

# Initiation à la combustion

## B – Chimie de la combustion et définitions

## Quelques rappels de chimie :

Un atome est constitué de protons, de neutrons et d'électrons :

- Neutrons électriquement neutres
- Protons chargés positivement

} Noyau chargé positivement

Comme l'atome est électriquement neutre :

- Les électrons sont chargés négativement.
- Leur nombre est égal à celui des protons.

Les électrons tournent autour du noyau

Les orbites des  $e^-$  sont organisées en couches, qui possèdent toujours le même nombre d' $e^-$  lorsqu'elles sont saturées :

- 2 sur la première,
- 8 sur la seconde et la troisième, 18 sur les 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> ,..

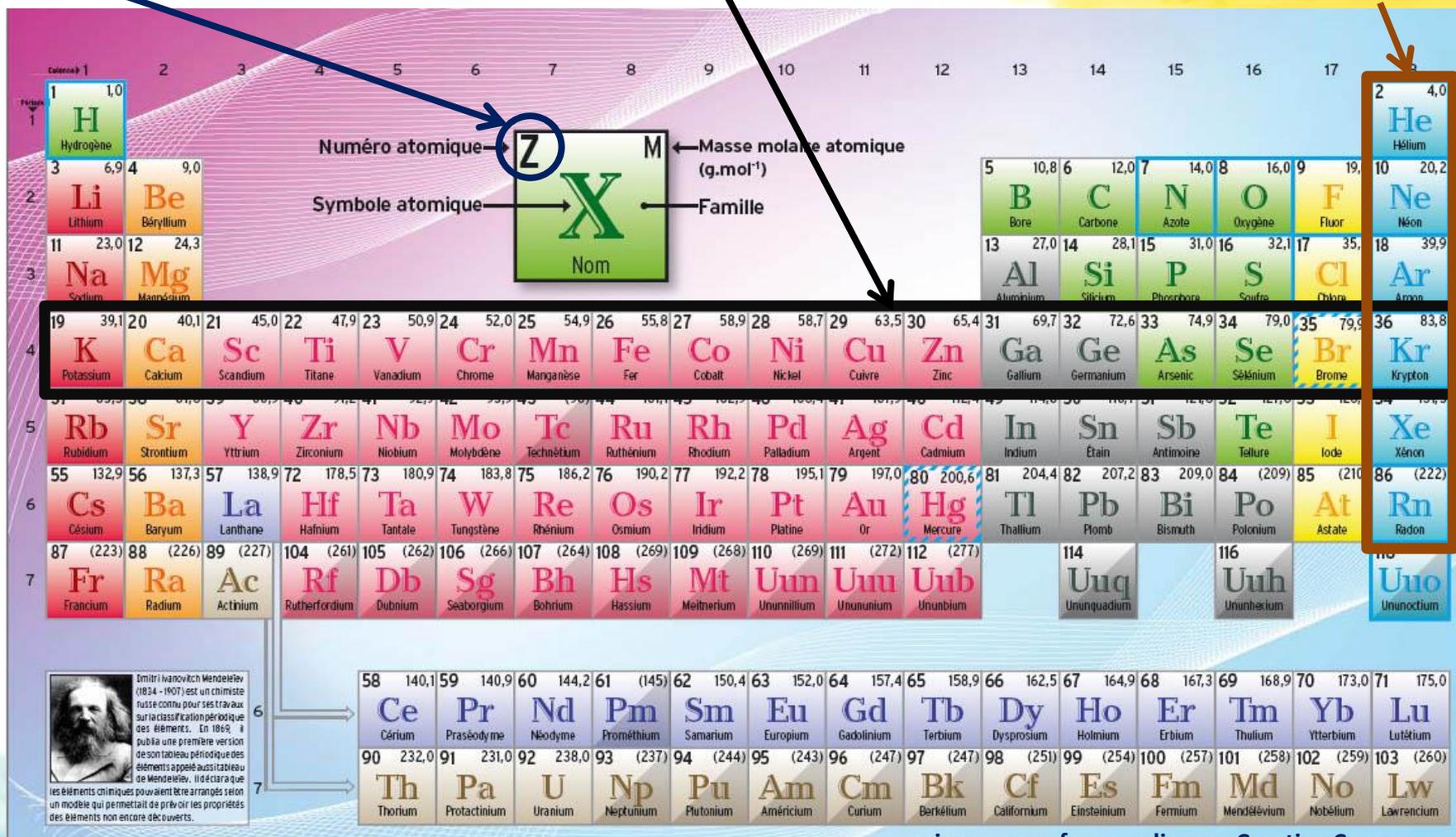
# Le tableau périodique des éléments (table de Mendeleïev)

Stables sous forme monoatomique

Nombre de protons    Même nombre de couches sur une même ligne

Gaz nobles

Ordre croissant des masses atomiques



Attention, le remplissage des couches est linéaire jusqu'à Z = 18 (argon), mais c'est suffisant pour les problématiques usuelles de combustion.

