = 4.76\left(x + \frac{y}{4}\right)\frac{M_{Wair}}{M_{Wfuel}} \quad (2.7)$$

Le tableau suivant donne les valeurs de ce rapport pour quelques réactions :

$CH_4 + air$	17.11
$H_2 + O_2$	8.00
$C_{(s)} + air$	11.4

Il faut noter que dans la deuxième réaction l'oxydant est l'oxygène pur, sa masse molaire est différente de celle de l'air.

La richesse ϕ est un facteur très important dans l'étude de la performance des systèmes. Elle est définie par le rapport des rapports stœchiométriques à l'état stœchiométrique et réel. Ce paramètre indique si le mélange est riche en combustible ou pauvre :

$$\phi = \frac{\left(\frac{A}{F}\right)_{st}}{\left(\frac{A}{F}\right)} = \frac{\left(\frac{F}{A}\right)}{\left(\frac{F}{A}\right)_{st}} \quad (2.8)$$

$$\text{Pour } \begin{cases} \phi > 1 \rightarrow \text{mélange riche} \\ \phi < 1 \rightarrow \text{mélange pauvre} \\ \phi = 1 \rightarrow \text{mélange stoechiométrique} \end{cases}$$

L'excédent d'air λ est l'inverse de la richesse, il est défini par : $\lambda = \frac{1}{\phi}$ (2.9)

Deux autres paramètres sont utilisés pour définir la stœchiométrie relative et l'air stœchiométrique, le pourcentage d'air stœchiométrique et le pourcentage d'excès d'air :

$$\% \text{ air st} = \frac{100\%}{\phi} \quad (2.10)$$

$$\% \text{ excès d'air} = \frac{(1-\phi)}{\phi} 100\% \quad (2.11)$$

2.2 Enthalpie et enthalpie de formation absolue (standard)

Dans les systèmes réactifs, le concept des enthalpies standard où absolues est extrêmement important. Pour chaque espèce, on définit une enthalpie standard où absolue qui est la somme de l'enthalpie de formation, h_f liée à la nature de l'espèce, et l'enthalpie sensible, Δh_s associée à la variation de la température. On écrit pour l'enthalpie molaire absolue de l'espèce « i »:

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{ref}) + \Delta \bar{h}_{s,i}(T_{ref}) \quad (2.12)$$

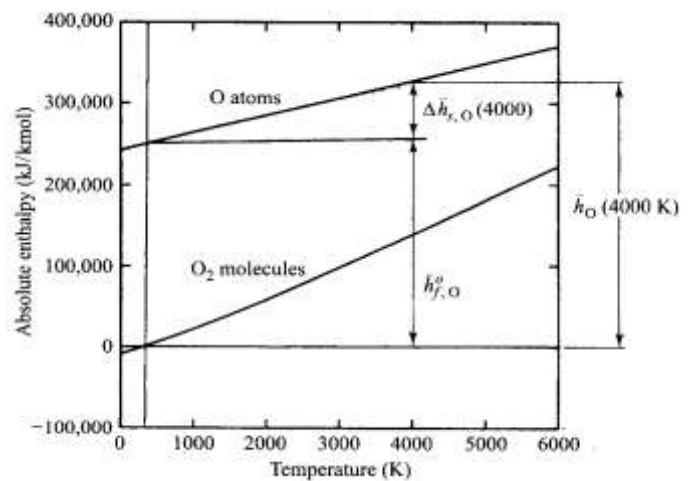
Pour utiliser cette relation en pratique, il est nécessaire de définir un état standard où de référence indiqué par « ref ». On utilise une température, $T_{ref}=25^\circ\text{C}$ (298.15K), et une pression, $P_{ref}=P^0=1 \text{ atm}$ (101325 Pa). En plus, on adopte la convention d'enthalpie de formation nulle pour les éléments existant dans leurs états naturels à l'état de référence de T et P.

Par exemple, à 25°C et 1 atm , l'oxygène existe sous forme de molécule diatomique, alors $(\bar{h}_{f,O_2}^0)_{298} = 0$.

Pour former des atomes d'oxygène monoatomique à l'état standard, il faut rompre une liaison chimique très forte. L'énergie de dissociation de la liaison d'O₂ à 298 K est 498390 KJ/kmole de O₂. Cette rupture donne deux atomes O. Alors, l'enthalpie de formation de l'oxygène atomique est la moitié de ce celle de dissociation de l' O₂, $(\bar{h}_{f,O}^0)_{298} = 249195 \text{ KJ/kmole}$.

Les enthalpies de formation ont une interprétation physique très claire, c'est la variation d'enthalpie associée à une rupture des liaisons chimiques d'un élément aux conditions standard pour former un nouveau composé.

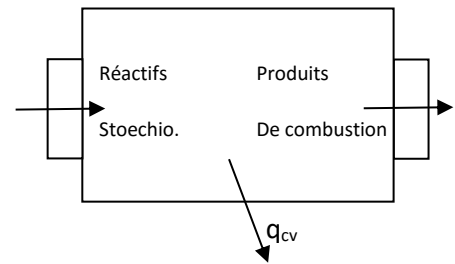
La représentation graphique de l'enthalpie absolue permet de comprendre et d'utiliser ce concept. A 298.15 K, on note que $\bar{h}_{f,O_2} = 0$ (par définition) et l'enthalpie absolue de O est égale à l'enthalpie de formation, puisque celle sensible est nulle à 289.15K. A 4000K, on remarque une contribution additionnelle de l'enthalpie sensible dans celle absolue.



Les enthalpies de formation à l'état de référence sont données. Celles sensibles pour plusieurs espèces sont données en fonction de la température sous forme de tableaux ou de polynômes.

2.3 Enthalpie de combustion (chaleur de réaction)

Considérons un réacteur stationnaire parfait dans lequel on injecte un mélange **stœchiométrique** en l'existence des produits de réaction à l'état standard (25°C et 1atm). Le procédé de combustion est complet, le fuel est complètement consommé pour donner le CO₂ et l'H₂O. Pour que les produits et le gaz injecté soient à la même température, il faut évacuer la chaleur en permanence du réacteur.



Cette quantité de chaleur est reliée aux enthalpies absolues des réactifs et produits par (28) en l'absence du travail et en négligeant les vitesses et les hauteurs:

$$q_{cv} = h_s - h_e = h_{prod} - h_{reac} \quad (2.13)$$

La définition de l'enthalpie de réaction ou de combustion Δh_R (par unité de masse du mélange), est

$$\Delta h_R = q_{cv} = h_{prod} - h_{reac} \quad (2.14)$$

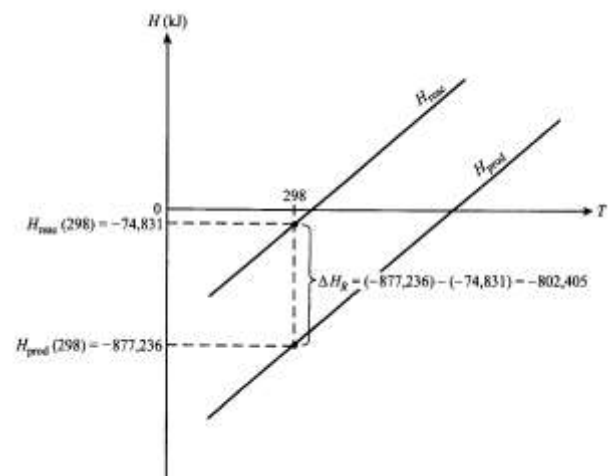
En termes de propriétés extensives, on écrit :

$$\Delta H_R = Q_{cv} = H_{prod} - H_{reac} \quad (2.15)$$

Prenons par exemple la combustion du méthane avec l'air à 25°C et 1 atm. L'enthalpie des réactifs stœchiométriques du CH₄ et l'air pour 1 kmole du fuel qui réagit est -748831 KJ. Aux mêmes conditions (25°C et 1 atm), les produits de combustion ont une enthalpie absolue de -877236 J. L'enthalpie absolue de combustion des produits se trouve au dessous de celle des réactifs.

L'enthalpie de combustion peut être calculée par :

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= -877236 - (-748831) \\ &= -128405 \text{ KJ} \end{aligned}$$



2.4 Facteur de pondération de l'enthalpie

Si on veut pondérer la quantité d'énergie ou l'enthalpie par unité de masse du fuel ou de mélange, on utilise la relation :

$$\Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ mél}} \right) m_{\text{mél}} (kg \text{ mél}) = \Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ fuel}} \right) m_{\text{fuel}} (kg \text{ fuel}) \quad (2.16)$$

Avec :

$$\frac{m_{\text{fuel}}}{m_{\text{mél}}} = \frac{m_{\text{fuel}}}{m_{\text{fuel}} + m_{\text{air}}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{A}{F}\right)} \quad (2.17)$$

Dans le calcul précédent on a :

$$\Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ fuel}} \right) = \frac{\Delta H_R}{M_{W\text{fuel}}} = \frac{-802405}{16.043} = -50016$$

Pour le méthane (A/F) = 17.11 ce qui donne $\Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ mél}} \right) = \frac{-50016}{1+17.11} = -2761.8$

On note que la valeur de l'enthalpie de combustion dépend de la température choisie pour son évaluation car les enthalpies des réactifs et des produits varient avec la température. La distance entre les courbes H_{Prod} et H_{reac} n'est pas constante.

Pour un hydrocarbure C_xH_y , l'enthalpie de réaction (combustion) est donnée par :

$$\Delta H_R = N_{CO_2} \bar{h}_{f,CO_2}^0 + N_{H_2O} \bar{h}_{f,H_2O}^0 - N_{\text{fuel}} \bar{h}_{f,\text{fuel}}^0 \quad (2.18)$$

2.5 Pouvoirs calorifiques

Le pouvoir calorifique supérieur, P_{cs} , est la chaleur de combustion calculée, par kilogramme de combustible, en supposant que l'eau dans les produits de combustion est condensée en liquide. Ceci libère le maximum d'énergie. Le pouvoir calorifique inférieur, P_{ci} , correspond au cas où l'eau n'est pas condensée et quitte la chambre sous sa forme vapeur. Pour le méthane CH_4 le P_{cs} est de 11% supérieur au P_{ci} . Les valeurs des pouvoirs calorifiques sont données sous forme de tableaux pour différents combustibles.

Généralement, les pouvoirs calorifiques sont donnés en Kj/Kg de fuel, ils sont exprimés en fonction des chaleurs (enthalpies) de réaction par :

$$Pci = \frac{-\Delta H_R}{M_{fuel}} \quad (2.19)$$

A son tour le pouvoir calorifique supérieure s'écrit :

$$Pcs = Pci + \frac{y \bar{h}_{fgH_2O}^0}{2 M_{fuel}} \quad (2.20)$$

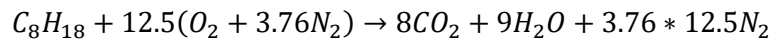
Exemples

Considérons un mélange stœchiométrique d'iso-octane C_8H_{18} avec l'air, déterminer :

1. La fraction molaire du fuel,
2. Le rapport A/F,
3. La fraction de H_2O dans les produits,
4. L'enthalpie de combustion,
5. Le pouvoir calorifique inférieur,
6. Le pouvoir calorifique supérieur.

Solutions

D'après la réaction globale stœchiométrique et complète, celle de l'iso-octane avec l'air s'écrit :



1. La fraction molaire du fuel est donnée par :

$$x_{C_8H_{18}} = \frac{N_{C_8H_{18}}}{N_{C_8H_{18}} + N_{O_2} + N_{N_2}} = \frac{1}{1 + 12.5 + 12.5 * 3.76} = 0.0165$$

2. Le rapport A/F est donné par :

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{st} = 4.76 * 12.5 \frac{M_{Wair}}{M_{Wfuel}} = 15.16$$

3. La fraction molaire de H_2O dans les produits est :

$$x_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N_{CO_2} + N_{H_2O} + N_{N_2}} = \frac{9}{8 + 9 + 12.5 * 3.76} = 0.141$$

4. La chaleur de réaction ΔH_R est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= H_P - H_R = N_{CO_2} \bar{h}_{f,CO_2}^0 + N_{H_2O} \bar{h}_{f,H_2O}^0 - N_{C_8H_{18}} \bar{h}_{f,C_8H_{18}}^0 \\ &= 8(-393546) + 9(-241845) - 1(-208447) = -5116526 \text{ Kj} \end{aligned}$$

5. Le pouvoir calorifique inférieur est :

$$Pci = \frac{-\Delta H_R}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{5116526}{114} = 44882 \frac{Kj}{Kg}$$

6. Le pouvoir calorifique supérieur est :

$$Pcs = Pci + \frac{y \bar{h}_{fgH_2O}^0}{2 M_{C_8H_{18}}} = 44882 + 9 * \frac{44010}{114} = 48356.5 \frac{Kj}{Kg}$$

Chapitre 3

Température adiabatique de la flamme

On définit deux températures adiabatiques de la flamme, une à pression constante et l'autre à volume constant.

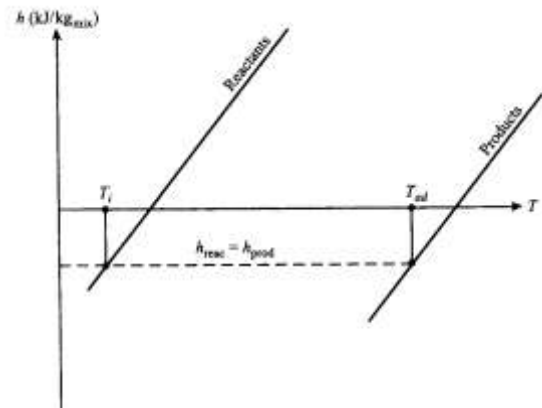
3.1 Température adiabatique de la flamme à pression constante

Commençons par les systèmes où la combustion se fait à pression constante. Le premier principe dicte que l'enthalpie absolue des réactifs à l'état initial ($T_i=298\text{K}$, $P=1\text{atm}$) est égale à celle des produits à l'état final ($T=T_{ad}$, $P=1\text{atm}$), c.à.d. l'application de (28) donne :

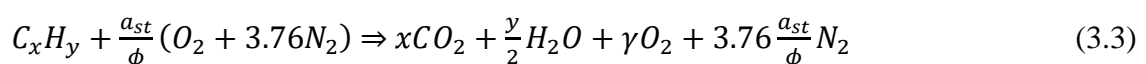
$$H_{reac}(T_i, P) = H_{prod}(T_{ad}, P) \quad (3.1)$$

Où par unité de masse du mélange
$$h_{reac}(T_i, P) = h_{prod}(T_{ad}, P) \quad (3.2)$$

Cette définition est illustrée graphiquement par la figure ci-contre. L'évaluation de la température adiabatique de la flamme nécessite la connaissance des produits de combustion. A la température de la flamme, les produits se dissocient et le mélange se compose de plusieurs espèces. La température de la flamme est de l'ordre de quelques milliers de Kelvin.



Pour un combustible C_xH_y , la réaction de combustion complète stœchiométrique pour un mélange pauvre s'écrit :



Si on injecte les réactifs à la température T_{inj} , l'enthalpie des réactifs s'écrit :

$$H_R = \bar{h}_{f, fuel}^0 + (T_{inj} - T_{réf}) \sum_{iR} N_{iR} \bar{c}_{p,iR} \quad (3.4)$$

L'enthalpie des produits s'écrit à son tour :

$$H_P = x \bar{h}_{f, CO_2}^0 + \frac{y}{2} \bar{h}_{f, H_2O}^0 + \sum_{iP} N_{iP} \int_{T_{réf}}^{T_{ad}} \bar{c}_{p,iP} dT \quad (3.5)$$

Ici les indices iR et iP parcourent les réactifs et les produit simultanément.

Le problème donc réside dans la détermination des intégrales car la température adiabatique est le paramètre cherché. Pour cela il faut soit connaître la dépendance des chaleurs spécifiques de la température soit de supposer que ces dernières sont constante et de les estimer à une température prescrite. Les chaleurs spécifiques sont approximées par des fonctions polynômiales pour des intervalles bien définis, si on utilise ces fonctions on doit faire recours aux méthodes numériques pour déterminer la température adiabatique de la flamme. Pour simplifier les calculs, on suppose que les $\bar{c}_{p,iP}$ sont constantes et on prescrit une température $T_{év}$ pour les évaluer, on peut donc écrire :

$$H_P = x \bar{h}_{f, CO_2}^0 + \frac{y}{2} \bar{h}_{f, H_2O}^0 + (T_{ad} - T_{réf}) \sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP}(T_{év}) \quad (3.6)$$

En égalisant H_P et H_R , on peut calculer la température adiabatique de la flamme :

$$T_{ad} = T_{réf} + \frac{-(x \bar{h}_{f, CO_2}^0 + \frac{y}{2} \bar{h}_{f, H_2O}^0 - \bar{h}_{f, fuel}^0) + (T_{inj} - T_{réf}) \sum_{iR} N_{iR} \bar{c}_{p,iR}}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP}(T_{év})} \quad (3.7)$$

On voit que le premier terme entre () correspond à l'enthalpie de réaction du fuel considéré ΔH_R , on peut donc écrire la température adiabatique de la flamme en fonction du Pci du combustible :

$$T_{ad} = T_{réf} + \frac{Pci M_{fuel} + (T_{inj} - T_{réf}) \sum_{iR} N_{iR} \bar{c}_{p,iR}}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP}(T_{év})} \quad (3.8)$$

Si on injecte les réactifs à la température de référence, cette relation se simplifie à :

$$T_{ad} = T_{réf} + \frac{PciM_{fuel}}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP}(T_{év})} \quad (3.9)$$

Cette formule peut être généralisée pour l'injection d'un mélange de plusieurs fuels avec l'air. Si les fuels ont les pouvoirs calorifiques PCI_i et les masses molaires M_i , on écrit :

$$T_{ad} = T_{réf} + \frac{\sum_i PCI_i M_{fuel,i}}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP}(T_{év})} \quad (3.10)$$

3.2 Température adiabatique de la flamme à volume constant

Pour la température adiabatique de la flamme à volume constant, ce qui est le cas des moteurs à combustion interne car la combustion est très rapide ce qui permet de supposer que le volume est constant au moment de la combustion. La première loi de la thermodynamique (1.35) s'écrit :

$$U_{reac}(T_{in}, P_{in}) = U_{prod}(T_{ad}, P_f) \quad (3.11)$$

Puisque les tables thermodynamiques donnent les enthalpies et non pas les énergies internes on utilise la relation $U=H-PV$ pour écrire :

$$H_{reac} - H_{prod} - V(P_{in} - P_f) = 0 \quad (3.12)$$

On utilise ensuite l'équation d'état du gaz pour éliminer le terme PV .

$$P_{in}V = \sum_{reac} N_{in} R_u T_{in} = N_{reac} R_u T_{in} \quad (3.13)$$

$$P_f V = \sum_{prod} N_f R_u T_{ad} = N_{prod} R_u T_{ad} \quad (3.14)$$

Ce qui donne
$$H_{reac} - H_{prod} - R_u(N_{reac}T_{in} - N_{prod}T_{ad}) = 0 \quad (3.15)$$

On peut écrire cette équation par unité de masse, reconnaissons que $\frac{m_{mél}}{N_{reac}} = M_{wrea}$ et $\frac{m_{mél}}{N_{prod}} = M_{wprod}$ on obtient :

$$h_{reac} - h_{prod} - R_u \left(\frac{T_{in}}{M_{wrea}} - \frac{T_{ad}}{M_{wprod}} \right) = 0 \quad (3.16)$$

Puisque la composition du mélange de produits à l'équilibre dépend de T et P, l'utilisation de (39) où (40) avec une loi pour le gaz parfait et une équation d'état appropriée, $h = h(T, P) = h(T)$ pour une gaz parfait, donne directement T_{ad} .

L'équation (40) s'écrit :
$$H_P - H_R = R_u(N_P T_{ad} - N_R T_{inj}) \quad (3.17)$$

Le terme à gauche est similaire de celui déjà développé, on a donc :

$$H_R = \bar{h}_{f, fuel}^0 + (T_{inj} - T_{réf}) \sum_{iR} N_{iR} \bar{c}_{p, iR} \quad (3.18)$$

$$H_P = x \bar{h}_{f, CO_2}^0 + \frac{y}{2} \bar{h}_{f, H_2O}^0 + (T_{ad} - T_{réf}) \sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p, iP} (T_{év}) \quad (3.19)$$

Après réarrangement, on trouve :

$$T_{ad} = \frac{PciM_{fuel} + T_{réf}(\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p, iP} - \sum_{iR} N_{iR} \bar{c}_{p, iR}) + T_{inj}(\sum_{iR} N_{iR} \bar{c}_{p, iR} - R_u N_R)}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p, iP} - R_u N_P} \quad (3.20)$$

Si $T_{réf} = T_{inj}$ la température adiabatique s'écrit :

$$T_{ad} = \frac{PciM_{fuel} + T_{réf}(\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p, iP} - R_u N_R)}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p, iP} - R_u N_P} \quad (3.21)$$

En général, le nombre de moles des réactifs et des produits sont très proches, on peut faire l'hypothèse $N_P = N_R$ on écrit :

$$T_{ad} = T_{réf} + \frac{PciM_{fuel}}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p, iP} - R_u N_P} \quad (3.22)$$

En comparant cette relation à celle déjà déduite pour ce cas de la pression constante, on remarque que :

$$T_{ad}|_{V=cst} > T_{ad}|_{P=cst} \quad (3.23)$$

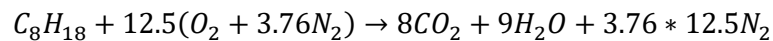
Exemple :

On reprend la combustion de l'iso-octane où on injecte les réactifs à la température de référence. Aussi les chaleurs spécifiques des produits sont évaluées à 2000K. Calculer la température adiabatique de la flamme si :

1. La pression est constante,
2. Le volume est constant, calculer la pression en fin de combustion si celle initiale est 1 atm.

Solution :

La réaction de l'iso-octane avec l'air s'écrit :



1. Pour une pression constante, la température adiabatique de la flamme est donnée par :

$$T_{ad} = T_{réf} + \frac{PciM_{fuel}}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP}(T_{év})}$$

Le Pci est déjà calculé dans l'exemple précédent, $Pci_{C_8H_{18}} = 44882 \frac{Kj}{Kg_{C_8H_{18}}}$, dans ce cas

$T_{év} = 2000K$. Les $\bar{c}_{p,iP}(T_{év})$ sont obtenues des tables :

$$\bar{c}_{p,CO_2}(2000K) = 60.433, \quad \bar{c}_{p,H_2O}(2000K) = 51.143, \quad \bar{c}_{p,N_2}(2000K) = 35.988 \text{ Kj/Kmole}$$

Le remplacement donne :

$$T_{ad} = 298 + \frac{44882 * 114}{8 * 60.433 + 9 * 51.143 + 3.76 * 12.5 * 35.988} = 2240 \text{ K}$$

2. Pour un volume constant, la température adiabatique de la flamme est :

$$T_{ad} = \frac{PciM_{fuel} + T_{réf}(\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP} - R_u N_R)}{\sum_{iP} N_{iP} \bar{c}_{p,iP} - R_u N_P}$$

On calcule $N_R = 60.5$ et $N_P = 64$, cela donne

$$T_{ad} = \frac{44882 * 114 + 298(8 * 60.433 + 9 * 51.143 + 3.76 * 12.5 * 35.988 - 8.314 * 60.5)}{8 * 60.433 + 9 * 51.143 + 3.76 * 12.5 * 35.988 - 8.314 * 64} = 2735 \text{ K}$$

Si on suppose que $N_R \approx N_P$, on obtient $T_{ad} = 2730 \text{ K}$, cette hypothèse est valable pour ces calculs car l'écart absolue ne dépasse pas 2 pour mille.

Pour la pression en fin de combustion on applique l'équation d'état du gaz parfait au début et à la fin de la combustion,

$$P_{in}V_{in} = N_R R_u T_{inj}$$

$$P_{fin}V_{fin} = N_P R_u T_{ad}$$

La division des deux équations membre par membre donne,

$$P_{fin} = \frac{T_{ad}}{T_{inj}} P_{in}$$

L'application numérique donne

$$P_{fin} = \frac{2735}{298} 1 = 9.2 \text{ atm}$$

Chapitre 4

Équilibre chimique

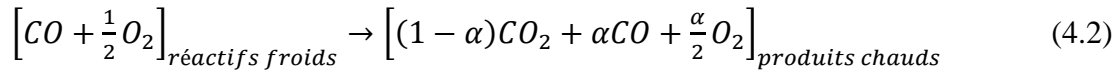
Dans les procédés de combustion à hautes températures, les produits de combustion ne sont pas des mélanges simples de gaz idéals comme on a déjà vu dans les bilans atomiques. En réalité, les espèces majoritaires se dissocient produisant d'autres espèces minoritaires. Sous certaines conditions, ces espèces minoritaires sont présentes en grandes quantités. Par exemple, la combustion idéale d'un hydrocarbure dans l'air donne les espèces suivantes : CO_2 , H_2O , O_2 et N_2 . La dissociation de ces espèces et la réaction entre les nouvelles espèces donne : H_2 , OH , CO , H , O , N , NO , et d'autres. Dans cette partie, on va calculer les fractions molaires de ces espèces à une température et pression donnée. Cela est possible, en considérant la conservation des éléments c.à.d. le nombre des atomes de C, H, O et N indépendamment de la façon avec laquelle ils se combinent. Ils y'a plusieurs méthode de calculer l'équilibre chimique, on va considérer l'approche basée sur la constante d'équilibre.

4.1 Deuxième loi de la thermodynamique

L'équilibre chimique trouve ses racines dans la deuxième loi de la thermodynamique. Prenons un volume constant dans lequel une masse constante de réactifs en réaction adiabatique forme des produits. Au cours de la réaction, la température et la pression augmentent jusqu'à l'équilibre final. La première loi de la thermodynamique ne peut pas prédire toute seule l'état final (température, pression et composition), cela nécessite la deuxième loi. Pour illustrer le problème considérons l'exemple de la combustion du CO.



Si la température est suffisamment importante, le CO_2 va se dissocier. Supposons que les produits sont seulement le CO_2 , CO , et O_2 , on peut écrire :



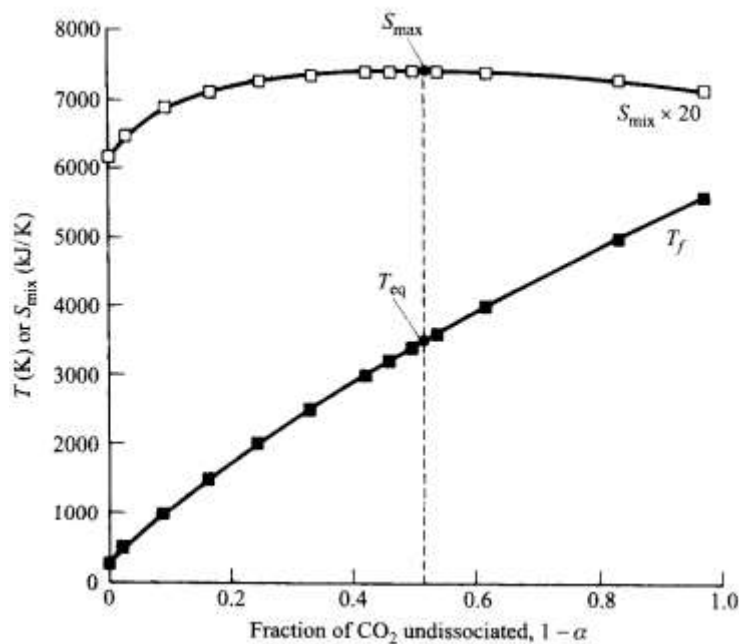
Où α est la fraction de CO_2 dissociée. On peut calculer la température adiabatique de la flamme en fonction de la fraction dissociée α . Par exemple, pour $\alpha=1$, aucune chaleur n'est dégagée et la température, la pression et la composition restent inchangée. Lorsque $\alpha=0$, le maximum de chaleur est dégagée et la pression et la température doivent avoir leurs maximum permis par la première loi de la thermodynamique, cette variation est montrée par la figure.

Calculons maintenant l'entropie du mélange par sommer les entropies des différentes espèces :

$$S_{\text{mél}}(T_f, P) = \sum_{i=1}^3 N_i \bar{S}_i(T_f, P_i) = (1 - \alpha) \bar{S}_{\text{CO}_2} + \alpha \bar{S}_{\text{CO}} + \frac{\alpha}{2} \bar{S}_{\text{O}_2} \quad (4.3)$$

Les entropies individuelles des espèces sont calculées par :

$$\bar{s}_i = \bar{s}_i^0(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_f} \bar{C}_{p,i} \frac{dT}{T} - R_u \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (4.4)$$



En traçant l'entropie du mélange en fonction de la fraction dissociée α , on voit qu'un maximum est atteint pour une valeur intermédiaire de ($1 - \alpha = 0.5$) pour la réaction prise en compte.

Dans notre exemple, on suppose que U, V et m sont constantes ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange de chaleur ou de travail. Selon la deuxième loi la variation de l'entropie du système s'écrit :

$$dS \geq 0 \quad (4.5)$$

D'où la composition du système va spontanément tendre vers le point maximal d'entropie de part et d'autre car dS est positive. Lorsque le maximum est atteint, aucune variation n'est permise, cela rentre en contradiction avec le deuxième principe ($dS < 0$). Formellement, la condition de l'équilibre peut s'écrire :

$$(dS)_{U,V,m} = 0 \quad (4.6)$$

En résumé, si on fixe l'énergie interne U , le volume V et la masse m d'un système isolé, l'application de la première et deuxième loi et l'équation d'état vont définir la température d'équilibre, la pression et la composition chimique.

4.2 Fonction de Gibbs ou énergie libre

En réalité l'utilisation d'un système isolé d'une masse constante et un volume fixe n'a aucun intérêt pratique. Par exemple, il est fréquent de calculer la composition d'un mélange à une température, une pression et une stœchiométrie donnée. Pour ce problème, l'énergie libre de Gibbs, G , remplace l'entropie comme la propriété thermodynamique la plus importante.

L'énergie libre de Gibbs est définie en terme d'autres propriétés thermodynamique par :

$$G = H - TS \quad (4.7)$$

La deuxième loi est exprimée en fonction de l'énergie libre de Gibbs par :

$$(dG)_{T,P,m} \leq 0 \quad (4.8)$$

Cette fonction diminue toujours pour une évolution spontanée d'un système à masse constante isotherme, isobare et sans travail sauf celui des limites (P-dV). Ce principe permet de calculer la composition à l'équilibre d'un mélange à une température et pression données. La fonction de Gibbs atteint un minimum à l'équilibre, en contraste au maximum atteint pour l'entropie.

Alors, à l'équilibre on a :

$$(dG)_{T,P,m} = 0 \quad (4.9)$$

Pour un mélange de gaz idéals, la fonction de Gibbs pour l'espèce « i » est donnée :

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln(P_i/P^0) \quad (4.10)$$

Où $\bar{g}_{i,T}^0$ est la fonction de Gibbs de l'espèce pure à la pression de l'état standard (c.à.d. $P_i=P^0$) et P_i est la pression partielle. La pression à l'état standard, P^0 dans le dénominateur, est prise par convention 1 atm. Dans les systèmes réactifs, il est nécessaire d'utiliser la fonction de formation de Gibbs,

$$\bar{g}_{f,i}^0(T) = \bar{g}_i^0(T) - \sum_{\text{éléments } j} \nu'_j \bar{g}_j^0(T) \quad (4.11)$$

Où ν'_j sont les coefficients stœchiométriques des éléments nécessaires pour former une mole de l'espèce en question.

La fonction de Gibbs pour un mélange pur de gaz idéals est exprimée par :

$$G_{mél} = \sum N_i \bar{g}_{i,T} = \sum N_i [\bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln(P_i/P^0)] \quad (4.12)$$

Pour une température et pression constante, les conditions d'équilibre deviennent

$$dG_{mél} = 0 \quad (4.13)$$

$$\text{Où } \sum dN_i [\bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^0)] + \sum N_i d[\bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^0)] = 0 \quad (4.14)$$

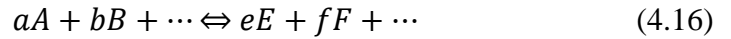
Le second terme dans l'équation (4.14) est nul car :

$$\bar{g}_{i,T}^o = \text{cste} \text{ et } d(\ln P_i) = dP_i/P_i \text{ et } \sum dP_i = d \sum P_i = d(P = \text{cste}) = 0$$

Cela donne :

$$dG_{\text{mél}} = 0 = \sum dN_i [\bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^0)] \quad (4.15)$$

Pour une réaction qui s'écrit sous la forme générale :



Ou bien
$$aA + bB + 0E + 0F + \dots \Leftrightarrow 0A + 0B + eE + fF + \dots$$

La variation dans le nombre de moles de chaque espèce est directement proportionnelle à son coefficient stœchiométrique, c.à.d.

$$dN_A = N_{A \text{ prod}} - N_{A \text{ réact}} = 0 - a = -\kappa a,$$

$$dN_B = N_{B \text{ prod}} - N_{B \text{ réact}} = 0 - b = -\kappa b,$$

$$dN_E = N_{E \text{ prod}} - N_{E \text{ réact}} = e - 0 = +\kappa e,$$

$$dN_F = N_{F \text{ prod}} - N_{F \text{ réact}} = f - 0 = +\kappa f, \dots \quad (4.17)$$

En substituant dans (4.15) et on éliminant la constante de proportionnalité κ , on aura :

$$\begin{aligned} & -a[\bar{g}_{A,T}^o + R_u T \ln(P_A/P^0)] - b[\bar{g}_{B,T}^o + R_u T \ln(P_B/P^0)] - \dots \\ & + e[\bar{g}_{E,T}^o + R_u T \ln(P_E/P^0)] + f[\bar{g}_{F,T}^o + R_u T \ln(P_F/P^0)] + \dots = 0 \end{aligned}$$

Après réarrangement en regroupant les termes ensemble

$$-(e\bar{g}_{E,T}^0 + f\bar{g}_{F,T}^0 + \dots - a\bar{g}_{A,T}^0 - b\bar{g}_{B,T}^0 - \dots) = R_u T \ln \frac{(P_E/P^0)^e (P_F/P^0)^f .etc.}{(P_A/P^0)^a (P_B/P^0)^d .etc.}$$

Le terme entre parenthèses à gauche de l'équation est dit la variation de la fonction de Gibbs de l'état standard ΔG_T^0 c.à.d.

$$\Delta G_T^0 = (e\bar{g}_{E,T}^0 + f\bar{g}_{F,T}^0 + \dots - a\bar{g}_{A,T}^0 - b\bar{g}_{B,T}^0 - \dots)$$

Où alternativement

$$\Delta G_T^0 = (e\bar{g}_{f,E}^0 + f\bar{g}_{f,F}^0 + \dots - a\bar{g}_{f,A}^0 - b\bar{g}_{f,B}^0 - \dots)_T \quad (4.18)$$

L'argument du logarithme est définie par constante d'équilibre K_p pour la réaction, elle est notée par :

$$K_p = \frac{(P_E/P^0)^e (P_F/P^0)^f .etc.}{(P_A/P^0)^a (P_B/P^0)^d .etc.} \quad (4.19)$$

De ces définitions de ΔG_T^0 et K_p , la condition d'équilibre chimique à une température et pression constante est donnée par :

$$\Delta G_T^0 = -R_u T \ln K_p \quad (4.20)$$

Où bien

$$K_p = \exp - (\Delta G_T^0 / R_u T) \quad (4.21)$$

Si ΔG_T^0 est positive, les réactifs vont être favorisés car $\ln K_p$ est négative, ce qui implique que K_p elle-même est inférieure à l'unité c.à.d.

$$(P_E/P^0)^e (P_F/P^0)^f .etc. < (P_A/P^0)^a (P_B/P^0)^d .etc..$$

Similairement, si ΔG_T^0 est négative la réaction favorise les produits. Une interprétation physique peut être faite si on écrit la définition de ΔG_T^0 en fonction de l'enthalpie et l'entropie :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.22)$$

Qui peut être substituée dans l'équation de K_p .

$$K_p = \exp[-(\Delta H^0/R_u T) \exp(\Delta S^0/R_u)]$$

Pour que K_p soit supérieure à l'unité, ce qui favorise les produits, la variation de l'enthalpie de la réaction, ΔH^0 , doit être négative, c.à.d., la réaction est exothermique et l'énergie du système diminue. Aussi, une variation positive de l'entropie, qui indique un chaos moléculaire plus important, donne des valeurs de $K_p > 1$.

Exemple :

On veut étudier l'effet de la pression sur la réaction d'équilibre $CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$ à $T = 2000K$.

Pour cela on prend les pressions $P = 1, 3, 5, 8$ et 10 atm.

1. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre,
2. Calculer la constante K_p ,
3. Ecrire les équations qui donnent la composition du mélange si on suppose que le rapport atomique $C/O = 1/2$.
4. Calculer la composition du mélange pour les pressions $P = 1, 3, 5, 8$ et 10 atm.

Solution :

1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0)^1}{(P_{CO}/P^0)^1 (P_{O_2}/P^0)^{1/2}}$$

2. La constante d'équilibre peut être calculée par $K_p = \exp[-(\Delta G_T^0/R_u T)]$

$$\text{Avec } \Delta G_T^0 = \left(1\bar{g}_{f,CO_2}^0 - 1\bar{g}_{f,CO}^0 - \frac{1}{2}\bar{g}_{f,O_2}^0\right)_{2000K} = -396410 - (-285948) - 0 = -110462 \text{ Kj/Kmole}$$

D'où $K_p = \exp[110462/(8.314 * 2000)] = 767.5$

3. Pour le calcul de la composition du mélange, on doit avoir trois équations car on a trois inconnues à savoir : x_{CO} , x_{CO_2} et x_{O_2} .

La première équation est

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{O_2} = 1 \quad (1)$$

De l'hypothèse C/O = 1/2, on sait que CO donne une mole de O et de C, CO₂ donne deux moles de O et une de C et finalement O₂ donne deux moles de O. Ecrivant le rapport

$$\frac{\text{atomes de C}}{\text{atomes de O}} = \frac{1}{2} = \frac{N_{CO} + N_{CO_2}}{N_{CO} + 2N_{CO_2} + 2N_{O_2}} = \frac{x_{CO} + x_{CO_2}}{x_{CO} + 2x_{CO_2} + 2x_{O_2}}$$

On obtient $\frac{1}{2} x_{CO} - x_{O_2} = 0 \quad (2)$

La troisième est obtenue de la constante d'équilibre

$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0)^1}{(P_{CO}/P^0)^1 (P_{O_2}/P^0)^{1/2}} = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO} x_{O_2}^{1/2} P^{1/2}}$$

D'où $x_{CO_2} - K_p P^{1/2} x_{CO} x_{O_2}^{1/2} = 0 \quad (3)$

Les équations (1), (2) et (3) donnent la composition du mélange à la température et pressions voulues. C'est un système non linéaire et couplé, dans l'équation (3) on doit éliminer x_{CO} et x_{CO_2} pour chercher x_{O_2} par une méthode numérique.