# Stabilité des éléments

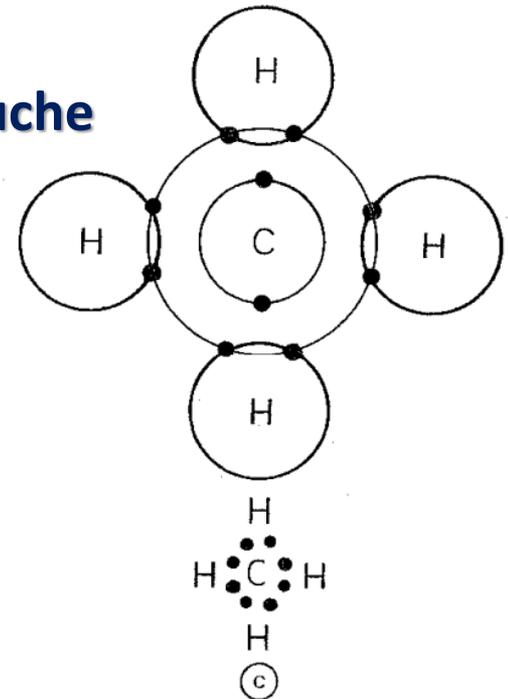
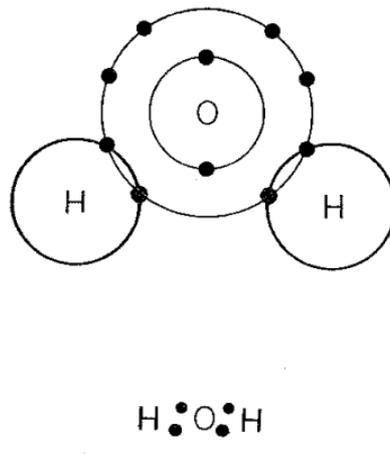
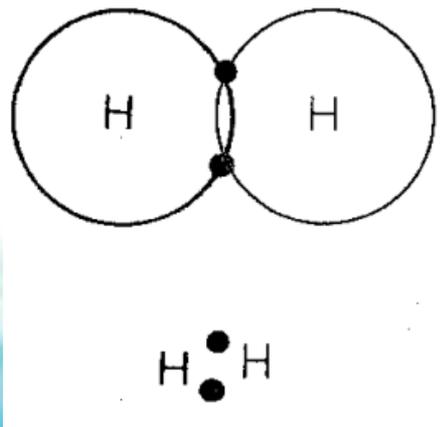
Les gaz nobles sont stables sous forme monoatomique car leur couche électronique extérieure est saturée

Pour les autres atomes :

- Soit ils ne sont plus électriquement neutres, ils sont alors **ionisés**, c'est par exemple le cas dans les gaz à hautes températures (**plasma**)

- Soit ils vont retrouver un état stable en partageant des électrons avec un ou plusieurs autres atomes. Il s'agit alors d'une **liaison de covalence**.

**Cas de l'atome d'hydrogène : 1 e<sup>-</sup> sur son unique couche**



# Définition générale de la combustion

- 1) **Combustion**  $\equiv$  ensemble de réactions chimiques
- 2) **Combustion**  $\equiv$  réaction d'oxydation complète ou partielle d'un combustible par un comburant
- 3) **Combustion**  $\equiv$   
réactions d'oxydation-réduction, complètes ou partielles, entre un **combustible** et un **comburant** (les réactifs), globalement exothermique, d'abord lentes puis rapides, pouvant devenir violentes, accompagnées d'une élévation de température et d'émissions de rayonnement, qui produisent finalement de **nouvelles espèces sous forme gazeuse** (les produits) et parfois des **corps solides (cendres)**

## Réaction bilan et cinétique chimique

La réaction bilan utilisée pour l'approche thermodynamique traduit seulement le phénomène global associé à la combustion.

→ Cette réaction bilan permet uniquement de raisonner à partir des états initial et final.

En réalité, la **combustion** est une **succession d'étapes et de réactions élémentaires**.

Celles-ci mettent en jeu des molécules, des atomes, des radicaux et des ions.

L'ensemble des réactions qui traduisent ces transformations constitue une **réaction en chaîne**.

# Réactions élémentaires lors de la combustion $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Table 2.7  $\text{H}_2/\text{O}_2$  Reaction Mechanism and Rate Data Considered by Dougherty and Rabitz<sup>119</sup> [Reaction Set for  $\text{H}_2/\text{O}_2$  Calculations:  $k_i = A_i T^{B_i} \exp(-C_i/T)$ ]

Reaction Number	Reaction <sup>b</sup>	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$\Delta \log_{10} k_i^c$	References <sup>d</sup>
1	$2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}, \text{N}_2$	9.0(17)	-1.00		0.3	17, 29
2 <sup>*c</sup>	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	2.5(13)		350	0.8	29, 30, 31
3 <sup>*</sup>	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	5.0(13)		500	1.0	32, 33
4 <sup>*</sup>	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	2.5(14)		950	1.0	32
5	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	1.4(14)	-0.03	10,200	0.1	29, 34
6 <sup>*</sup>	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	1.7(12)		1,900	0.8	29
7 <sup>*</sup>	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	5.0(14)		5,000	0.4	29, 35, 36
8	$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}, \text{N}_2$	7.9(15)			1.2	37
9	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	8.3(9)	1.00	5,500	0.2	29, 38
10	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}$	8.4(21)	-2.00		1.5	29
10a	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ , $\text{M} = \text{N}_2$	2.2(22)	-2.00		1.5	29
11 <sup>*</sup>	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	2.3(14)		8,400	0.2	39
12 <sup>*</sup>	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}$	2.1(18)	-1.00		0.4	40
12a	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ , $\text{M} = \text{N}_2$	3.0(18)	-1.00		0.4	40
13 <sup>*</sup>	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.8(13)		500	1.0	41
14 <sup>*</sup>	$\text{H}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	6.0(11)		9,300	0.6	29
15	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	1.8(13)		15,100	0.4	42
16	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	5.0(13)		500	0.5	32
17	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	5.2(10)	0.50	10,600	2.0	43
18	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}$	2.1(15)		23,000	0.2	29
18a	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ , $\text{M} = \text{N}_2$	2.8(15)		23,000	0.2	29
19	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{OH} + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}, \text{N}_2$	6.8(19)	-0.43	32,200	2.0	34, 44
20 <sup>*</sup>	$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	1.8(10)	1.00	4,480	0.2	29, 45
21	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{NO}_2$	4.8(14)	0.45	28,700	2.0	32, 34
22	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	5.8(13)		9,070	0.4	46, 47
23 <sup>*</sup>	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	2.0(13)		2,950	1.0	48, 49
24	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	3.0(12)	0.028		1.0	29, 34, 49
25	$\text{O} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}, \text{N}_2$	8.0(16)			2.0	34, 44, 50
26 <sup>*</sup>	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2.5(13)		2,600	0.1	51, 52, 53
27	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	2.4(14)		40,500	1.2	29
28 <sup>*</sup>	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.0(13)		910	0.3	29
29	$2\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	1.2(13)		20,200	0.8	29
30	$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.7(13)		24,100	0.8	54
31	$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	6.3(12)		550	0.4	29
32	$2\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ , $\text{M} = \text{Ar}$	2.7(14)		-2,650	0.8	51