De (2) on a $x_{CO} = 2x_{O_2}$, le remplacement dans (1) donne $x_{CO_2} = 1 - 3x_{O_2}$.

Si on remplace dans l'équation (3), on obtient $(1 - 3x_{O_2}) - 2K_p P^{1/2} x_{O_2}^{3/2} = 0$, en réarrangeant cela

donne
$$x_{O_2} = \left[\frac{1 - 3x_{O_2}}{2K_p P^{1/2}} \right]^{2/3}$$

La convergence de cette forme d'écriture est vérifiée pour la méthode des approximations successives. Si on part d'un estimé initial $x_{O_2}^{(0)} = 0.000$ en écrivant :

$$x_{O_2}^{(n+1)} = \left[\frac{1-3x_{O_2}^{(n)}}{2K_p P^{\frac{1}{2}}} \right]^{2/3} \quad n=0,1,2,\dots \text{ (n est le numéro de l'itération)}$$

P = 1 atm

Pour $n=0$ $x_{O_2}^{(1)} = 7.405 \cdot 10^{-3}$, $n=1$ $x_{O_2}^{(2)} = 7.407 \cdot 10^{-3}$, $n=2$ $x_{O_2}^{(3)} = 7.407 \cdot 10^{-3}$

Donc $x_{O_2} = 7.407 \cdot 10^{-3}$, $x_{CO_2} = 9.778 \cdot 10^{-1}$ et $x_{CO} = 1.481 \cdot 10^{-2}$

P = 3 atm

Pour $n=0$ $x_{O_2}^{(1)} = 5.208 \cdot 10^{-3}$, $n=1$ $x_{O_2}^{(2)} = 5.154 \cdot 10^{-3}$, $n=2$ $x_{O_2}^{(3)} = 5.155 \cdot 10^{-3}$

Donc $x_{O_2} = 5.155 \cdot 10^{-3}$, $x_{CO_2} = 9.845 \cdot 10^{-1}$ et $x_{CO} = 1.031 \cdot 10^{-2}$

P = 5 atm

Pour $n=0$ $x_{O_2}^{(1)} = 4.348 \cdot 10^{-3}$, $n=1$ $x_{O_2}^{(2)} = 4.348 \cdot 10^{-3}$

Donc $x_{O_2} = 4.348 \cdot 10^{-3}$, $x_{CO_2} = 9.870 \cdot 10^{-1}$ et $x_{CO} = 8.696 \cdot 10^{-3}$

P = 8 atm

Pour $n=0$ $x_{O_2}^{(1)} = 3.759 \cdot 10^{-3}$, $n=1$ $x_{O_2}^{(2)} = 3.731 \cdot 10^{-3}$, $n=2$ $x_{O_2}^{(3)} = 3.731 \cdot 10^{-3}$

Donc $x_{O_2} = 3.731 \cdot 10^{-3}$, $x_{CO_2} = 9.888 \cdot 10^{-1}$ et $x_{CO} = 7.462 \cdot 10^{-3}$

P = 10 atm

Pour $n=0$ $x_{O_2}^{(1)} = 3.497 \cdot 10^{-3}$, $n=1$ $x_{O_2}^{(2)} = 3.472 \cdot 10^{-3}$, $n=2$ $x_{O_2}^{(3)} = 3.472 \cdot 10^{-3}$

Donc $x_{O_2} = 3.472 \cdot 10^{-3}$, $x_{CO_2} = 9.990 \cdot 10^{-1}$ et $x_{CO} = 6.944 \cdot 10^{-3}$

Université LARBI BEN M'HIDI (ULBM)

Faculté des Sciences et Sciences Appliquées (FSSA)

Département de Génie Mécanique (DGM)

Option : Master Turbomachine

Année/Semestre : Première année / Deuxième semestre

Cours de Combustion Approfondie

Dr MAMERI Abdelbaki

Table des matières

Chapitre 1

Cinétique chimique

Chapitre 2

Rappels des équations de transport et propriétés physiques

Chapitre 3

Flamme prémélangées

Chapitre 4

Flammes non prémélangée

Chapitre 01**Cinétique Chimique**

La thermodynamique donne des informations sur l'état stationnaire de la combustion, la cinétique chimique décrit l'état transitoire du système durant le procédé de combustion. Particulièrement, l'information la plus importante est :

- Le taux avec lequel les espèces sont produites ou consommées.
- Le taux auquel la chaleur de la réaction est dégagée.

La chimie de la combustion a deux caractéristiques importantes par rapport aux autres systèmes chimiques :

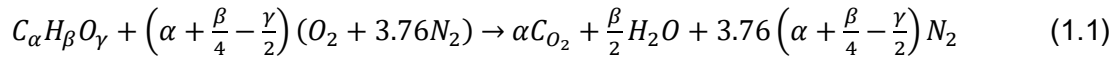
- Les taux de réaction de la combustion sont fortement sensibles à la température.
- Une grande quantité de chaleur est dégagée au cours de la réaction chimique.

Le dégagement de la chaleur permet le transfert de la chaleur des produits au réactifs ce qui augmente leurs température permettant le déroulement de la réaction chimiques à des taux très importants.

Le taux auquel sont consommés le fuel et l'oxygène est essentiel dans l'engineering de la combustion, car on doit assurer un temps suffisant pour les réactions chimiques dans la conception des systèmes de combustion. La cinétique chimique est la science des taux de réactions chimiques. Lorsque la cinétique chimique est couplée à la dynamique des fluides et au transfert de chaleur, un système de combustion peut être caractérisé. Par exemple, si on souffle légèrement une chandelle, la flamme peut s'activer par la présence de l'oxygène. Par contre si la quantité d'air est très grande et le taux de réaction chimique ne peut maintenir la consommation du mélange, la flamme va s'éteindre. Un autre exemple remarqué dans une cuisinière si on augmente rapidement la quantité de gaz la flamme va s'éteindre à cause de la quantité de combustible très grande par rapport à l'oxydant. Ces deux exemples illustrent l'importance de connaître le temps nécessaire à la consommation des réactifs.

I Nature de la chimie de combustion :

La réaction chimique de la combustion d'un hydrocarbure $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ peut être décrite par une relation globale stœchiométrique :

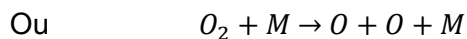
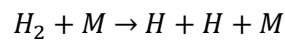


Réellement, il est très rare que la cinétique chimique se déroule par une telle réaction.

Un des simples systèmes de combustion, l'hydrogène avec l'oxygène, la réaction stœchiométrique est :



La réaction chimique ne commence pas par H_2 et O_2 , en réalité H_2 et O_2 ne réagissent jamais ensembles. L'initiation de cette réaction se fait par :



Ces réactions élémentaires permettent de générer des molécules instables et fortement réactives (ici H et O) dites « radicaux » qui réagissent avec H_2 et O_2 . La notation « M » désigne toutes les molécules qui entrent en collision avec H_2 ou O_2 , on les nomme les molécules « troisième corps » (*third body* en anglais) ces dernières servent de porteur d'énergie.

La réaction (1.2) est une réaction globale, la combustion de l'hydrogène nécessite plusieurs « réaction élémentaires », chacune contenant deux à trois espèces dites aussi étapes.

La collection des réactions élémentaires, qui décrivent la réaction globale, est dite mécanisme réactionnel ou mécanisme de combustion. Un mécanisme réactionnel peut avoir deux étapes ou plus dépendant du détail des réactions. Un mécanisme peut avoir des centaines de réactions élémentaires, sa taille augmente rapidement en fonction de la molécule du fuel (figure1). Pour la combustion du CH_4/air , Un mécanisme raisonnable contient 53 espèces et 400 réactions ou étapes (mécanisme réactionnel GriMech 3.0). La table B représente une partie d'un mécanisme réactionnel du méthane-air.

Un mécanisme récent d'isooctane contient 860 espèces et 3606 étapes. Le calcul de la cinétique chimique avec de tels mécanismes nécessitent des ressources de calculs énormes même pour des flammes uni dimensionnelles.

Fuel	Species
CH ₄	53
C ₂ H ₄	75
C ₃ H ₈	176
n-C ₇ H ₁₆	561
i-C ₈ H ₁₈	857
n-C ₇ H ₁₆ +i-C ₈ H ₁₈	1,033

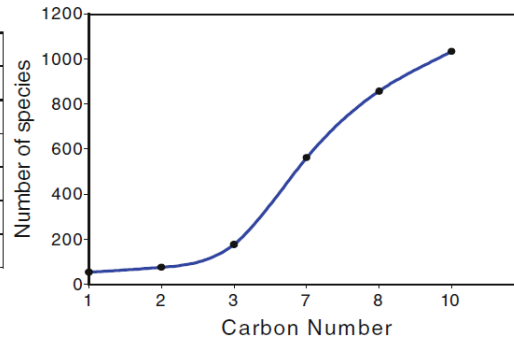


Figure1 : Nombre d'espèces chimiques et taille du mécanisme réactionnel en fonction du combustible

En général, il y'a quatre types de réactions élémentaires qui sont importantes dans la combustion :

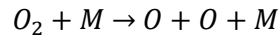
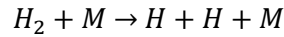
- Chaîne d'initiation,
- Chaîne de branchement,
- Chaîne terminaison ou recombinaison,
- Chaîne de propagation.

Table B Elementary reactions for methane-air combustion $k = A_o T^b \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right)$

#	Reaction	A_o	b	E_a (cal/mol)
1 ^a	CH ₄ (+M) = CH ₃ + H(+M)	6.3·10 ¹⁴	0.0	104,000
2	CH ₄ + O ₂ = CH ₃ + HO ₂	7.9·10 ¹³	0.0	56,000.0
3 ^b	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	2.2·10 ⁴	3.0	8,750.0
4 ^c	CH ₄ + O = CH ₃ + OH	1.6·10 ⁶	2.36	7,400.0
5 ^a	CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O	1.6·10 ⁶	2.1	2,460.0
6 ^b	CH ₃ + O = CH ₂ O + H	6.8·10 ¹³	0.0	0.0
7 ^a	CH ₃ + OH = CH ₂ O + H ₂	1.0·10 ¹²	0.0	0.0
8 ^a	CH ₃ + OH = CH ₂ + H ₂ O	1.5·10 ¹³	0.0	5,000.0
9	CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂	9.0·10 ¹³	0.0	15,100.0
10	CH ₂ + H = CH + H ₂	1.4·10 ¹⁹	-2.0	0.0
11 ^a	CH ₂ + OH = CH ₂ O + H	2.5·10 ¹³	0.0	0.0
12 ^a	CH ₂ + OH = CH + H ₂ O	4.5·10 ¹³	0.0	3,000.0
13 ^a	CH + O ₂ = HCO + O	3.3·10 ¹³	0.0	0.0
14	CH + O = CO + H	5.7·10 ¹³	0.0	0.0
15	CH + OH = HCO + H	3.0·10 ¹³	0.0	0.0
16 ^c	CH + CO ₂ = HCO + CO	3.4·10 ¹²	0.0	690.0
17	CH ₂ + CO ₂ = CH ₂ O + CO	1.1·10 ¹¹	0.0	1,000.0
18	CH ₂ + O = CO + H + H	3.0·10 ¹³	0.0	0.0
19	CH ₂ + O = CO + H ₂	5.0·10 ¹³	0.0	0.0
20	CH ₂ + O ₂ = CO ₂ + H + H	1.6·10 ¹²	0.0	1,000.0
21 ^a	CH ₂ + O ₂ = CH ₂ O + O	5.0·10 ¹³	0.0	9,000.0
22	CH ₂ + O ₂ = CO ₂ + H ₂	6.9·10 ¹¹	0.0	500.0
23	CH ₂ + O ₂ = CO + H ₂ O	1.9·10 ¹⁰	0.0	-1,000.0

1.1 Réactions élémentaires :

a) Chaîne d'initiation : L'initiation de la combustion se fait à travers des réactions telles que :



Ici M est le troisième corps avec suffisamment d'énergie pour rompre la liaison H_2 ou O_2

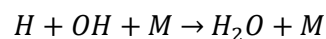
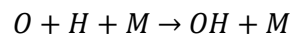
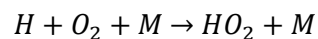
b) Chaîne de branchement : Par exemple, les réactions



Produisent deux radicaux du côté des produits (OH et O dans (1.3) et dans (1.4)) et consomment un radical sur le côté réactifs (H dans (1.3) et O dans (1.4)). Le gain d'un radical est significatif car il augmente le nombre des radicaux et mène à la nature explosive de la combustion.

c) Chaîne de terminaison ou recombinaison :

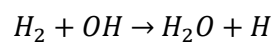
Lorsqu'il y'a suffisamment de radicaux ou de troisième corps, les radicaux peuvent réagir entre eux pour se recombiner et former des espèces stables, les étapes de recombinaison sont dites aussi de terminaison. Soient par exemple :



Elles diminuent le nombre des radicaux en moitié .

d) Chaîne de propagation :

Ce sont les chaînes où le nombre de radicaux reste inchangé, différents radicaux peuvent apparaître dans les réactifs et produits, mais le nombre total des radicaux dans les réactifs et produits reste inchangé, par exemple la réaction à une étape suivante:

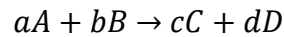


Cette réaction consomme 1 mole du radical OH et produit 1 mole du radical H

1.2 Taux de réactions élémentaires :

1.2.1 Taux de réaction direct et constante du taux de réaction :

L'expression chimique d'une réaction élémentaire peut être décrite par la forme générale :



Avec a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

Le taux de l'avancement de la réaction élémentaire est exprimé par la relation empirique dite loi d'action de la masse :

$$\dot{q} = k[A]^a[B]^b \quad (1.5)$$

[A] est la concentration molaire de l'espèce A (nombre de moles/volume). La relation (1.5) veut dire que ce taux d'avancement est proportionnel à la concentration des réactifs. La constante de proportionnalité est dite constante d'Arrhenius k, elle est de la forme :

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RuT}\right) = A_0 \exp\left(-\frac{Ta}{T}\right) \quad (1.6)$$

Avec A_0 le facteur pré-exponentiel (qui peut être fonction de la température $A_0 = BT^\alpha$), Ea l'énergie d'activation et Ru la constante universelle des gaz.

- Le rapport $\frac{Ea}{Ru}$ a l'unité de la température, il est noté par température d'activation Ta .
- Le facteur pré-exponentiel (A_0) exprime la fréquence de collision des molécules des réactifs.
- L'énergie d'activation, Ea peut être vue comme la barrière d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons chimiques.
- Le terme exponentiel $\exp\left(-\frac{Ta}{T}\right)$ peut être interprété comme la probabilité d'une collision qui donne des produits.
- La réaction est dite d'ordre a par rapport au réactif A et d'ordre b par rapport à B , son ordre global est $m = a + b$.
- Si on choisit le cm^3 pour unité de volume, les unités de la constante k sont :

$$\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \frac{1}{(\text{mole}/\text{cm}^3)^m} = \text{mole}^{1-m} \text{cm}^{3m-3} \text{s}^{-1}$$

Dans la chimie de la combustion, on a toujours des réactions avec des énergies d'activation élevées de telle façon que les taux de réactions sont très sensibles aux températures. Les réactions de recombinaison ont des énergies d'activation très petites ou nulles, ces réactions ne sont pas sensibles aux températures.

Les valeurs de A_0 et Ea sont obtenues expérimentalement dans les tubes à choc ou les réacteurs. Un exemple des données d'une telle expérience est montré par la figure 2. La constante d'Arrhenius est calculée à partir du taux d'avancement expérimental.

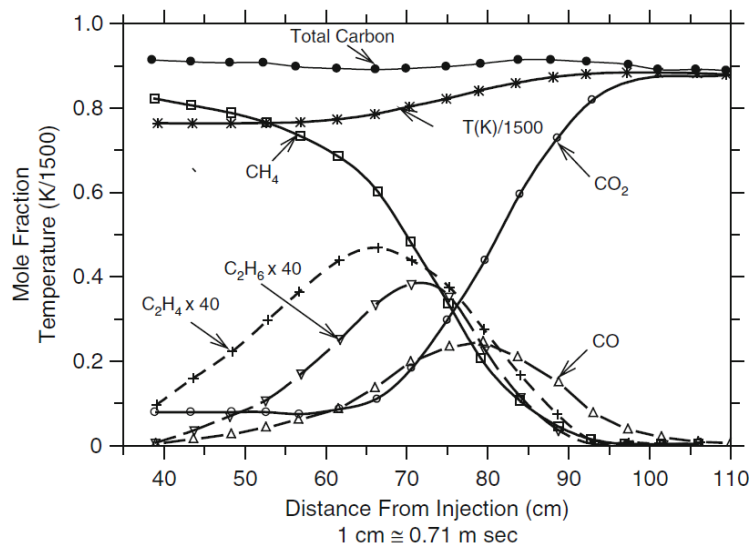


Figure 2 : Mesures expérimentales du taux de réaction méthane/air.

Les valeurs de A_0 et Ea sont trouvées en traçant $\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{R_u T}$ en fonction de $1/T$

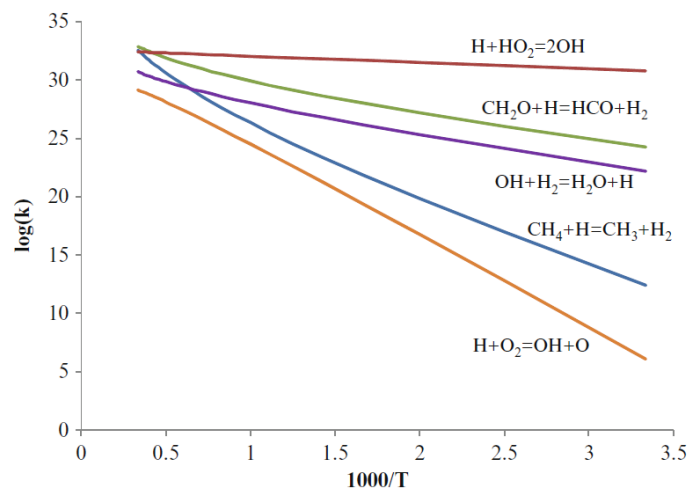


Figure 3 : Constante $K=K(T)$ pour la combustion méthane/air

Le taux de réaction est exprimé par :

$$\dot{q} = A_0[A]^a[B]^b \exp\left(-\frac{Ea}{RuT}\right) \quad (1.7)$$

Le taux de consommation du réactif A est exprimé par :

$$\frac{d[A]}{dt} = \bar{r}_A = -a\dot{q} \quad (1.8)$$

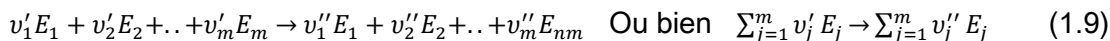
Ceux de B, C et D par :

$$\frac{d[B]}{dt} = \bar{r}_B = -b\dot{q}, \quad \frac{d[C]}{dt} = \bar{r}_C = +c\dot{q} \quad \text{et} \quad \frac{d[D]}{dt} = \bar{r}_D = +d\dot{q}$$

Le signe positif dans C et D signifie une production.