Reaction Number	Reaction <sup>b</sup>	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	Δ log <sub>10</sub> k <sub>i</sub> <sup>c</sup>	References <sup>d</sup>
32a	2OH + M → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M, M = N <sub>2</sub>	8.4(14)		-2,650	0.8	29, 51
33	OH + M → O + OH + M, M = Ar, N <sub>2</sub>	6.1(15)		51,100	1.5	34, 37
34	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → H + HO <sub>2</sub>	3.1(13)		28,700	0.9	55
35	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → 2OH	1.7(15)		24,200	1.2	54, 56
36	H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → OH + HO <sub>2</sub>	5.6(13)	0.17	36,600	1.5	32, 34
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → 2HO <sub>2</sub>	3.0(13)		21,600	1.0	29, 55
38	H <sub>2</sub> + M → 2 H + M, M = Ar, N <sub>2</sub>	2.2(14)		48,300	0.8	17, 29
39	H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M, M = Ar	4.0(23)	-2.20	59,000	0.6	29, 51, 57
39a	H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M, M = N <sub>2</sub>	1.0(24)	-2.20	59,000	0.6	29, 51, 57
40*	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → 2OH + M, M = Ar	6.0(16)		22,900	0.3	29
40a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → 2OH + M, M = N <sub>2</sub>	1.2(17)		22,900	0.3	29
41	2O + M → O <sub>2</sub> + M, M = Ar	1.9(13)		-900	0.6	58
41a	2O + M → O <sub>2</sub> + M, M = N <sub>2</sub>	6.0(13)		-900	0.6	58
42	O <sub>2</sub> + M → 2O + M, M = Ar	1.8(18)	-1.00	59,400	0.6	58
42a	O <sub>2</sub> + M → 2O + M, M = N <sub>2</sub>	5.4(18)	-1.00	59,400	0.6	58
43	O + HO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + OH	5.0(13)		500	0.8	32
44	O <sub>2</sub> + OH → HO <sub>2</sub> + O	1.3(13)	0.18	28,200	1.2	32, 34
45	H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + OH	6.5(11)		9,400	1.0	59, 60
46	H <sub>2</sub> O + OH → H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	7.2(9)	0.43	36,100	1.4	34, 59, 60
47*	O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	8.4(11)		2,130	1.0	41
48	H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O	3.4(10)	0.52	44,800	1.4	42, 56
49	O + O <sub>2</sub> + M → O <sub>3</sub> + M, M = Ar	4.3(12)		-1,050	0.6	61
49a	O + O <sub>2</sub> + M → O <sub>3</sub> + M, M = N <sub>2</sub>	6.9(12)		-1,050	0.6	29, 61
50	O <sub>3</sub> + M → O + O <sub>2</sub> + M, M = Ar	2.5(14)		11,400	0.6	58
50a	O <sub>3</sub> + M → O + O <sub>2</sub> + M, M = N <sub>2</sub>	4.0(14)		11,400	0.6	58
51	O + O <sub>3</sub> → 2O <sub>2</sub>	1.1(13)		2,300	0.4	41
52	2O <sub>2</sub> → O + O <sub>3</sub>	1.2(13)		50,500	0.6	41, 61
53	H + O <sub>3</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2.3(11)	0.75		1.8	62
54	OH + O <sub>2</sub> → H + O <sub>3</sub>	4.4(7)	1.44	38,600	2.0	56, 62
55	OH + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	9.6(11)		1,000	0.6	41
56	HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → OH + O <sub>3</sub>	9.0(8)			2.0	27
57	HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH + 2O <sub>2</sub>	2.0(10)		1,000	1.0	63

## + réaction de rupture à la paroi

Reaction Number	Reaction <sup>b</sup>	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	Δ log <sub>10</sub> k <sub>i</sub> <sup>c</sup>	References <sup>d</sup>
58 <sup>f</sup>	HO <sub>2</sub> → wall	1.0(-1)			...	64, 65
58	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → wall	1.0(-2)			...	64, 65
60	H → wall	3.0(0)			...	64, 65
61	O → wall	1.7(1)			...	64, 65
62	OH → wall	1.7(1)			...	64, 65

# Les différentes structures chimiques rencontrées

**Molécule** : assemblage chimique, électriquement neutre, et stable, de plusieurs atomes.

**Atome** : la plus petite partie d'un corps simple pouvant se combiner chimiquement avec un autre.

**Ion** : espèce chimique électriquement chargée.

**Radical** : espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe.

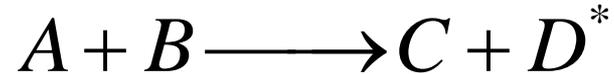
→ Présence d'au moins un e- célibataire provoque une forte instabilité

→ Cela implique également une forte réactivité

→ Faible durée de vie hors réaction, sous sa forme instable, du point de vue énergétique

## Les radicaux dans une flamme

Une réaction chimique peut produire une espèce instable, du point de vue électronique, par exemple :



Cette molécule se désexcite d'un état d'énergie instable  $E_2$  à un état d'énergie  $E_1$ , ce qui constitue une transition électronique  $T_{21}$  qui a une certaine probabilité de se dérouler.

(NB : il existe généralement plusieurs transitions possibles)

Ce processus s'accompagne de l'émission d'un photon de fréquence  $\nu$  dans le visible ou l'ultraviolet et d'énergie  $h\nu$  :