Cas général

Soit une réaction sous la forme générale :

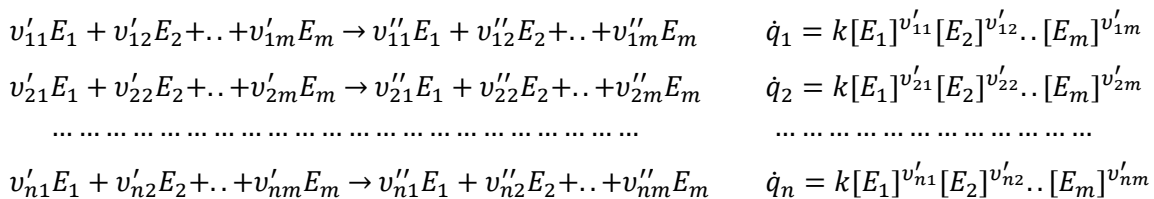


Le taux de réaction ou d'avancement s'écrit :

$$\dot{q} = \frac{1}{(v''_1 - v'_1)} \frac{d[E_1]}{dt} = \frac{1}{(v''_2 - v'_2)} \frac{d[E_2]}{dt} = \dots = \frac{1}{(v''_m - v'_m)} \frac{d[E_m]}{dt} = k[E_1]^{v'_1} [E_2]^{v'_2} \dots [E_m]^{v'_m} \quad (1.10)$$

Ici E_j sont les espèces, v'_j et v''_j sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits simultanément.

Si on a un mécanisme réactionnel de n réactions élémentaires pour m espèces, on écrit :



Par exemple, le taux de production de l'espèce E_1 dans tout le mécanisme s'écrit :

$$\frac{d[E_1]}{dt} = (v''_{11} - v'_{11})\dot{q}_1 + (v''_{21} - v'_{21})\dot{q}_2 + \dots + (v''_{n1} - v'_{n1})\dot{q}_n = \sum_{i=1}^n \text{pour } j=1 \quad v_{ij} \dot{q}_i$$

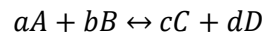
Avec $v_{ij} = (v''_{ij} - v'_{ij})$, les indices i et j notent les réactions et les espèces simultanément.

Pour une espèce quelconque j , le taux de production d'écrit :

$$\frac{d[E_j]}{dt} = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \dot{q}_i = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \prod_{l=1}^m [E_l]^{\nu'_{il}} \quad j = 1, m \quad (1.11)$$

1.2.2 Constante d'équilibre :

La procédure peut être généralisée pour les réactions réversibles :



Si on note par k_f la constante du taux de réaction direct et k_b celui indirect, le taux net d'avancement s'écrit :

$$\dot{q} = k_f [A]^a [B]^b - k_b [C]^c [D]^d \quad (1.12)$$

A l'équilibre chimique, les taux de réaction direct et indirect sont égaux :

$$\dot{q} = k_f [A]_{eq}^a [B]_{eq}^b - k_b [C]_{eq}^c [D]_{eq}^d = 0 \quad (1.13)$$

On note le rapport $k_c = \frac{k_f}{k_b}$ la constante d'équilibre basée sur les concentrations k_c peut être déterminée par les propriétés thermodynamiques de la réaction :

$$k_c = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = k_p(T) \left(\frac{RuT}{101.3KPa} \right)^{a+b-c-d} \quad (1.14)$$

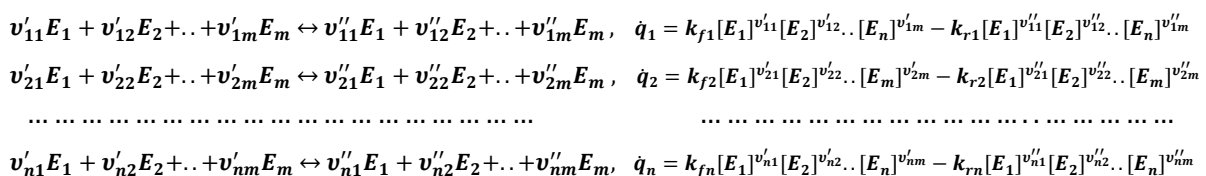
Avec :

$$k_p(T) = \exp \left\{ \frac{a\bar{g}_A^0 + b\bar{g}_B^0 - c\bar{g}_C^0 - d\bar{g}_D^0}{RuT} \right\} \quad (1.15)$$

Avec \bar{g}_i^0 est l'énergie libre de Gibbs.

Cas général

Soit le mécanisme général composé de n réactions élémentaires réversibles avec m espèces chimique. Pour chaque espèce E_j , on associe deux constantes du taux de réaction directe k_{fj} et inverse k_{rj} . Le mécanisme et les taux de chaque réaction s'écrivent :



Le taux de réaction pour l'espèce E_j s'écrit :

$$\frac{d[E_j]}{dt} = \sum_{i=1}^n (v_{ij} k_{fi} [E_1]^{v'_{1j}} [E_2]^{v'_{2j}} \dots [E_m]^{v'_{mj}} - v_{ij} k_{bi} [E_1]^{v''_{1j}} [E_2]^{v''_{2j}} \dots [E_m]^{v''_{mj}})$$

Qui peut s'écrire aussi :

$$\frac{d[E_j]}{dt} = \sum_{i=1}^n v_{ij} \left(k_{fi} \prod_{l=1}^m [E_l]^{v'_{il}} - k_{bi} \prod_{l=1}^m [E_l]^{v''_{il}} \right) \quad j = 1, m \quad (1.16)$$

A l'équilibre thermodynamique on a $\frac{d[E]}{dt} = 0$ cela donne :

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{\prod_{l=1}^m [E_l]^{v''_{il}}}{\prod_{l=1}^m [E_l]^{v'_{il}}} = \prod_{l=1}^m [E_l]^{(v''_{il} - v'_{il})} = K_C \quad (1.17)$$

K_C est la constante d'équilibre basée sur les concentrations.

L'équation (1.16) peut s'écrire en introduisant (1.17) comme suit :

$$\frac{d[E_j]}{dt} = \sum_{i=1}^n v_{ij} k_{fi} \prod_{l=1}^m [E_l]^{v'_{il}} \left(1 - \frac{1}{K_C} \prod_{l=1}^m [E_l]^{(v''_{il} - v'_{il})} \right) \quad j = 1, m \quad (1.18)$$

Cette équation montre qu'on peut calculer k_b pour une réaction si on connaît $\frac{d[E_j]}{dt}$ et K_C .

On peut également calculer la constante d'équilibre basée sur les fractions massiques, molaires ou même densités.

1.3 Ordres des réactions chimiques élémentaires:

1.3.1 Réactions du premier ordre

Le taux de réaction d'une réaction du premier ordre est généralement associé à la dissociation ou recombinaison d'une molécule



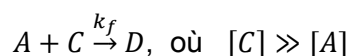
Est $\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[A_2]}{dt} = k_f [A_2]^1 \quad (1.20)$

Après séparation de variables et intégration entre 0 ($[A_2](t=0) = [A_2]_0$) et t , $[A_2](t)$ on

trouve : $-\ln[A_2] \Big|_{[A_2]_0}^{[A_2](t)} = k_f(t - 0)$

$$\ln \frac{[A_2]_0}{[A_2](t)} = k_f t \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[A_2](t)}{[A_2]_0} = -k_f t \quad \text{c.à.d.} \quad [A_2](t) = [A_2]_0 \exp(-k_f t) \quad (1.21)$$

Cette équation donne la concentration de $[A_2]$ en fonction du temps. Elle s'applique aussi pour le cas de la réaction :



Puisque $[C] \gg [A]$, l'expression du taux de production est donnée par :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} = -k_f[A]^1[C]^1 = k'[A]^1$$

Où k' est une nouvelle constante, qui peut être définie car la concentration de $[C]$ est approximativement constante.

On voit bien que la décomposition de A_2 est une réaction unimoléculaire qui obéit à la cinétique du premier ordre et la réaction $A + C \xrightarrow{k_f} D$ est une réaction bi-moléculaire qui obéit aussi à la cinétique du premier ordre. Alors, toutes les réactions unimoléculaires sont du premier ordre, mais pas toutes les réactions du premier ordre sont unimoléculaires.

Reprenons la relation (1.21) et traçons $\ln \frac{[A_2](t)}{[A_2]_0}$ en fonction du temps, on va avoir une droite de pente négative (voir figure 4). On note que lorsque la concentration initiale est doublée, le taux de réaction aussi est doublé.

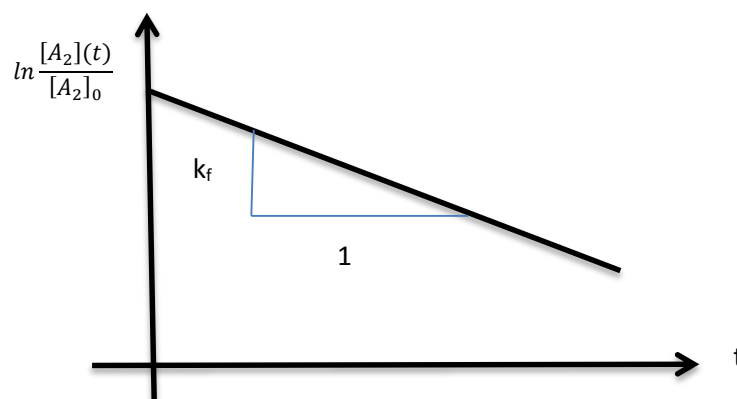


Figure 4 : Variation des réactifs en fonction du temps pour une réaction du premier ordre

1.3.2 Réactions du second ordre

La plupart des réactions sont bi moléculaires, c'est pourquoi les réactions chimiques suivent une cinétique du second ordre. Prenons quelques types de réactions et calculons leurs taux d'avancement.

a) Pour une réaction bi moléculaire du second ordre de la forme

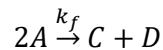


Le taux de consommation de A est :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[AB]}{dt} = -k_f[A]^1[B]^1 \quad (1.23)$$

Si dans cette réaction $[A] = [B]$, l'équation différentielle pour cette réaction peut être résolue directement comme on va voir dans ce qui suit.

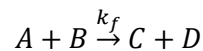
b) Prenons la réaction bi moléculaire du second ordre suivante :



le taux de réaction s'écrit :

$$\frac{-1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_f[A]^2$$

c) Le taux de réaction peut être aussi exprimé en termes de concentration de la portion consommée des réactifs dans la réaction. Par exemple, soit la réaction du second ordre (dite réaction de transfert d'atomes) :



Les concentrations des espèces A et B sont données par :

$$[A] = [A]_0 - [x]$$

$$[B] = [B]_0 - [x]$$

Avec $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations initiales et $[x]$ est la portion consommée de A et B dans la réaction. Le taux d'avancement pour cette réaction est :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k_f[A]^1[B]^1$$

Ou bien

$$\frac{d[x]}{dt} = k_f([A]_0 - [x])([B]_0 - [x])$$

Si $[B]_0 \neq [A]_0$, on multiplie les deux membres de l'équation par :

$$\frac{([B]_0 - [A]_0)dt}{([A]_0 - [x])([B]_0 - [x])}$$

On obtient

$$\frac{([B]_0 - [A]_0)d[x]}{([A]_0 - [x])([B]_0 - [x])} = k_f([B]_0 - [A]_0)dt$$

En divisons le dénominateur de la partie droite et on intégrant on obtient :

$$\ln \frac{([x] - [B]_0)}{([x] - [A]_0)} = k_f([B]_0 - [A]_0)t + cste$$

Si on veut trouver k_f , on utilise le fait que à $t = 0$, $[x] = 0$ on aura $cste = \ln \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \right)$ d'où

$$k_f = \frac{1}{([B]_0 - [A]_0)t} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - [x])}{[A]_0([B]_0 - [x])} \quad (1.24)$$

Si $[B]_0 = [A]_0$, on montre que $k_f = \frac{[x]}{[A]_0([B]_0 - [A]_0)t}$

d) On peut considérer la réaction suivante du second ordre si $m = 2$.



Le taux de consommation de l'espèce M_i est :

$$\frac{d[M_i]}{dt} = -k_f[M_i]^2 \quad (1.26)$$

Cette expression du taux implique que lorsqu'on double la concentration de chaque espèce, on quadruple le taux de réaction.

L'intégration de (1.26) donne : $\frac{1}{[M_i](t)} - \frac{1}{[M_i]_0} = k_f t$ (1.27)

Si on trace $\frac{1}{[M_i](t)}$ en fonction du temps, on trouve une ligne avec une pente positive (figure 5)

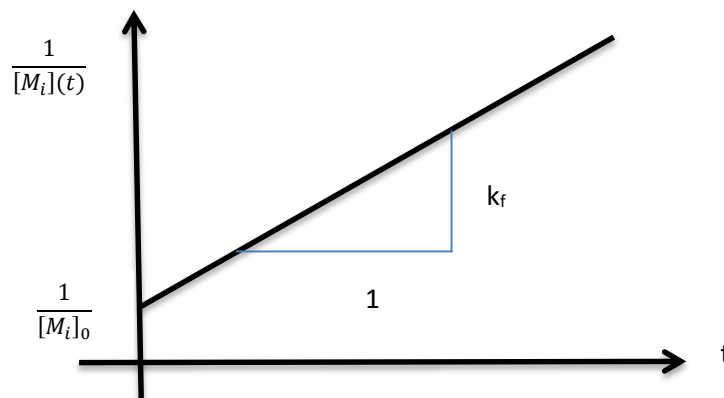
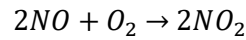


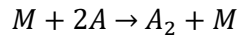
Figure 5 : Variation des réactifs en fonction du temps pour une réaction du deuxième ordre

1.3.3 Réactions du troisième ordre

Un exemple de réaction du troisième ordre qui fait intervenir trois molécules est :



Un autre exemple est la réaction de recombinaison



Le taux de réaction de cette étape est

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_f [M]^1 [A]^2$$

Si la concentration de M est constante, elle peut être combiné avec k_f pour donner $k' = k_f [M]^1$ ce qui réduit l'ordre de la réaction de trois à deux.

1.4 Echelles de temps chimiques :

Dans l'analyse des procédés de combustion, il est important de connaître les échelles de temps de la chimie. Plus précisément ; connaître l'ordre de grandeur du temps chimique par rapport à celui des autres phénomènes tels que la convection et le mélange. On va développer des expressions qui permettent une estimation des échelles de temps caractéristiques des réactions élémentaires.

1.4.1 Définition du temps chimique :

On définit le temps chimique caractéristique, τ_{ch} , par le temps nécessaire pour que la concentration $[A]$ diminue $1/e$ fois de sa valeur initiale $[A]_0$ (ici $e = 2.718$) c. à. d :

$$\frac{[A](\tau_{ch})}{[A]_0} = 1/e \quad (1.28)$$

1.4.2 Temps caractéristique pour une réaction unimoléculaire :

Soit une réaction d'une molécule qui donne des produits, sa constante du taux est k_u



Le taux de consommation de l'espèce A est :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_u [A] \quad (1.30)$$

Si on donne la concentration initiale de A, à $t=0$ $[A] = [A]_0$, on peut intégrer (1.30) ce qui donne :

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-k_u t) \quad (1.31)$$

De l'équation (1.31), on peut écrire :

$$\frac{[A](\tau_{ch})}{[A]_0} = \exp(-k_u \tau_{ch}) = 1/e \quad (1.32)$$

Cela donne :

$$\tau_{ch} = 1/k_u \quad (1.33)$$

On remarque que le temps chimique est seulement fonction de la constante d'Arrhenius.

1.4.3 Temps caractéristique pour une réaction bimoléculaire :

Soit la réaction biomoléculaire suivante :



Le taux de réaction de l'espèce A est :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{bi}[A][B] \quad (1.35)$$

Puisque les concentrations de A et B sont reliées par la stœchiométrie, chaque mole consommée de A a son équivalent de B . On peut écrire donc :

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] \quad (1.36)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{bi}[A][B] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k_{bi}[B]dt \quad (1.37)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_{bi}[A][B] \Rightarrow \frac{d[B]}{[B]} = -k_{bi}[A]dt \quad (1.38)$$

Si on fait (1.37)-(1.38), on aura :

$$\frac{d[A]}{[A]} - \frac{d[B]}{[B]} = -k_{bi}([B] - [A])dt \quad (1.39)$$

En utilisant (1.36) et en intégrant, on trouve :

$$\frac{[A](t)}{[B](t)} = \frac{[A]_0}{[B]_0} \exp(k_{bi}([A]_0 - [B]_0)t) \quad (1.40)$$

En utilisant (1.36) on peut écrire :

$$\frac{[A](t)}{[A](t) + [B]_0 - [A]_0} = \frac{[A]_0}{[B]_0} \exp(k_{bi}([A]_0 - [B]_0)t)$$

En remplaçant par τ_{ch} et en utilisant (1.28) on trouve après réarrangement :

$$\tau_{ch} = \frac{\ln(e + (1-e)[A]_0/[B]_0)}{k_{bi}([B]_0 - [A]_0)} \quad (1.41)$$

Généralement, on a un réactif en abondance par rapport à l'autre. Soit $[B]_0 \gg [A]_0$, l'équation se simplifie à :

$$\tau_{ch} = \frac{1}{k_{bi}[B]_0} \quad (1.42)$$

Dans ce cas, on voit que le temps caractéristique est fonction de la constante d'Arrhenius et de la concentration du réactif en abondance.

1.4.4 Temps caractéristique pour une réaction trimoléculaire :

Dans ce cas on a :



Dans le cas des systèmes à températures constante, la concentration de M est constante.

Le taux de consommation de A est donné par :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{tri}[M][A][B] \quad (1.44)$$

Ici, si M est constante, la valeur $k_{tri}[M]$ est constante ce qui nous ramène au cas de deux molécules :

$$\tau_{ch} = \frac{\ln(e+(1-e)[A]_0/[B]_0)}{k_{tri}[M]([B]_0-[A]_0)} \quad (1.45)$$

Si $[B]_0 \gg [A]_0$, l'équation se simplifie à :

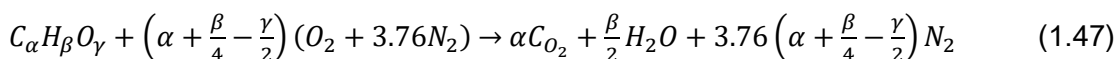
$$\tau_{ch} = \frac{1}{k_{bi}[M][B]_0} \quad (1.46)$$

1.5 Modèle simplifié de la chimie de combustion :

On a constaté que la résolution de la chimie détaillée couplée au champ d'écoulement est très délicate voire impossible. Une description simplifiée de la cinétique chimique est nécessaire pour les problèmes d'engineering. Pour les combustibles pur ou à une seule composante, une réaction ou une étape est souvent utilisée dans les simulations des cas pratiques.

1.5.1 Réaction globale à une étape :

Soit la réaction globale suivante entre le fuel et l'oxydant et qui donne les produits :



Pour les réactions globales, le taux de réaction ou d'avancement global est exprimé par :

$$\dot{q} = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RuT}\right) [Fuel]^m [O_2]^n \quad (1.48)$$

Le facteur pré exponentiel, l'énergie d'activation et les exposants m et n sont obtenus expérimentalement. Ces exposants diffèrent de ceux stœchiométriques utilisés dans le cas des réactions élémentaires. Les concentrations du fuel et l'oxydant sont exprimés en $mole/cm^3$ et le taux d'avancement en $mole/(cm^3s)$. La valeur de l'énergie d'activation est grande, c'est pourquoi le taux d'avancement est fortement dépendant de la température

(figure 4). A cause de cette dépendance, le taux d'avancement va aussi dépendre de la richesse qui influe sur la température de la flamme de combustion (figure 5).