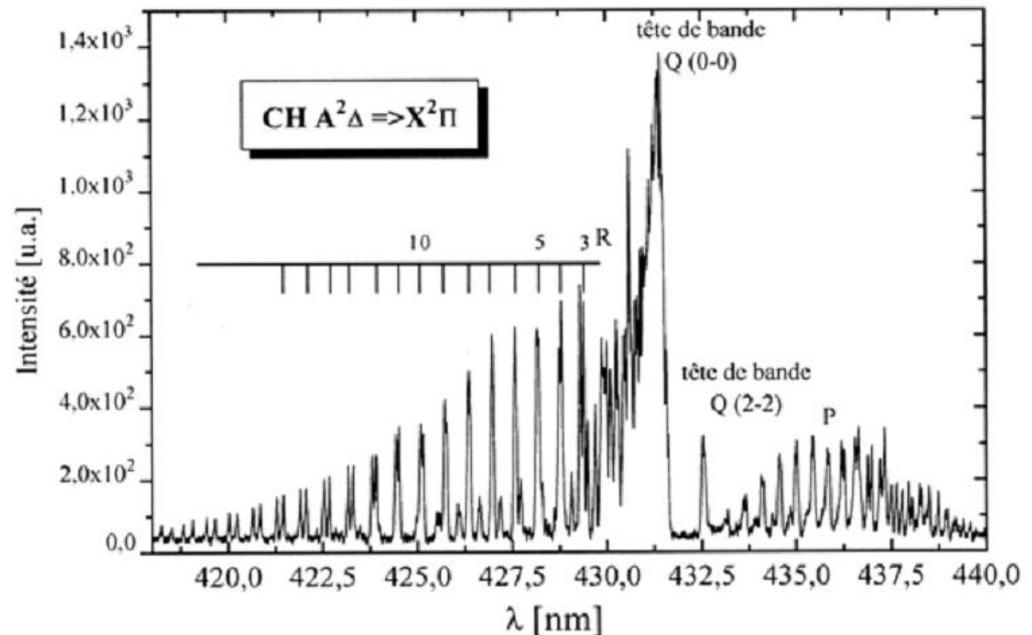
Avec  $\nu$  la fréquence (Hz) et  $h$  la constante de Planck ( $h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

# Les radicaux dans une flamme

## Exemples des radicaux rencontrés dans une flamme d'hydrocarbure :

Espèce radicalaire	Longueur d'onde d'émission
OH*	308,4 nm
CH*	431,5 nm
C <sub>2</sub> *	436 – 563 nm

Exemple du spectre d'émission du radical CH\* pour la transition  $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$  dans une flamme de prémélange air-propane riche

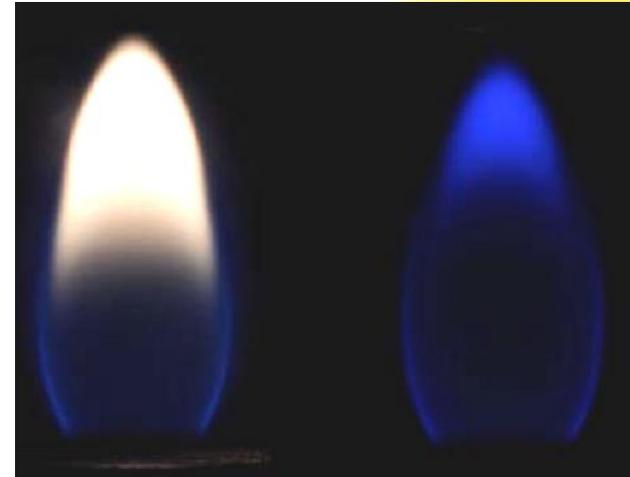


Thèse de T. Croonenbroek, Université Paris VI, 1996.

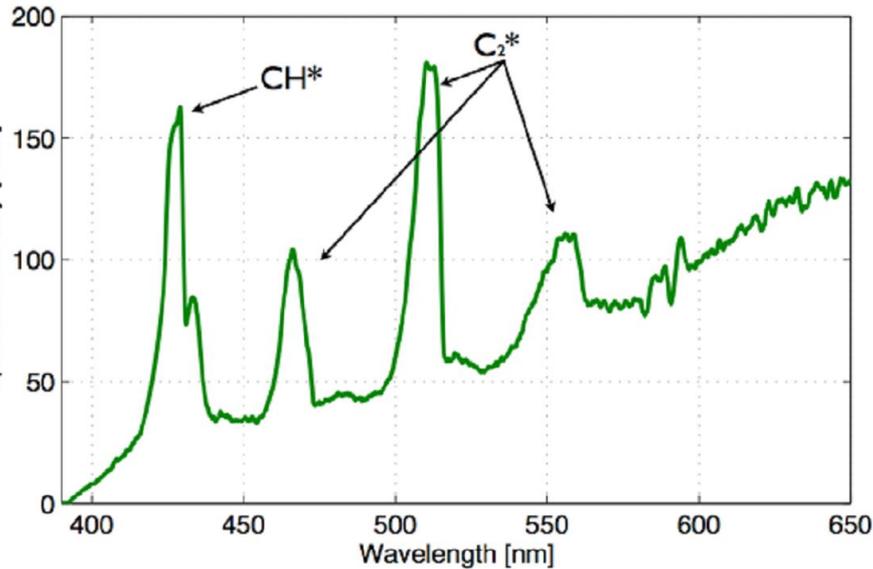
# Les radicaux dans une flamme

## Exemple d'un spectre d'émission d'une flamme de diffusion dans le visible

A gauche, image dans le visible

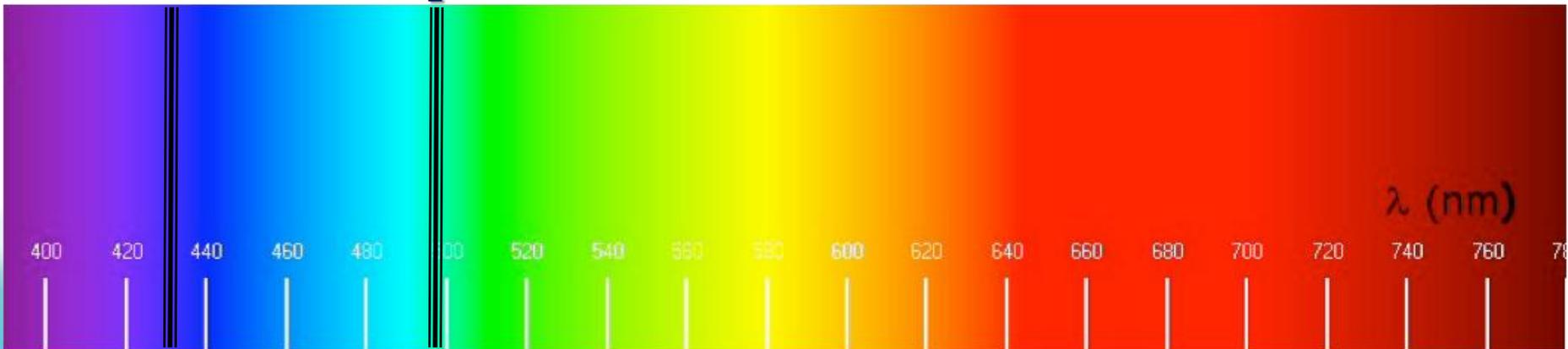


A droite, image avec un filtre, centré sur 430 nm, de largeur 10 nm



CH\*

C<sub>2</sub>\*



## Définition générale de la combustion

Le corps oxydé, qui perd des électrons, est le **combustible**

Le corps réduit, qui gagne ces électrons, est le **comburant**

Le déroulement de la combustion dépend notamment de la phase des réactifs :

→ GAZ / GAZ

→ LIQUIDE / LIQUIDE

→ SOLIDE / SOLIDE

→ GAZ / SOLIDE

→ LIQUIDE / SOLIDE

→ LIQUIDE / GAZ

Les réactions chimiques ne peuvent se produire que si les espèces chimiques (atomes, molécules, ions, radicaux, ..) peuvent se rencontrer !

Approche statistique : si les espèces sont peu mobiles, les rencontres sont rares, et donc les réactions peu nombreuses et lentes

⇒ **Combustion le + souvent en phase gazeuse**

# Quelques exemples de combustibles

On peut les classer en trois catégories principales :

- a) combustibles solides
- b) combustibles liquides
- c) combustibles gazeux

a) Combustibles solides :

- **charbon, bois, déchets végétaux et ménagers**

Problématique : forte teneur en carbone et donc production importante de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2 \equiv$  gaz à effet de serre)

Exemple pour le charbon :

C (%)	H (%)	O <sub>2</sub> (%)
de 60 à 94%	de 3 à 6%	de 1 à 35%

La teneur en carbone, et le pouvoir calorifique, sont croissants avec l'âge

Mécanismes physico-chimiques de combustion très complexes

## Quelques exemples de combustibles : combustibles solides

Combustion du bois et du charbon, deux des rares exemples de combustion hétérogène (mettant en jeu plusieurs phases)

### Exemple de la combustion du bois :

- 1/ Evaporation de l'eau contenue dans le bois sous l'action du rayonnement thermique des zones réactives environnantes.
- 2/ La matière organique se décompose vers 200°C, et jusqu'à 600°C environ, c'est la pyrolyse qui se déroule dans un milieu à faible teneur en oxygène.
- 3/ La pyrolyse aboutit à la formation d'un résidu charbonneux et de produits volatils.
- 4/ Les produits volatils sont constitués de CO<sub>2</sub>, de gaz combustibles (H<sub>2</sub> CO et hydrocarbures).
- 5/ Les gaz combustibles s'enflamment vers 300-350°C pour former des flammes de diffusion.
- 6/ Oxydation du résidu charbonneux.

# Quelques exemples de combustibles : combustibles liquides

## b) Combustibles liquides :

- **Alcools (C lié à un groupe hydroxyle –OH) :**

Par exemple, méthanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ) ou éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), etc..

N.B. Du bioéthanol peut être obtenu par fermentation du saccharose (betterave, canne à sucre...) ou de l'amidon (blé, maïs...)