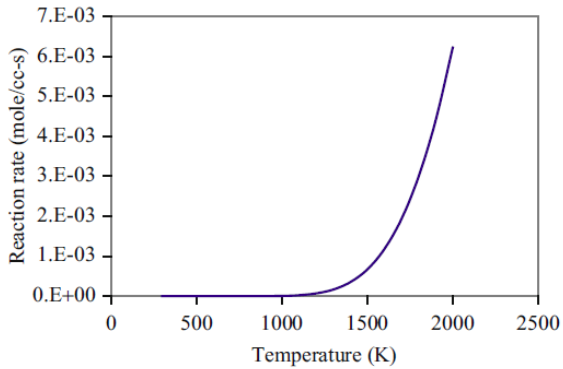


Figure 6 : Taux de réaction en fonction de la température

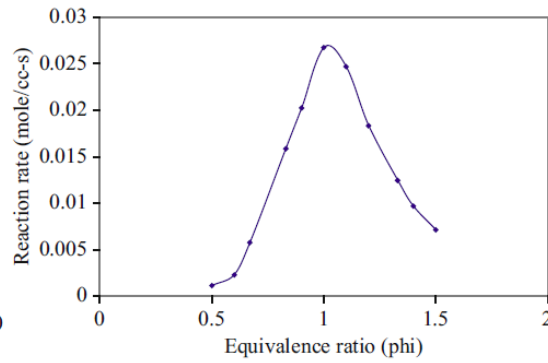


Figure 7 : Taux de la réaction en fonction de la richesse

Fuel	A_0	E_a (kcal/mol)	a	b
CH_4^*	$1.3 \cdot 10^9$	48.4	-0.3	1.3
CH_4	$8.3 \cdot 10^5$	30	-0.3	1.3
C_2H_6	$1.1 \cdot 10^{12}$	30	0.1	1.65
C_3H_8	$8.6 \cdot 10^{11}$	30	0.1	1.65
C_4H_{10}	$7.4 \cdot 10^{11}$	30	0.15	1.6
C_5H_{12}	$6.4 \cdot 10^{11}$	30	0.25	1.5
C_6H_{14}	$5.7 \cdot 10^{11}$	30	0.25	1.5
C_7H_{16}	$5.1 \cdot 10^{11}$	30	0.25	1.5
C_8H_{18}	$4.6 \cdot 10^{11}$	30	0.25	1.5
C_9H_{20}	$4.2 \cdot 10^{11}$	30	0.25	1.5
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$3.8 \cdot 10^{11}$	30	0.25	1.5
CH_3OH	$3.2 \cdot 10^{11}$	30	0.25	1.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1.5 \cdot 10^{12}$	30	0.15	1.6
C_6H_6	$2.0 \cdot 10^{11}$	30	-0.1	1.85
C_7H_8	$1.6 \cdot 10^{11}$	30	-0.1	1.85

^a Units of A_0 : $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{1-a-b}/\text{s}$.

Tableau 1 : Différentes constantes pour les taux de réactions globales ($a=m$, $b=n$)

Les taux de consommation du fuel et de l'oxygène sont :

$$\bar{r}_{fuel} = \frac{d[Fuel]}{dt} = -\dot{q} \quad (1.49)$$

$$\bar{r}_{O_2} = \frac{d[O_2]}{dt} = -\left(\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2}\right) \dot{q} \quad (1.50)$$

Les taux de production de CO_2 et H_2O sont :

$$\bar{r}_{CO_2} = \frac{d[CO_2]}{dt} = \alpha \dot{q} \quad (1.51)$$

$$\bar{r}_{H_2O} = \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{\beta}{2} \dot{q} \quad (1.52)$$

1.5.2 Dépendance du taux de réaction de la pression :

En plus de sa forte dépendance de la température, le taux d'avancement de la réaction dépend aussi de la pression à travers la concentration des espèces, on a :

$$\begin{aligned} \dot{q} &= A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RuT}\right) [Fuel]^m [O_2]^n \\ &= A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RuT}\right) x_{fuel}^m x_{O_2}^n \left(\frac{P}{RuT}\right)^{m+n} \propto P^{m+n} \end{aligned} \quad (1.53)$$

La somme $(m+n)$ est toujours positive allant de 1.0 à 1.75. Pour $(m+n) = 1.7$, la pression passe de 1 à 2 atm, le taux de réaction sera triplé. Le temps de consommation d'écrit comme :

$$t_{chem} = \frac{[Fuel]}{\frac{d[Fuel]}{dt}} \propto \frac{P}{P^{m+n}} \propto P^{1-(m+n)} \propto P^{-0.75} \quad (1.54)$$

Avec $(m+n) = 1.75$, le temps de consommation à 1.013MPa décroît de 60% de sa valeur à 101.3KPa.

1.5.3 Taux de dégagement de la chaleur :

Une fois le taux de consommation du fuel et calculé, le taux de dégagement de la chaleur, ou la puissance du système de combustion peut être calculée par :

$$H_{RR} = -\frac{d[Fuel]}{dt} M_{fuel} \cdot Q_c \quad (1.55)$$

Où $Q_c = -\Delta H_R$ est la chaleur de combustion.

Le taux de dégagement de chaleur est un facteur très important dans les systèmes de combustion puisqu'il donne la puissance en chaleur utile pour la conversion en travail mécanique ou pour être contrôlée en cas d'incident.

Rappel des équations de transport et des propriétés physiques

Le transport de chaleur et des espèces produites par les réactions chimiques est un aspect essentiel de la plupart des procédés de combustion. Ces procédés peuvent être décrits par les principes de la mécanique des milieux continus utilisés dans la mécanique des fluides et les transferts de chaleur. Pour tenir compte des effets des réactions chimiques, des termes additionnels seront ajoutés dans les équations de conservation de masse, quantité de mouvement et d'énergie.

2.1 Rappel sur le transfert de chaleurs et de masse :

2.1.1 Transfert de la chaleur :

Dans les systèmes de combustion, la chaleur est transmise par conduction, convection et rayonnement.

a) Conduction

La conduction est le transfert moléculaire de l'énergie de la haute à la basse température. Les molécules à haute température ont beaucoup d'énergie et passent une partie de cette énergie aux autres à basse température. Le taux d'énergie transférée (J/s ou W) peut être calculé par la loi de Fourier de la conduction de chaleur :

$$\vec{q}_{cond} = -A\lambda\vec{\nabla}T, \quad (2.1)$$

Avec λ est la conductivité thermique du matériau ($\lambda \equiv \left[\frac{W}{mk}\right]$), A est la section et $\vec{\nabla}T$ est le gradient de température. Cette loi implique que la quantité de chaleur transférée est proportionnelle au gradient de la température.

b) Convection

La convection est la combinaison de deux mécanismes de transport d'énergie. Le premier est dû à la collision moléculaire (conduction) et le deuxième est le transport de l'énergie du à l'écoulement global du fluide (advection).

Si on traite la convection comme l'effet de ces deux phénomènes, qui sont la conduction et l'écoulement global du fluide, on peut appliquer la loi de Fourier de la conduction :

$$\vec{q}_{conv} = -A\lambda\vec{\nabla}T(u) \quad (2.2)$$

Où le gradient de la température est fonction de la vitesse du fluide. A cause de la condition de non glissement à la surface solide, le fluide forme une couche limite (CL) dynamique et thermique.

Si on considère le cas 1D, le gradient de température peut s'écrire :

$$-\frac{dT}{dx} \simeq \frac{T_c - T_f}{\delta} \quad (2.3)$$

Avec δ l'épaisseur de la CL thermique, on aura :

$$-A\lambda \frac{dT}{dx} \simeq A\lambda \frac{T_c - T_f}{\delta} = A\bar{h}(T_c - T_f) \quad (2.4)$$

Ici $h \left[\frac{W}{m^2K} \right]$ est le coefficient d'échange de chaleur convectif ($\bar{h} = \frac{\lambda}{\delta}$). Ce coefficient peut être évalué par le calcul ou l'expérience, dans plusieurs configurations, il est donné par :

$$\bar{h} = c \frac{\lambda}{L} Re^a Pr^b \quad (2.5)$$

Avec Re le nombre de Reynolds, Pr le nombre de Prandtl du fluide, L une longueur caractéristique, a et b et c sont des constantes empiriques.

c) Rayonnement

Le rayonnement est le transfert d'énergie à travers les ondes électromagnétiques qui ne nécessite aucun support, le flux radiatif est donné par :

$$\dot{q}_{rad} = F_{12} A \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4) \quad (2.6)$$

Ici T est la température de la substance rayonnante et T_∞ celle du milieu ambiant, ε est l'émissivité du corps ($0 \leq \varepsilon \leq 1$), σ_s est la constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2K^4}$), A la surface (m^2) de la substance rayonnante et F_{12} est un facteur géométrique .

2.1.2 Transport de masse :

La masse est transportée par advection et diffusion. L'advection est le transport des espèces à travers le mouvement du fluide, il est décrit par :

$$\dot{m}_{adv}'' = \rho_i u = \rho y_i u \quad (2.7)$$

L'exposant (") désigne un flux massique (à travers l'unité de surface) $\left[\frac{kg}{m^2s}\right]$, ρ_i la densité de l'espèce i qui est donnée en fonction de celle du mélange $\rho_i = \rho y_i$.

La diffusion est le transport de la masse due au gradient dans la concentration des espèces. La diffusion est décrite par la loi de Fick .

$$\dot{m}_{D,i}'' = -\rho D_i \frac{\partial y_i}{\partial x} \quad (2.8)$$

Ici D_i est la diffusion de l'espèce i $\left[\frac{m^2}{s}\right]$.

Pour illustrer ce phénomène prenons un domaine infini 1D. Initialement, à gauche on a le fuel et à droite l'oxydant (voir figure 1). La diffusion entre le fuel et l'oxydant commence à l'interface, formant une couche de mélange contenant le fuel et l'oxydant. D'un point de vue moléculaire les molécules migrent aux régions de basse concentration.

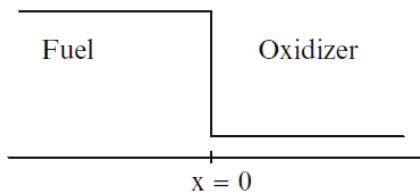


Figure 1 : Fuel et oxydant à l'état initial

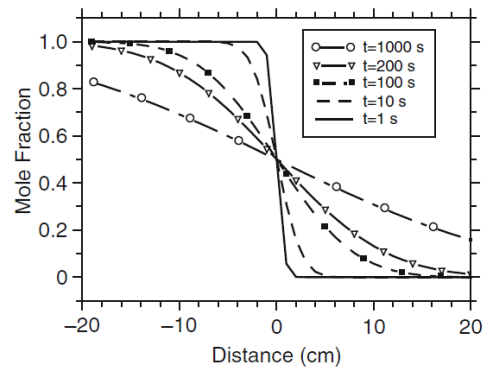
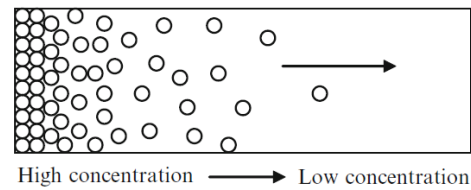


Figure 2 : Phénomène de diffusion (haut)

Distribution de la fraction massique (bas)

Au cours du temps, la couche de mélange évolue et sa taille (δ_D) est proportionnelle à $\sqrt{D_i t}$. La diffusion est initiée premièrement par le gradient de concentration d'espèces et deuxièmement par celui de la température ainsi que le gradient de pression.

La masse de l'espèce i , peut être créée ou détruite par les réactions chimiques à un taux de :

$$\dot{m}_{i,gen}'' = \bar{r}_i M_i \left[\frac{kg}{m^3 s} \right], \text{ avec } \bar{r}_i \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \text{ et } M_i \left[\frac{kg}{kmol} \right] \quad (2.9)$$

\bar{r}_i est le taux de production de l'espèce i .

2.2 Conservation de la masse et des espèces dans la combustion :

Puisque la combustion ne crée ou détruit la masse, l'équation de la conservation de la masse s'applique :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.10)$$

En 1D en coordonnée x , l'équation s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \quad (2.11)$$

Contrairement à la conservation de la masse totale, la combustion crée et détruit les espèces. En plus des lois de conservation, la prédiction de la combustion nécessite des relations pour calculer chaque espèce chimique. Pour les combustibles gazeux, une équation simplifiée de conservation peut être trouvée en se basant sur les modèles d'advection, diffusion et génération due aux réactions chimiques.

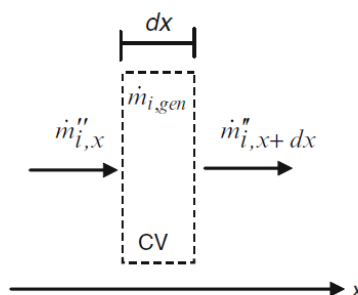


Figure 3 : Volume de contrôle 1D pour la conservation des espèces

Considérons un domaine unidimensionnel avec une épaisseur dx et section de surface unitaire (Figure 3). Le volume de ce volume de contrôle est $V = dx.1 = dx$. La conservation des espèces donne :

$$\frac{dm_{i,cv}}{dt} = m''_{i,x} - m''_{i,x+dx} + m'''_{i,gen} dx \quad (2.12)$$

Où le flux de masse dû à la convection et la diffusion peut être exprimé par :

$$\dot{m}''_{i,x} = \dot{m}''_{adv} + \dot{m}''_{Di} = \rho u y_i - \rho D_i \frac{\partial y_i}{\partial x} \quad (2.13)$$

Et en développant en série de Taylor et en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1

$$\dot{m}''_{i,x+dx} = \dot{m}''_{i,x} + \frac{\partial \dot{m}''_{i,x}}{\partial x} dx \quad (2.14)$$

En remplaçant (2.14) dans (2.12), on obtient

$$\frac{\partial m_{i,cv}}{\partial t} = - \frac{\partial \dot{m}''_{i,x}}{\partial x} dx + m'''_{i,gen} dx \quad (2.15)$$

La masse de l'espèce i dans le volume de contrôle est :

$$m_{i,cv} = \rho_i V = \rho y_i V \quad (2.16)$$

La substitution de (2.9), (2.13) et (2.16) dans (2.15) mène à :

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} dx = - \frac{\partial}{\partial x} (\rho u y_i) dx + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) dx + \bar{r}_i M_i dx \quad (2.17)$$

Après élimination de dx , on obtient :

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u y_i)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) + \bar{r}_i M_i \quad (2.18)$$

En utilisant l'équation de continuité, la partie gauche se simplifie :

$$\rho \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho u \frac{\partial y_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) + \bar{r}_i M_i \quad (2.19)$$

Si ρD_i est constante, l'équation se simplifie à :

$$\rho \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho u \frac{\partial y_i}{\partial x} = \rho D \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + \bar{r}_i M_i \quad (2.20)$$

2.3 Conservation de la quantité de mouvement :

Cette équation n'est pas affectée directement par la combustion, il n'y a pas de termes supplémentaires à ajouter, elle s'écrit donc :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + u \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + X \quad (2.21)$$

Avec X, la force de volume.

2.4 Conservation d'énergie :

Le procédé de combustion fait intervenir multiples procédés chimiques incluant le transport des réactifs à travers l'écoulement de fluide, le transfert de chaleur et de masse et la cinétique chimique. Pour les combustibles gazeux, on va dériver une équation d'énergie en unidimensionnel (1^{ère} loi de la thermodynamique).

2.4.1 Termes dans l'équation de la conservation d'énergie :

a) **Conduction** : la loi Fourier de la conduction

$$\dot{q}''_{cond} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad k \text{ conductivité thermique en } \frac{W}{mk}$$

b) **Advection** :

$$\dot{q}''_{conv} = \rho u h, \quad h \text{ est l'enthalpie spécifique } u \text{ est la vitesse du fluide et } \rho \text{ la densité.}$$

c) **Pertes par radiation**

$$\dot{q}''_{rad} = \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4)$$

d) **Combustion** : traitée comme une génération d'énergie interne

$$\dot{q}''_{comb} = \bar{r}_{fuel} \bar{Q}_c V$$

e) **Diffusion de masse** : l'énergie transportée par la « diffusion » est :

$$\sum_{i=1}^k \rho V_i y_i h_i \quad \text{avec} \quad V_i = -\frac{D}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial x}$$

V_i : est la vitesse de diffusion de l'espèce i dans le mélange, si on remplace :

$$\sum_{i=1}^k \rho V_i y_i h_i = -\sum_{i=1}^k \rho D \frac{\partial y_i}{\partial x} h_i$$

En utilisant la règle de différentiation en inverse :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \rho V_i y_i h_i &= - \sum_{i=1}^k \rho D \frac{\partial y_i}{\partial x} h_i = - \sum_{i=1}^k \rho D \frac{\partial y_i h_i}{\partial x} + \sum_{i=1}^k \rho D \frac{\partial h_i}{\partial x} y_i \\ &= \rho D \frac{\partial h}{\partial x} + \rho D \sum_{i=1}^k \frac{\partial h_i}{\partial x} y_i \end{aligned}$$

Pour simplifier, on prend $C_p = \text{cte}$, on aura :

$$\frac{\partial h}{\partial x} = C_p \frac{\partial T}{\partial x}$$

Et

$$\sum_{i=1}^k \rho V_i y_i h_i = -\rho D \frac{\partial h}{\partial x} + \rho D \sum_{i=1}^k C_p \frac{\partial T}{\partial x} y_i = -\rho D C_p \frac{\partial T}{\partial x} + \rho D C_p \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

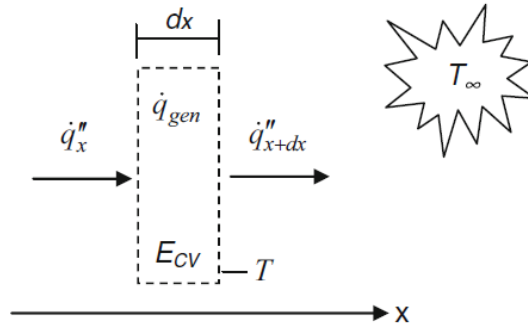


Figure 4 : Volume de contrôle 1D pour la conservation d'énergie

2.4.2 Dérivation de l'équation de conservation d'énergie en 1D :

soit un domaine avec une épaisseur dx et une section unitaire, le volume de contrôle est $V = dx$, la première loi de la thermodynamique donne :

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = (\dot{q}''_x - \dot{q}''_{x+dx}) - A \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4) + \bar{f}_{fuel} \bar{Q}_c V \quad (2.22)$$

Avec E_{cv} est l'énergie interne dans le volume de contrôle, A est la section de la surface rayonnante, et

$$\dot{q}''_x = \rho u h - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.23)$$

En utilisant les lois de la thermodynamique :

$$E_{cv} = m e = m(h - Pv) = mh - PV = \rho V h - PV \quad (2.24)$$

L'équation précédente devient :

$$\frac{\partial \rho V h}{\partial t} - \frac{\partial P V}{\partial t} = (\dot{q}_x'' - \dot{q}_{x+dx}'') - A \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4) + \bar{r}_{fuel} \bar{Q}_c V \quad (2.25)$$

En divisons par V , l'équation s'écrit :

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{(\dot{q}_x'' - \dot{q}_{x+dx}'')}{dx} - \frac{A}{V} \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4) + \bar{r}_{fuel} \bar{Q}_c \quad (2.26)$$

Substituant

$$\dot{q}_x'' = \rho u h - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.27)$$

Prenons la limite $dx \rightarrow 0$, et réarrangeant, on obtient :

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial \rho u h}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{A}{V} \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4) + \bar{r}_{fuel} \bar{Q}_c \quad (2.28)$$

En utilisant l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \quad (2.28)$$

L'équation d'énergie devient :

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho u \frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{A}{V} \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4) + \bar{r}_{fuel} \bar{Q}_c \quad (2.29)$$

L'enthalpie totale s'écrit :

$$h = h_f^0 + \int_{T_0}^T C_p dt \quad (2.30)$$

Pour simplifier, on suppose que C_p est constante, on aura :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{et} \quad \frac{\partial h}{\partial x} = C_p \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.31)$$

Si $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$ et $\lambda = cte$, l'équation 1D simplifiée d'énergie en termes de température s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{A}{V} \varepsilon \sigma_s (T^4 - T_\infty^4) + \bar{r}_{fuel} \bar{Q}_c \quad (2.32)$$

2.5 Propriétés physiques : Viscosité, conductivité et diffusivité

Pour connaître la dépendance des propriétés de transport de la température et de la pression on fait recours à la théorie cinétique des gaz, la théorie la plus simple traite les molécules comme des sphères rigides qui interagissent élastiquement ce qui donne les relations suivantes :

Viscosité :

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi M k_B T}}{\pi d^2} \alpha \sqrt{T} \left[\frac{Kg}{ms} \right] \quad (2.33)$$

Conductivité :

$$\lambda = \frac{25}{32} \frac{c_v \sqrt{\pi M k_B T}}{\pi d^2 M} \alpha \sqrt{T} \left[\frac{J}{mKs} \right] \quad (2.34)$$

Coefficient de diffusion :

$$D = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi M k_B T}}{\pi d^2} \frac{1}{\rho} \alpha \frac{T^{3/2}}{P} \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (2.35)$$

Avec d est le diamètre des molécules, M la masse molaire, k_B la constante de Boltzmann, T température et ρ la densité.