- **Huiles végétales et animales :**

Par exemple issues du colza ou de l'industrie agro-alimentaire (graisses animales)

- **Hydrocarbures pétroliers :**

- Produits issus de la distillation du pétrole.

# Quelques exemples de combustibles

## b) Combustibles gazeux :

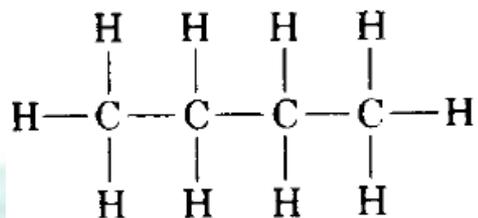
Les combustibles gazeux peuvent provenir de la distillation du pétrole ou de produits dérivés

ou d'un gisement naturel : le Gaz Naturel

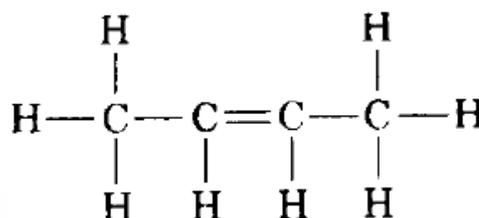
	FRANCE	ALGERIE		AMERIQUE DU NORD (4)	NORVEGE	RUSSIE (6)	HOLLANDE
	LACQ (1)	SKIKDA (2)	ARZEW (3)		EKOFISK (5)		GRONINGEN (7)
CH <sub>4</sub>	97,3	91,2	88,6	94,69	88,2	96,2	83,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,1	6,5	8,2	2,58	5,4	1,2	3,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,2	1,1	2	0,2	1,2	0,3	0,7
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1	0,2	0,6	0,06	0,4	0,1	0,2
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	0	0	0,03	0,2	0,1	0,1
N <sub>2</sub>	0,3	1	0,6	1,63	3,2	1,8	10,8
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0,81	1,4	0,3	1,1

# Les différentes familles d'hydrocarbure

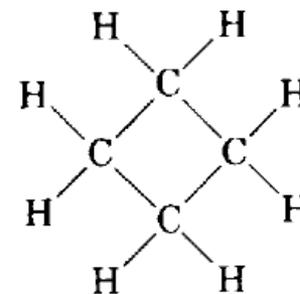
Famille	Formule	Structure	Saturés
Alcanes	$C_nH_{2n+2}$	Acyclique	Oui
Alcènes	$C_nH_{2n}$	Acyclique	Non
Alcyne	$C_nH_{2n-2}$	Acyclique	Non
Cyclanes	$C_nH_{2n}$	Cyclique	Oui
Aromatiques :			
- benzéniques	$C_nH_{2n-6}$	Cyclique	Non
- naphthaléniques	$C_nH_{2n-12}$	Cyclique	Non



Hydrocarbure acyclique  
et saturé



Hydrocarbure acyclique  
et non saturé



Hydrocarbure cyclique  
et saturé

# Nomenclature pour les familles d'hydrocarbure

## Nomenclature des **alcanes**

Le nom est formé :

- d'un radical indiquant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée principale.

*méth-*

*éth-*

*prop-*

*but-*

*pent-*

*hex-*

*hept-*

*oct-*

*non-*

*dec-*

- d'un suffixe *-ane* précisant le groupe fonctionnel (alcane)

# Les combustibles gazeux

## L'hydrogène (H<sub>2</sub>)

- Élément le plus courant dans l'univers (75% en masse et 92% en nombre d'atomes), beaucoup moins sur Terre, particulièrement sous forme gazeuse (0,55 ppm des gaz atmosphériques + quelques gisements peu exploités).

- Faible rayon de covalence et très faible masse volumique.

- 95 % de l'hydrogène est produit à partir des combustibles fossiles par reformage.

- Réaction chimique casse les molécules d'hydrocarbure sous l'action de la chaleur pour en libérer l'hydrogène (vaporéformage du gaz naturel) → 1,5 €/kg produit

- Production par décomposition de l'eau (électrolyse) → 6 €/kg

- Production directe à partir de la biomasse (catalyseur ≈ hydrogénases = enzymes).