Chapitre 03: **Flammes prémélangées**

Ce mode de combustion implique le mélange préalable du fuel et de l'oxydant, les flammes de prémélange sont présentes dans plusieurs applications par exemple le chauffage domestique et les chambres de turbines à gaz. Le combustible et l'oxydant sont mélangés avant d'être introduit dans la chambre, la combustion est initiée par une étincelle ou une flamme pilote, créant une flamme qui se propage dans les gaz frais. Il est important de comprendre les caractéristiques pour construire un tel brûleur. Quelques questions se posent :

- A quelle vitesse la flamme consomme le mélange frais ?
- Comment varie la propagation de la flamme avec les conditions d'opérations comme la richesse, température et la pression ?
- D'un point de vue protection, comment peut-on stopper la propagation d'une flamme prémélangée?

1) Procédés physiques dans une flamme prémélangée

Prenons par exemple une flamme qui se propage dans une conduite (figure 1), la zone de réaction ou front de flamme est très mince, toujours quelques millimètre pour les hydrocarbures dans les conditions ambiantes.

Dans la zone de préchauffage, la température des réactifs (gaz frais) augmente graduellement à une température élevée près de la zone de réaction. Lorsque la température des réactifs atteint celle d'ignition du fuel, les réactions chimiques deviennent rapides marquant le front de la zone de réaction (flamme).

- Dans la flamme, le taux de réaction augmente rapidement puis diminue lorsque le fuel et l'oxydant sont consommés et les produits sont générés.
- A cause de la concentration des espèces, les réactifs diffusent vers la zone de réactions et leurs concentrations dans la zone de préchauffage diminue lorsqu'ils s'approchant de la zone de réactions.

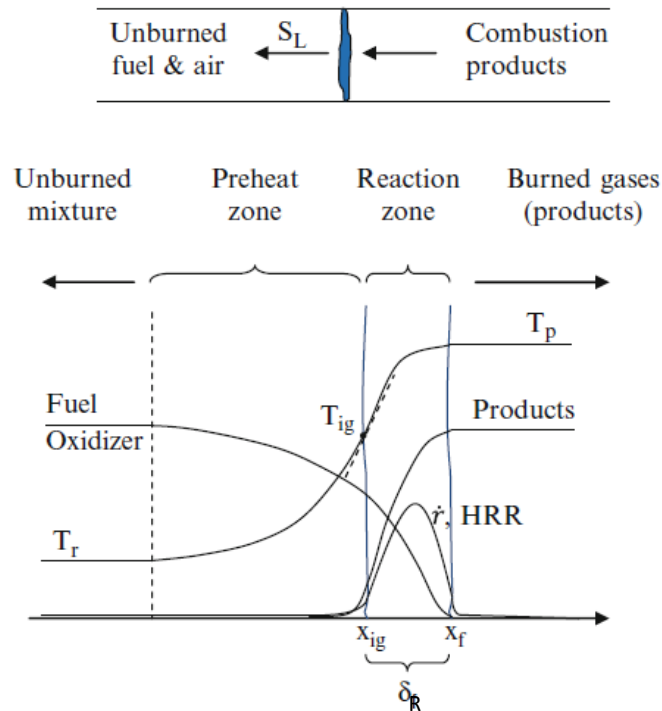


Figure 1 : Schéma d'une flamme de prémélange qui se propage dans une conduite de gauche à droite

Différentes espèces dans la zone de réaction deviennent moléculairement existées à hautes températures et émettent des radiations à différentes longueurs d'ondes qui donnent différentes couleurs.

- Pour les mélanges pauvres d'hydrocarbures et d'air, la couleur bleue est due au rayonnement du radical CH excité,
- Le rayonnement du CO_2 , vapeur d'eau, et les particules de suies produit une couleur orange.
- Pour les mélanges riches, une couleur verte des molécules de C_2 existées est observée.

La propagation de la flamme à travers le mélange frais dépend de deux procédés consécutifs.

1. La chaleur produite dans la zone de réaction et transférée pour chauffer le mélange frais à la température d'ignition.

2. Les réactifs chauffés réagissent chimiquement dans la zone de réaction.

Ces deux procédés sont importants dans le maintien de la flamme. La vitesse de propagation de la flamme va dépendre de ces deux procédés et des propriétés chimiques des réactifs.

2) Calcul de la vitesse et de l'épaisseur de la flamme :

Une simple analyse « thermique » (Mallard et Le Chatelier), peut être utilisée pour estimer la vitesse et l'épaisseur de la flamme et leurs dépendances des conditions opératoires. Considérons premièrement la zone de préchauffage, puisque la température est inférieure à celle de l'auto ignition, les réactions chimiques sont négligeables. Prenons un volume de contrôle autour de la zone de préchauffage jusqu'à la position où la température atteint celle de l'ignition (à droite de la zone de préchauffage dans la figure 1). L'équation d'énergie stationnaire s'écrit :

$$\rho C_p u \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

En intégrant du début de la zone de préchauffage à la zone où la température atteint celle de l'ignition T_{ig} :

$$\int_0^{X_{ig}} \rho C_p u \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_0^{X_{ig}} \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx \quad (3.2)$$

$$\rho_r C_p S_L (T_{ig} - T_r) = \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{X_{ig}} \approx \lambda \frac{T_p - T_{ig}}{\delta_R} \quad (3.3)$$

Avec :

S_L la vitesse de propagation de la flamme dans le mélange frais ($u = S_L$),

T_{ig} est la température d'ignition,

T_r et ρ_r sont respectivement la température et la **densité** du mélange des réactifs,

C_p est la chaleur spécifique (supposée constante),

λ est la conductivité thermique (supposée constante),

T_p est la température des produits de combustion dans la zone brûlée.

Le gradient de température est approximé par $(T_p - T_{ig})/\delta_R$ où δ_R est l'épaisseur de la zone de réaction, où bien « épaisseur de la flamme ».

Considérons le bilan d'énergie sur tout le volume de contrôle incluant la zone de préchauffage et de réaction, l'intégration de l'équation d'énergie donne :

$$\int_0^{x_f} \rho C_p u \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_0^{x_f} k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx + \int_0^{x_f} \bar{\dot{\nu}}_{fuel} \bar{Q}_c dx \quad (3.4)$$

$$\rho_r C_p S_L (T_P - T_r) = \lambda \frac{T_P - T_P}{\delta} + \delta_R \bar{\dot{\nu}}_{fuel,av} \bar{Q}_c \quad (3.5)$$

$$\underbrace{\rho_r C_p S_L (T_P - T_r)}_{\text{Energie convective}} = \underbrace{\delta_R \bar{\dot{\nu}}_{fuel,av} \bar{Q}_c}_{\text{Energie de combustion}} \quad (3.6)$$

Avec :

$\bar{\dot{\nu}}_{fuel,av}$ est la moyenne du taux de consommation du fuel sur toute la flamme,
 \bar{Q}_c est la chaleur dégagée par mole du fuel brûlé.

Ces deux équations (3.3) et (3.6) peuvent donner S_L et δ_R , leurs produit est :

$$\begin{aligned} \rho_r C_p S_L (T_{ig} - T_r) \rho_r C_p S_L (T_P - T_r) &= \bar{\dot{\nu}}_{fuel,av} \bar{Q}_c \lambda (T_P - T_{ig}) \\ \rho_r C_p S_L &= \left\{ \frac{\lambda (T_P - T_{ig}) \bar{\dot{\nu}}_{fuel,av} \bar{Q}_c}{(T_{ig} - T_r) (T_P - T_r)} \right\}^{1/2} \\ S_L &= \left\{ \frac{\lambda (T_P - T_{ig}) \bar{\dot{\nu}}_{fuel,av} \bar{Q}_c}{\rho_r C_p (T_{ig} - T_r) \rho_r C_p (T_P - T_r)} \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

La chaleur de combustion est approximativement reliée à la température de la flamme par :

$$\bar{Q}_c [Fuel]_r = \rho_r C_p (T_P - T_r) \quad (3.8)$$

Où $[Fuel]_r$ est la concentration du fuel (mole/cm³), dans les gaz frais $\bar{Q}_c \equiv [KJ/mole]$, la vitesse de la flamme devient :

$$S_L = \left\{ \frac{\lambda (T_P - T_{ig}) \bar{\dot{\nu}}_{fuel,av} / [Fuel]_r}{\rho_r C_p (T_{ig} - T_r)} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{\alpha (T_P - T_{ig})}{\tau_{chem} (T_{ig} - T_r)} \right\}^{1/2} \quad (3.9)$$

Où $\alpha = \frac{\lambda}{\rho_r C_p}$ est la diffusivité thermique (cm²/s) et $\tau_{chem} = [Fuel]_r / \bar{\dot{\nu}}_{fuel,av}$ est l'échelle de temps de la cinétique chimique.

En utilisant $\bar{Q}_c [Fuel]_r = \rho_r C_p (T_P - T_r)$, l'équation (3.6) devient :

$$S_L = \frac{\delta_R}{\tau_{chem}} \quad \text{or} \quad \delta_R = S_L \tau_{chem} \quad (3.10)$$

Cette équation montre que pour une vitesse de la flamme donnée, l'épaisseur est proportionnelle à l'échelle de temps de la cinétique chimique. Si la chimie est rapide, la flamme est mince (épaisseur très petite).

En substituant l'équation (3.9) dans (3.10) on trouve

$$\delta_R = S_L \tau_{chem} = \left\{ \frac{\alpha}{\tau_{chem}} \frac{(T_P - T_{ig})}{(T_{ig} - T_r)} \right\}^{1/2} \tau_{chem}$$

$$\delta_R = \left\{ \alpha \tau_{chem} \frac{(T_P - T_{ig})}{(T_{ig} - T_r)} \right\}^{1/2} \quad (3.11)$$

L'épaisseur de la flamme est généralement corrélée à la vitesse de la flamme à travers la diffusivité thermique. Cette corrélation est obtenue par la multiplication des équations (3.9) et (3.11), ce qui donne :

$$\delta_R \cdot S_L = \alpha \frac{(T_P - T_{ig})}{(T_{ig} - T_r)} \quad (3.12)$$

Le terme à droite de l'équation dépend de la thermodynamique du système de combustion. On peut estimer ce terme pour un fuel donné, par exemple la combustion du méthane air aux conditions ambiantes avec $T_r = 300k$, $T_P = 2250k$ et $T_{ig} \approx 810k$ on a $\delta_R \cdot S_L = 3.5\alpha$.

Le taux de consommation moyen du fuel $\bar{r}_{fuel,av}$ est fortement dépendant de la température, le choix de cette dernière pour l'évaluation du taux de consommation moyen a un grand impact sur les résultats. Cela veut dire que ces équations donnent seulement une estimation de S_L et δ_R .

Cependant, l'équation (3.9) est valable pour donner un aperçu sur la dépendance de la vitesse de la flamme de différents paramètres, incluant les propriétés de transport, la température, la pression et l'ordre du taux de réaction.

On utilisera l'épaisseur de la zone de réaction δ_R pour estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la flamme.

Dans la majorité des combustibles (hydrocarbures), la vitesse de la flamme pour un mélange stœchiométrique à l'état de référence est de 40 cm/s . Cependant, la vitesse de la flamme de l'hydrogène est 220 cm/s , cinq fois plus rapide.

Ces équations sont obtenues d'une analyse simple, des résultats plus précis peuvent être obtenus en résolvant par ordinateur les équations de transport pour les flammes 1D avec une chimie détaillée

3) Mesure de la vitesse de la flamme :

Les brûleurs du type Bunsen sont généralement utilisés pour déterminer la vitesse de la flamme laminaire. Le brûleur Bunsen est un tube métallique vertical à travers lequel un mélange air-fuel est introduit. La flamme forme une géométrie conique (voir figure 2) stationnaire relativement à l'observateur. L'angle du cône est déterminé par l'équilibre de vitesse locale du fluide avec la vitesse de propagation de la flamme. En utilisant les **réactions** géométriques, on peut déterminer la vitesse de la flamme $S_L = U_{jet} \sin(\alpha)$.

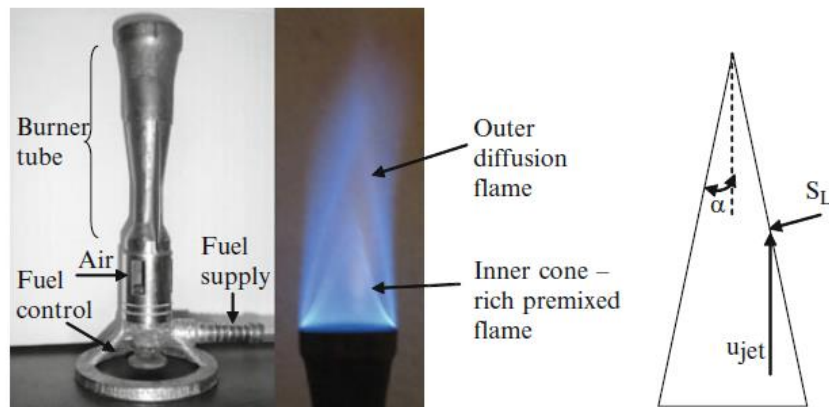


Figure 2 : Détermination de la vitesse de la flamme par le brûleur Bunsen

Plusieurs facteurs peuvent influencer cette technique

1. L'allure de la flamme à la limite peut ne pas être rectiligne à cause de la perte de chaleur à travers le brûleur.
2. Les effets de l'étirement sur la flamme qui ne sont pas uniformes.
3. La couche limite à l'intérieur du tube qui perturbe la forme du cône.
4. L'effet de la flottabilité.

Malgré les difficultés confrontées, la figure 3 montre une allure convergente des mesures au fil des années.

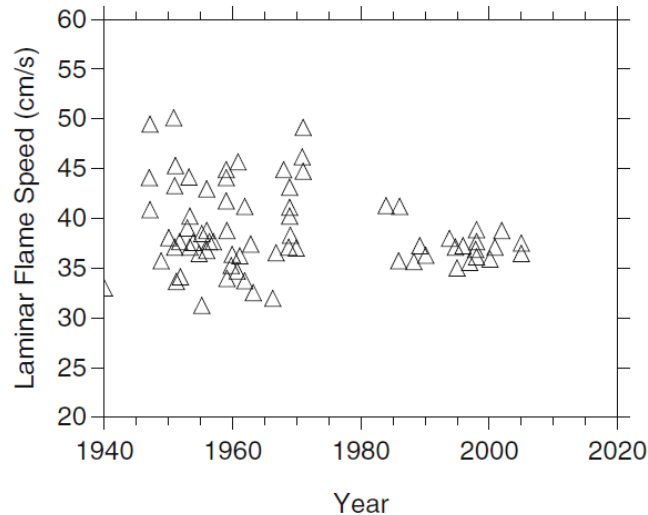


Figure 3 : Mesures de la vitesse de la flamme laminaire du méthane

4) Structure des flammes de prémélange :

A cause de l'épaisseur minimale (quelques millimètres à 1 atm) des flammes de prémélange, il est impossible de mesurer la concentration des espèces avec précision. La simulation des flammes de prémélange a été utilisée avec une chimie détaillée pour illustrer la structure typique de ces flammes. On remarque sur la figure 4 que :

- La densité décroît de 1.13 kg/m^3 dans les gaz frais à 0.17 kg/m^3 dans les gaz brûlés.
- La vitesse du fluide frais relativement à la flamme est 39 cm/s et celle des gaz brûlés est 270 cm/s .
- La température d'ignition est 810 K .
- L'épaisseur de la flamme peut être déterminée en fonction de l'augmentation de la température. On définit deux températures $T_{10\%}$ qui représente 10% de l'augmentation et $T_{90\%}$ qui représente 90% de l'élévation. Pour ce cas

$$T_{10\%} = T_r + 0.1(T_p - T_r) = 495 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_{90\%} = T_r + 0.9(T_p - T_r) = 2055 \text{ K}$$

- En se basant sur ces deux points, l'épaisseur de la zone de réaction est 1.4 mm , l'échelle du temps chimique $\delta_R/S_L = \tau_{chem} = 3.6 \text{ msec}$.
- La température d'équilibre est 2250 K qui est atteinte à 5 cm de la base ce qui donne un temps nécessaire à l'équilibre de $5 \text{ cm}/270 \text{ cm/sec} = 0.019 \text{ sec} = 19 \text{ msec}$.
- On représente aussi les espèces majoritaires CH_4 , CO_2 et H_2O et l'espèce principale intermédiaire CO .
- La courbe de CO montre que l'épaisseur de la zone de réaction est 0.025 cm ,

- Le méthane à un taux net de réaction négatif car il est consommé,
- H_2O et CO_2 ont des taux net de réaction positifs car ils sont produits,
- Le CO a un taux positif entre 0.075 et 0.1 puis négatif dans la zone des gaz chauds après 0.1.
- Le radical méthyl CH_3 est premièrement produit de la décomposition de CH_4 dans la région 0.07 à 0.09 cm. La consommation de CH_3 commence lorsque la production des radicaux OH, H et O augmente à 0.09 cm.
- Puisque la majorité du CO est oxydé par la réaction $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ la position où ces radicaux commencent à augmenter est corrélée à celle où le CO commence à diminuer.
- Le radical H diffuse rapidement dans la zone de réaction du à sa grande diffusivité.
- Le NO a une petite valeur mais il reste nocif à l'environnement, sa production est fortement corrélé à celle de O et OH.

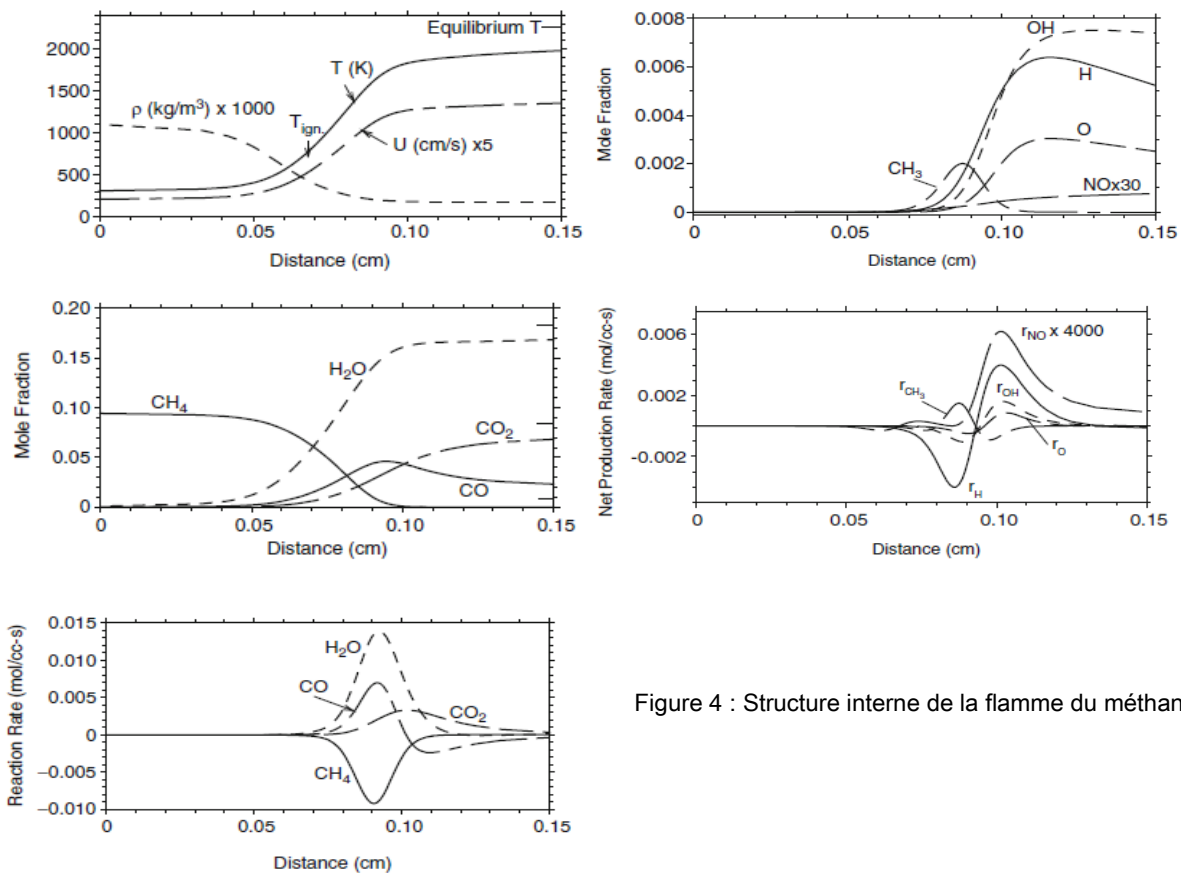


Figure 4 : Structure interne de la flamme du méthane

5) Effet de la richesse, température et pression sur la vitesse de la flamme :

5.1) Effet de la richesse

La vitesse de la flamme dépend du taux de la réaction chimique, on s'attend à une forte dépendance de S_L de la température et par conséquent de la richesse.

La figure 5 montre la température de la flamme pour plusieurs fuels en fonction de la richesse, on remarque que le pic de température est atteint pour une valeur légèrement riche. Cela est dû à la relation entre la chaleur de combustion et la capacité calorifique des produits. Ces deux propriétés décroissent lorsque la richesse dépasse l'unité mais la capacité calorifique décroît, entre $\phi = 1$ et le pic du mélange riche, de manière légèrement rapide par rapport à la chaleur de combustion. La vitesse de la flamme aura la même allure que la température figure 5.

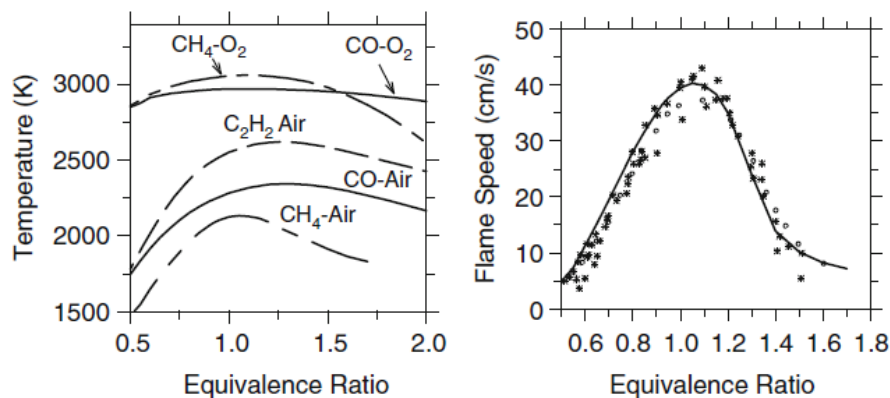


Figure 5 : Effet de la richesse sur la vitesse de la flamme

5.2) Effet de la température d'injection des réactifs

L'augmentation de la température des gaz frais T_r mène à des réactions chimiques plus rapides, alors le temps chimique est plus court et la vitesse de la flamme plus importante. Pour les gaz parfaits, la diffusivité thermique s'écrit en fonction de la température :

$$\alpha = \frac{\lambda(T)}{\rho c_p} = \frac{RT\lambda(T)}{PC_p} \propto T^{1.5} P^{-1} \quad (3.13)$$

Lorsque la température augmente la diffusivité thermique augmente aussi, ce qui donne une vitesse de flamme plus importante. La figure 6 montre cet aspect, les températures initiales importantes du propane, donnent des vitesses de flamme plus importantes.

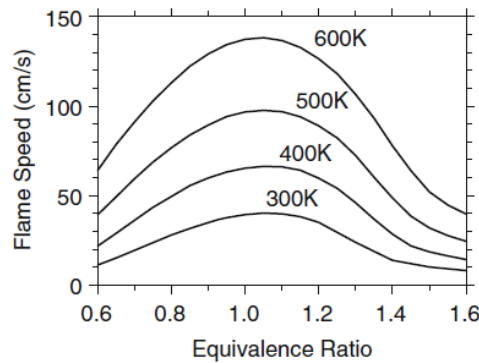


Figure 6 : Effet de la température de l'injection des gaz sur la vitesse de la flamme

5.3) Effet de la pression

Considérons l'effet de la pression sur la vitesse de la flamme. Pour la plupart des fuels (hydrocarbures), l'augmentation de la pression engendre la diminution de la vitesse de la flamme. Si on fait référence à l'équation (3.9) on remarque la dépendance de chaque paramètre de la pression.

La diffusivité thermique est inversement proportionnelle à la pression comme $\propto P^{-1}$. La température de la flamme augmente légèrement avec la pression car il y'a moins de dissociation aux hautes pressions, mais cet effet n'est pas significatif et ne va pas être inclut.

L'effet de la pression sur le temps chimique peut être analysé en considérons l'échelle de temps chimique :

$$\tau_{chem} = [Fuel]_r / \bar{r}_{fuel,av} \propto \frac{P}{P^{(a+b)}} \propto P^{1-a-b}$$

Ou a et b sont les exposants du fuel et de l'oxydante utilisée dans la réaction globale à une étape. La vitesse de la flamme a la dépendance suivante.

$$S_L = \left\{ \frac{\alpha (T_P - T_{ig})}{\tau_{chem} (T_{ig} - T_r)} \right\}^{1/2}$$

$$S_L \propto \sqrt{P^{-1}/P^{1-a-b}} \propto P^{(a+b)/2 - 1} \propto P^{\frac{n}{2} - 1} \quad (3.14)$$

Avec $n = a + b$, est l'ordre de la réaction chimique si $n = 2$, la flamme n'est pas sensible à la pression. Pour les hydrocarbures, l'ordre total est inférieur à 2, provoquant une

dépendance négative de la pression (figure 7). Cela engendre des difficultés pour les applications de la combustion à hautes pressions.

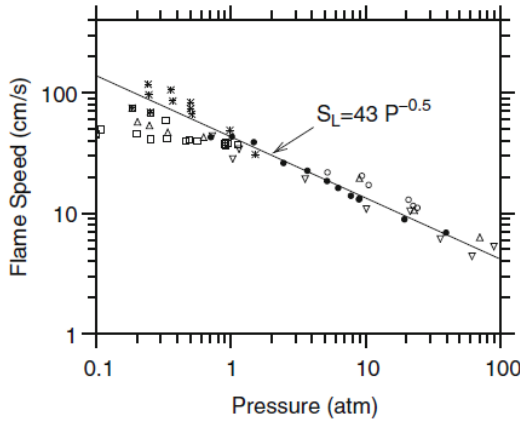


Figure 7 : Vitesse de la flamme en fonction de la pression pour Le méthane en combustion stœchiométrique

Pour la majorité des fuels (hydrocarbures), la vitesse de la flamme est plus sensible aux températures qu'aux pressions, l'augmentation de la température des gaz peut annuler la réduction de la vitesse de la flamme due à la pression. Dans les turbines à gaz et les moteurs à combustion interne, le mélange air/fuel est comprimé à des températures élevées avant l'ignition.

Dans plusieurs applications, une formule empirique est utilisée pour corréliser la vitesse de la flamme laminaire à la même vitesse à l'état de référence (conditions ambiantes).

$$S_L(\phi, T, P) = S_{L,ref}(\phi) \left(\frac{T_r}{T_{ref}} \right)^\alpha \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^\beta (1 - 2.5\psi)$$

Où $T_{ref} = 300K$, $P_{ref} = 1atm$

$$S_{L,ref}(\phi) = Z \cdot W \cdot \phi^\eta \exp[-\xi(\phi - 1.075)^2]$$

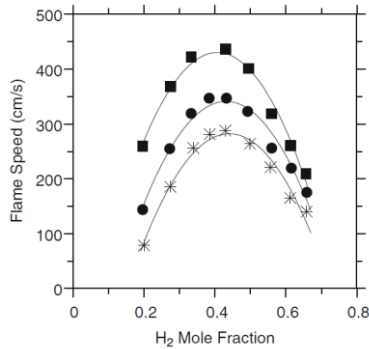
Avec ψ la fraction massique des gaz résiduels brûlés, les autres coefficients sont donnés par la table. Cette formule est généralement utilisée pour les moteurs à combustion internes.

Fuel	Z	W (cm/s)	η	ξ	α	β
C ₈ H ₁₈	1	46.58	-0.326	4.48	1.56	-0.22
C ₂ H ₅ OH	1	46.50	0.250	6.34	1.75	-0.17/ $\sqrt{\phi}$
C ₈ H ₁₈ + C ₂ H ₅ OH	$1 + 0.07X_E^{0.35}$	46.58	-0.326	4.48	$1.56 + 0.23X_E^{0.35}$	$X_G\beta_G + X_E\beta_E^a$

^a X_E = volume percentage of ethanol in fuel mixture, %; X_G = volume percentage of isooctane in fuel mixture, %; $\beta_E = \beta$ value for ethanol; $\beta_G = \beta$ value for isooctane

5.4) Effet de la dilution

L'effet de la dilution sur la vitesse de la flamme peut être démontré par garder les mêmes réactifs mais d'utiliser des espèces de diluant différentes comme montré par la figure 8.



Mixture	Adiabatic flame temperature (K)	Thermal diffusivity, α , at 1,300 K (cm^2/s)
$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	2,384	2,65
$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$	2,641	2,59
$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{He}$	2,641	12,59

Table 2 : Températures adiabatiques de la flamme pour différents diluants

Figure 8 : Vitesse de la flamme pour différents diluants (* N_2 , ● Ar , ■ He)

Pour l'air, le rapport de N_2 à O_2 est 3.76 en volume. En remplaçant le N_2 par l'argon Ar ou l'hélium He, les vitesses de la flamme augmentent. Les flammes diluées par l'hélium ont les vitesses les plus grandes. Avec différents diluants, le pic des températures et les diffusivités thermiques sont différentes. La table 2 donne les valeurs des températures adiabatiques de la flamme et des diffusivités thermiques pour les mélanges stœchiométriques.

Lorsqu'on remplace le N_2 par l'argon Ar, les vitesses de la flamme augmentent car l'argon a une capacité calorifique C_p inférieure. Cependant, la variation de la diffusivité thermique est négligeable, par conséquent la vitesse de la flamme augmente.

Lorsque l'hélium He est utilisé comme diluant, la température de la flamme est la même que lorsque le mélange est dilué par l'argon Ar , puisque ces deux gaz nobles ont la même capacité calorifique. Cependant, due à la masse moléculaire très petite de l'hélium, la diffusivité thermique est grande par rapport à celle de l'argon et la vitesse de la flamme augmente.

6) Effet de la richesse, température et pression sur l'épaisseur de la flamme :

Typiquement, l'épaisseur de la flamme est de quelques mm aux conditions ambiantes, elle s'écrit :

$$\delta_R \approx \frac{\alpha}{S_L}$$

Sa dépendance de ϕ , T et P peut être déduite de la dépendance de S_L . Puisque la vitesse de la flamme a un pic près des conditions stœchiométriques et diminue dans les mélanges riches et pauvres, l'épaisseur de la flamme va avoir une dépendance en U de ϕ . Lorsque la température des gaz imbrûlés augmente on a une petite épaisseur de la flamme.

La dépendance de la pression est montrée en utilisant les équations (3.13) et (3.14) :

$$\delta_R \propto P^{-1} P^{-\frac{a+b}{2}+1} \propto P^{-(a+b)/2} \propto P^{-n/2}$$

Pour la plupart des combustibles, l'ordre total de la réaction est positif ($n \approx 1 - 1.15$) ce qui implique que l'épaisseur de la flamme diminue avec la pression.

7) Limites d'inflammabilité :

Lorsque le mélange est assez riche ou pauvre, la température de la flamme diminue et par conséquent, la vitesse de la flamme chute significativement (figure 9).

Eventuellement, la flamme ne peut pas se propager lorsque la richesse est plus grande qu'une limite supérieure ou plus petite qu'une limite inférieure, ces deux limites sont dites les limites riche et pauvre d'inflammabilité (RFL : Rich Flammability Limit et LFL : Low Flammability Limit). Elles sont généralement exprimées en pourcentage du fuel en volume dans le mélange. Ces limites sont dites aussi limites d'explosion dans quelques applications.

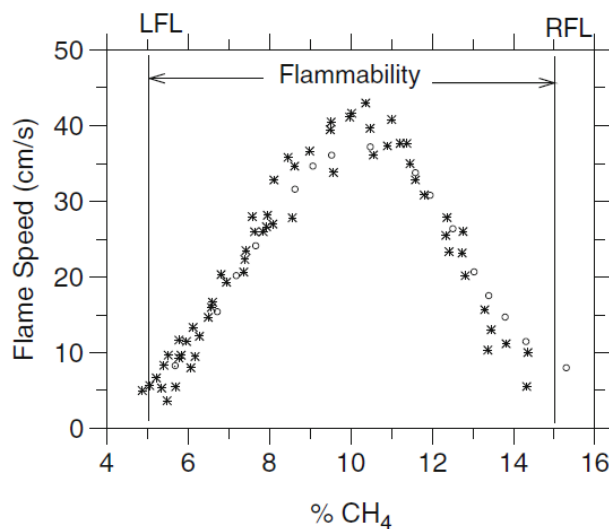


Figure 9 : Limites d'inflammabilité riche (RFL) et pauvre (LFL)

Pour les hydrocarbures, le mélange à l'RFL contient à peu près le double de la quantité de fuel comparé à la stœchiométrie. A l'LFL, le mélange contient à peu près la moitié de la stœchiométrie. Les limites d'inflammabilité sont mesurées à la pression ambiante. Table 3. Lorsque la température et la pression changent, les limites d'inflammabilité changent aussi. La dilution affecte aussi ces limites.

Table 6.3 Flammability at standard conditions (% of fuel by volume in mixture)

Fuel vapor	Lean limit	Rich limit	Fuel vapor	Lean limit	Rich limit
Hydrogen (H ₂)	4	75	Isopropyl	2	12
Methane (CH ₄)	5	15	Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	3.3	19
Gasoline	1.4	7.6	n-Heptane (C ₇ H ₁₆)	1.2	6.7
Diesel	0.3	10	Iso-octane (C ₈ H ₁₈)	1	6.0
Ethane (C ₂ H ₆)	3.0	12.4	Propane (C ₃ H ₈)	2.1	9.5
n-Butane (C ₄ H ₁₀)	1.8	8.4	n-Pentane (C ₅ H ₁₂)	1.4	7.8
n-Hexane (C ₆ H ₁₄)	1.2	7.4	Dimethylether (C ₂ H ₆ O)	3.4	27

Chapitre 4 *Flammes de diffusion ou Non-pré mélangées*

4.1 Introduction

Dans plusieurs procédés de combustion le fuel et l'oxydant sont séparés avant d'entrer dans la zone de réaction ou ils se mélangent et brûlent. Ce type de combustion est dit non pré mélangée ou de diffusion car le transport du fuel et de l'oxydant dans la zone de réaction se fait premièrement par diffusion. La bougie est l'exemple le plus courant et le plus simple d'une flamme de diffusion, ce mode de combustion est sûre, puisque le combustible et l'oxydant sont séparés, il n'y peut avoir d'explosion. Les réactions chimiques se passent à l'échelle moléculaires, c'est pourquoi il faut que le fuel et l'oxydant soient mélangés avant de réagir.

Généralement, les réactions chimiques sont rapides et la combustion où le taux de combustion est plus limité par le transport et le mélange que par la cinétique chimique. Par conséquent, la flamme est très stable, c'est pourquoi ce mode de combustion est attractif pour plusieurs applications notamment les moteurs d'avions.

4.2 Description de la flamme d'une bougie

La figure 1 décrit les procédés chimiques et physiques compliqués présent dans la combustion non-pré mélangée, la surface de la flamme est là où le fuel vaporisé et l'oxygène se mélangent, forment un mélange stœchiométrique.

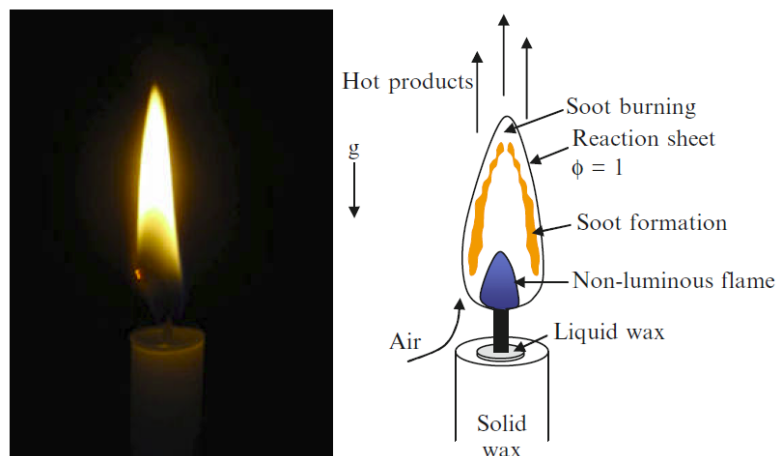


Figure 1. Gauche : L'apparence simple d'une bougie masque le procédé compliqué.

Droite : Procédé physique associé et l'effet de la flottabilité sur la flamme.

A la surface de la flamme, la combustion donne des températures élevées qui maintiennent la flamme, les éléments du procédé sont les suivants:

- La chaleur de la flamme fait fondre la cire à la base de la flamme.
- Le liquide de cire monte par capillarité dans la mèche.
- La chaleur de la flamme vaporise la cire liquide.
- La vapeur de cire migre vers la surface de la flamme, en se brisant en hydrocarbonés simples.
- L'oxygène ambiant migre vers la surface de la flamme par diffusion et convection.

La flottabilité convective se développe lorsque l'air chaud à faible densité entourant la flamme monte transportant simultanément l'oxygène à la flamme et les produits de combustion loin de la flamme.

La flamme qui résulte a la forme d'une goutte étirée dans la direction opposée à la force gravitationnelle. La partie jaune de la flamme est le résultat des particules solides de suies, formées entre la flamme et la mèche, qui brûlent en allant vers la flamme.

4.3 Structure de la flamme laminaire en jets libres

Les flammes de jets sont bien caractérisées et très utiles pour comprendre la localisation, température et la hauteur globale de la flamme. Les caractéristiques d'une flamme de jet sont similaires à celles d'une bougie sauf que le fuel dans ce cas est gazéifié et injecté dans l'air à une vitesse pré déterminé.

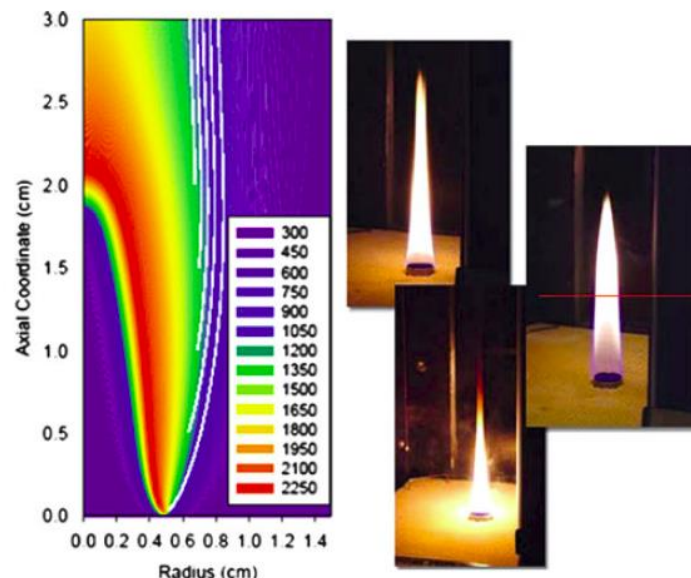
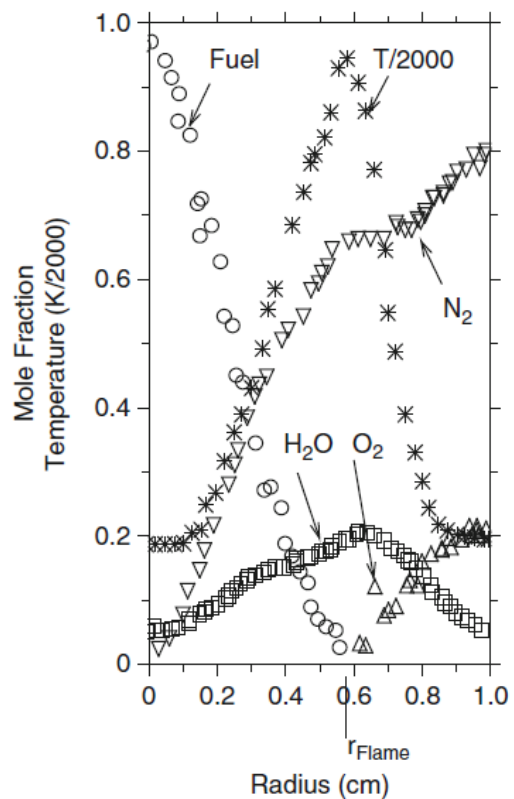


Figure 2. Gauche : Température calculées d'un jet non-prémélangé. Droite : Flamme de diffusion laminaire de l'éthylène (gauche), JP-8 (centre), et méthane (droite).

A droite de la figure 2; on voit une flamme non prémélangée en jet utilisant l'éthylène, JP-8 "Jet Propellant 8", et le méthane. Le fuel est injecté à travers une tuyère dans l'air environnant. La combustion est initiée par une flamme pilote, lorsque la flamme est stabilisée, la source d'ignition est supprimée. A gauche la figure représente la distribution typique de la température obtenue par simulation sur ordinateur. Le fuel est injecté à travers une conduite de diamètre 1 cm, la hauteur globale de la flamme est de 2.5 cm. Les fractions molaires des espèces mesurées et des températures le long de la ligne horizontale sont montrées par la figure 3.

Figure 3. Données expérimentaux des profils d'espèces et de température dans une flamme laminaire. La flamme est localisée approximativement à 0.6 cm de la ligne centrale



- Sur la figure 3, on voit que la fraction massique du fuel diminue de l'unité sur l'axe à zéro vers la flamme.
- Au-delà de $r > r_{flamme}$, la fraction massique du fuel est nulle car la chimie est assez rapide pour consommer tout le fuel à la surface de la flamme.
- La fraction massique de l'oxydant diminue de sa valeur d'ambiance à zéro à r_{flamme} .
- Il n'y a pas d'oxydant dans la zone où $< r_{flamme}$, les espèces produites ne sont pas nulles sur l'axe à cause de l'accumulation des produits issus de la flamme.
- La fraction massique des produits est maximale sur r_{flamme} .

- Puisque les espèces produites et la chaleur ont des procédés de production et de transport similaires, le profil de température et de la fraction massique des produits sont similaires.
- On va voir que la cinétique chimique est toujours plus rapide que le procédé de diffusion, d'où la zone de réaction est concentrée près de $\approx r_{flamme}$. Seulement dans cette zone le fuel et l'oxydant existent avant la réaction, la température est maximale donnant des réactions chimiques très rapides.

Similairement aux flammes prémélangées, les différentes espèces deviennent moléculairement excitées et émettent des radiations visibles, donnant la couleur de la flamme. La zone externe de la réaction est de couleur bleuâtre due à la radiation des radicaux CH. La zone interne est rougeâtre due au C_2 et le rayonnement des suies. Généralement, les derniers radicaux dominant donnant la couleur de la plupart des flammes de diffusion.

Les gradients des fractions massiques résultantes de la consommation du fuel et de l'oxydant provoquent le transport diffusif du fuel et de l'oxydant vers la flamme ou ils se mélangent et réagissent. Le flux massique du fuel et de l'oxydant à travers la zone de réaction est déterminé par la loi de Fick de la diffusion de la masse. Si l'un des gradients de la masse, disons de l'oxygène par exemple, augmente pour n'importe quelle raison, alors le flux massique de l'oxygène va augmenter dans la zone de réaction. Puisqu'il y a plus d'oxygène dans la réaction, plus de fuel va être consommé et la réaction va bouger vers la zone du fuel, augmentant le gradient de fraction massique du fuel. Le même phénomène va se produire si la concentration du fuel augmente. En conséquent, la flamme va toujours se positionner de telle façon que les flux massiques du fuel et de l'oxydant entrant dans la zone de réaction soient toujours en condition stœchiométrique. Cet aspect est très important dans les flammes de diffusion car il détermine leurs formes et leurs caractéristiques.

4.4 Hauteur de la flamme laminaire de jet L_f

La longueur où la hauteur d'une flamme non-pré mélangée est une propriété importante qui indique la taille de la flamme. Les simulations sur ordinateur peuvent prédire avec précision la structure de la flamme de diffusion; cependant, quelques paramètres qui contrôlent l'allure des flammes de jets peuvent être déterminés par une analyse adimensionnelle simple.

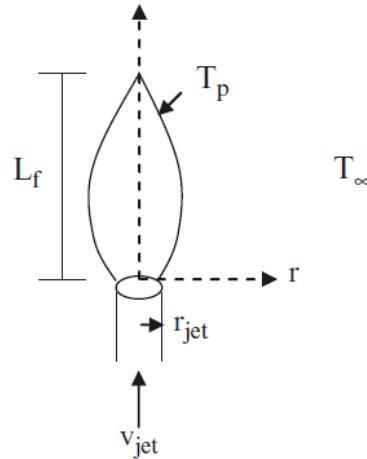


Figure 4. Flamme de jet libre

Soit une flamme de jet libre montrée par la figure 4, les équations qui la gouvernent sont :

Equation d'énergie :

$$\rho u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \bar{r}_{fuel} \bar{Q}_C \quad (4.1)$$

Equation des espèces :

$$\rho u C_p \frac{\partial Y_f}{\partial x} = \frac{\rho D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Y_f}{\partial r} \right) + \bar{r}_{fuel} M_f \quad (4.2)$$

Introduisant les quantités adimensionnelles :

$$\bar{x} \equiv \frac{x}{L_f} ; \quad \bar{r} = \frac{r}{r_{jet}} ; \quad \bar{T} \equiv \frac{T - T_\infty}{T_p - T_\infty} ; \quad \bar{Y}_f \equiv \frac{Y_f}{Y_{f,s}} ; \quad \bar{u} = \frac{u}{V_{jet}}$$

$Y_{f,s}$ est la fraction massique du fuel pour un mélange stœchiométrique, r_{jet} est le rayon du jet de fuel et V_{jet} est la vitesse du jet.

Et utilisant les relations :

$$\bar{Q}_C [Fuel]_s = \rho C_p (T_p - T_\infty) \quad \text{et} \quad [Fuel]_s = \frac{\rho Y_{f,s}}{M_f} \quad (4.3)$$

On obtient :

$$\frac{V_{jet}}{L_f} \bar{u} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{x}} = \frac{\alpha}{r_{jet}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \right) + \frac{\bar{r}_{fuel}}{[Fuel]_s} \quad (4.4)$$

Or

$$\frac{1}{\tau_{conv}} \bar{u} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{x}} = \frac{1}{\tau_{diff}} \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \right) + \frac{1}{\tau_{chem}} \quad (4.5)$$

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{x}} = \underbrace{\frac{\tau_{conv}}{\tau_{diff}}}_{\text{Groupe 1}} \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \right) + \underbrace{\frac{\tau_{conv}}{\tau_{chem}}}_{\text{Groupe 2}} \quad (4.6)$$

Et

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{Y}_f}{\partial \bar{x}} = \underbrace{\frac{\tau_{conv}}{\tau_{diff}}}_{\text{Groupe 1}} \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{Y}_f}{\partial \bar{r}} \right) + \underbrace{\frac{\tau_{conv}}{\tau_{chem}}}_{\text{Groupe 2}} \quad (4.7)$$

Il y'a deux groupes distinct qui apparaissent, examinons l'échelle de temps associées à chaque groupe .

$\tau_{conv} = L_f/V_{jet}$, représente l'échelle de temps convectif pour la flamme en jet par contre,

$\tau_{diff} = r_{jet}^2/D$, est l'échelle de temps diffusif de l'oxydant pour diffuser jusqu'à l'axe du jet;

$\tau_{chem} = [Fuel]_s/\bar{r}_{fuel}$, est le temps de la chimie .

- Le groupe 2 contient le rapport entre le temps convectif et chimique . C'est le nombre de Damköhler. Il devient infini pour une chimie infiniment rapide, indiquant que le procédé de transport gouverne les caractéristiques de ce type de flammes.
- Le groupe 1 est le rapport entre le temps convectif et diffusif. A la base de la flamme , les deux temps sont approximativement égaux de telle que .

$$L_f \propto \frac{V_{jet} r_{jet}^2}{D} \propto \frac{\dot{V}_{fuel}}{D} \quad (4.8)$$

Pour un fuel et oxydant donnés (diffusivité massique fixe), cette équation implique que la hauteur de la flamme augmente linéairement avec le débit volumique (\dot{V}_{fuel}) , cette dépendance est observée en expériences.

4.5 Corrélations empiriques pour la hauteur de la flamme laminaire L_f

La hauteur de la flamme dépend aussi du type de fuel et de la stœchiométrie, ceci n'est pas considéré dans la relation. Pour les calculs pratiques, la hauteur de la flamme, est donnée par la corrélation semi empirique suivante :

$$L_f = \frac{\dot{V}_{fuel}(T_\infty/T_f)}{4\pi D_\infty \ln(1+1/S)} \left(\frac{T_\infty}{T_p}\right)^{0.67} \quad (4.9)$$

$$\approx \frac{\dot{V}_{fuel}(T_\infty/T_f)}{4\pi D_\infty} \left(\frac{T_\infty}{T_p}\right)^{0.67} S \quad \text{pour } S \text{ grand} \quad (4.10)$$

Où T_∞ est la température de l'oxydant (K) .

T_p est la température moyenne de la flamme (K).

T_f est la température du fuel.

S rapport stœchiométrique molaire $Air/fuel$.

D_∞ coefficient de diffusion moyenne évalué à T_∞ (m^2/s).

\dot{V}_{fuel} débit du fuel (m^3/s).

L_f hauteur de la flamme (m).

Le rapport stœchiométrique molaire $Air/fuel$ est évalué pour

$$S = \begin{cases} 4.76 \left(\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \right) \text{ pour le fuel } C_\alpha H_\beta O_\gamma \text{ avec l'air} \\ (1 + x_{N_2}/x_{O_2}) \left(\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \right) \text{ avec l'O}_2 \end{cases}$$

En plus de la physique intégrée dans cette équation, elle inclut aussi la dépendance de L_f sur le type de fuel. Lorsque S est grand, L_f varie linéairement en fonction de la pression. Cette dépendance est tracée sur la figure 5.

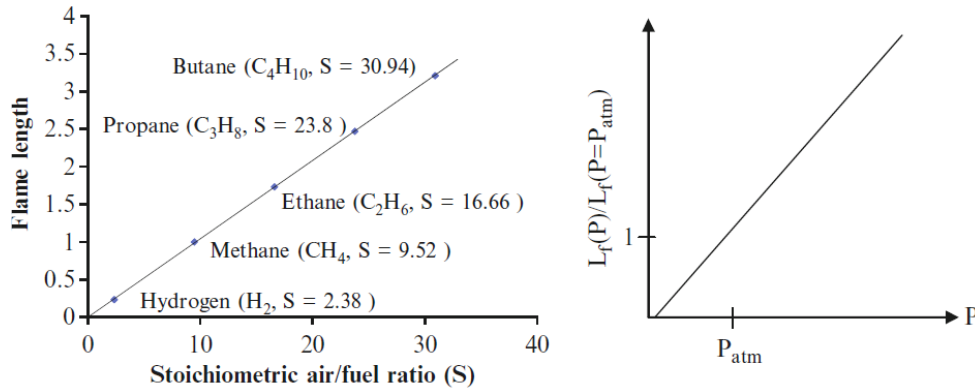


Figure 5. Augmentation de la hauteur de la flamme en fonction de la complexité du fuel et de la pression ambiante

4.6 Flamme de jet de Burke-Schumann

Lorsqu'un jet de fuel est issu dans un tube, la quantité de l'oxydant disponible pour la combustion est contrôlée par le débit volumique du fluide qui entoure ce jet. Dans ce cas la quantité de l'oxydant est limitée, contrairement au jet libre. Soit la figure 6 qui représente ce type de flamme. Dans cette flamme confinée, les débits du fuel et du fluide qui l'entoure sont fixes, tandis que la quantité d'oxygène (Y_{O_2}), dans le fluide entourant est variée pour avoir plusieurs configurations.

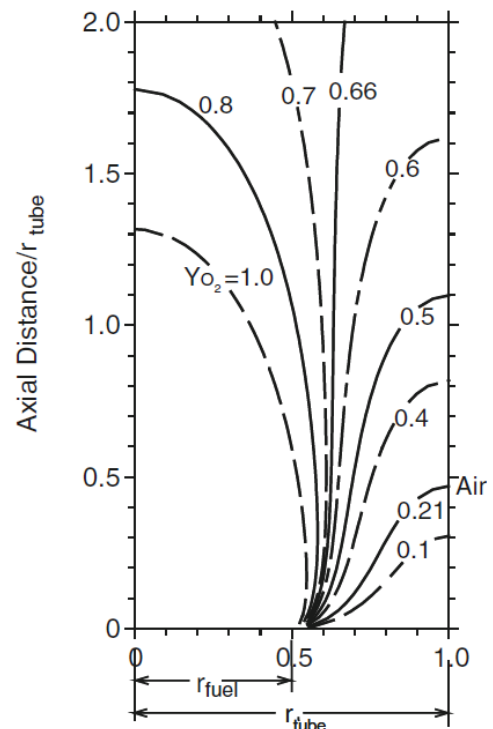
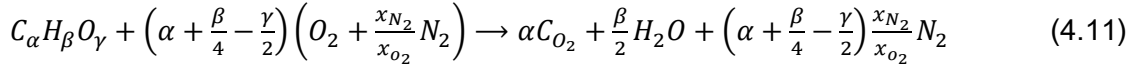


Figure 6. Flamme de diffusion de Burke-Schumann : La forme de la flamme depend de la quantité de l'oxydant contenu dans le fluide en co flow entre r_{fuel} et r_{tube}

Considérons les différentes situations pour le cas général d'hydrocarbure/oxygène .



Où la quantité d'oxygène dans le fluide entourant et variée par l'ajustement du rapport $\frac{x_{N_2}}{x_{O_2}}$ (= 3.76 pour l'air) , la fraction massique de l'oxygène dans le jet d'oxydant :

$$Y_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{M_{O_2} + \frac{x_{N_2}}{x_{O_2}} M_{N_2}} = \frac{1}{1 + \frac{x_{N_2} M_{N_2}}{x_{O_2} M_{O_2}}} \quad (4.12)$$

Le rapport $\frac{x_{N_2}}{x_{O_2}}$ peut être exprimé en terme de Y_{O_2} par :

$$\frac{x_{N_2}}{x_{O_2}} = \left(\frac{1}{Y_{O_2}} - 1\right) \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \quad (4.13)$$

Le rapport stœchiométrique oxygène / fuel (OFR_{st}) basé sur le volume (*moles*) est :

$$OFR_{st} = \left(\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{fuel}}\right)_{sto} = \left(\frac{\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{fuel}}\right)_{st} = \alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \quad (4.14)$$

Le débit volumique de l'oxygène est :

$$\dot{V}_{O_2} = X_{O_2} \dot{V}_{oxidant} = \frac{x_{O_2}}{x_{O_2} + x_{N_2}} \dot{V}_{oxidant} = \frac{\dot{V}_{oxidant}}{1 + \frac{x_{N_2}}{x_{O_2}}} \quad (4.15)$$

où $\dot{V}_{oxidant}$ est le débit volumique du l'oxydant en (*cc/s*) .

Puisque le jet contient 100% fuel , le rapport OFR en débit volume (*moles*) :

$$OFR = \left(\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{fuel}}\right) = \frac{\dot{V}_{oxidant} / \dot{V}_{fuel}}{1 + \frac{x_{N_2}}{x_{O_2}}} \quad (4.16)$$

$$= \frac{\dot{V}_{oxidant}}{\dot{V}_{fuel}} \frac{Y_{O_2}}{Y_{O_2} + (1 - Y_{O_2})} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \quad (4.17)$$

Différentes formes de la flamme sont développée en fonction du rapport OFR/OFR_{st} comme suite :

- (1) Lorsque $OFR/OFR_{st} > 1$, le jet de l'oxydant fournit plus d'oxygène que celui nécessaire pour la combustion stœchiométrique la flamme est dite « sur ventilée » , sa forme est similaire à celle de la flamme du jet car tout le fuel va être consommé.
- (2) Si $OFR/OFR_{st} = 1$, le jet fournit piste la quantité stœchiométrique, la surface de la flamme devient parallèle à la direction axiale.
- (3) Lorsque $OFR/OFR_{st} < 1$, le jet fournit une quantité inférieure à celle stœchiométrique , la flamme est dite « sous-ventilée » , elle a une forme d'une trompète , dans le quel fuel n'est pas consommé à 100%.