Propriétés	Dihydrogène	Méthane
Masse molaire	2,0158 g.mol <sup>-1</sup>	16,043 g.mol <sup>-1</sup>
Température d'ébullition (à 1013 hPa)	20,27 K	109,15 K
Température de solidification	14,01 K	90,67 K
Masse volumique gazeuse à 273K	0,08988 kg.m <sup>-3</sup>	0,6512 kg.m <sup>-3</sup>
PCI, pouvoir calorifique inférieur	119930 kJ.kg <sup>-1</sup>	50020 kJ.kg <sup>-1</sup>
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K	813 K
Température de flamme dans l'air à 300K	2318 K	2148 K
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol%)	4 - 75	5,3 -15
Limites de détonation dans l'air (vol%)	13 - 65	6,3 -13,5
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm.s <sup>-1</sup>	37 cm.s <sup>-1</sup>
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km.s <sup>-1</sup>	1,8 km.s <sup>-1</sup>
Mélange stoechiométrique dans l'air (vol)	29,53%	9,48%

# Les combustibles gazeux

## L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) – un combustible décarboné prometteur



Renewable Resources

Water Electrolysis

$\text{H}_2$

Haber-Bosch

SWAP,  
Plasma

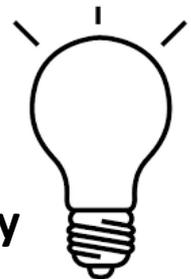
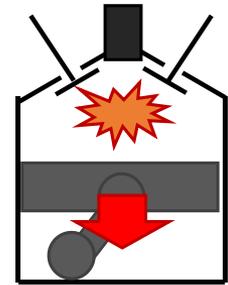
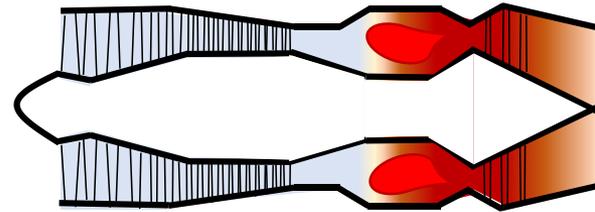
$\text{NH}_3$

Transport Storage

Carbon-free  
Combustion

$\text{H}_2$

Electricity



## Conditions nécessaires à la combustion

Il existe trois conditions principales pour qu'il y ait combustion :

**1 – présence d'un combustible et d'un comburant**

**2 – température en un point du système supérieure ou égale à la température d'inflammation**

**3 – Concentrations des espèces chimiques comprises dans une certaine gamme : domaine ou limites d'inflammabilité**

Ces contraintes s'expliquent principalement par des notions de cinétique chimique qui seront pas développées ici.

Observation : un mélange de méthane et d'air porté à 300 °C ne s'enflamme pas quelle que soient les proportions du mélange.

Si cette température est doublée, il est possible d'observer une inflammation du mélange, mais pas pour toutes les proportions du mélange !

COMBUSTIBLES		Température d'auto-inflammation		Limites d'inflammabilité dans l'air(1)		Limites d'inflammabilité dans l'oxygène (1)	
		dans l'air °C	dans O <sub>2</sub> °C	inf.L <sub>i</sub> vol.%	sup.L <sub>s</sub> vol.%	inf.L <sub>i</sub> vol.%	sup. L <sub>s</sub> vol.%
Hydrogène	H <sub>2</sub>	570	560	4	75	4	94
Oxyde de carbone	CO	610	590	12,5	74	12,5	94
Méthane	CH <sub>4</sub>	580	535	5	15	5	60
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	490	-	3	12,5	3	52,5
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	480	470	2,2	9,5	2,2	45
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	420	280	1,7	8,5	1,7	40
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	310	260	1,4	7,8		
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	260	250	1,2	7,4		
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	230	210	1,1	6,7		
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	220	200	0,85	6		
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	305	295	2,5	81	2,5	93
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	600	565	1,4	7,1		
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	585	510	1,3	6,7		
Carbone		700					
Charbon		325					
Charbon de bois		360					
Coke		700					
Tourbe		225					
Acétone				2,55	12,8		
Alcool éthylique		510		3,28	18,95		
Alcool méthylique				6,7	36,5		
Ether éthylique				1,85	36,5		

(1) Données obtenues dans le cas de la propagation d'une flamme ascendante dans un tube ouvert de diamètre > 5 cm

## Température d'inflammation $T_i$

Pour un mélange combustible/comburant potentiellement inflammable, la combustion ne pourra exister et perdurer que si une certaine température est atteinte :

→ Il s'agit de la **température d'inflammation  $T_i$**

Cette température dépend principalement de la nature des réactifs en présence

De manière générale, l'inflammation peut être obtenue si :

- La totalité du mélange est portée à la température d'inflammation qui est alors appelée température d'auto-inflammation
- Un échauffement local est apporté par une source locale (étincelle, flamme pilote, injection d'air chaud)

→ **discussion sur la quantité d'énergie à apporter**

# Paramètres qui influencent les limites d'inflammabilité

## ○ Source et énergie d'inflammation :

la quantité d'énergie pour l'inflammation doit être plus importante lorsque le mélange est proche des limites d'inflammation.

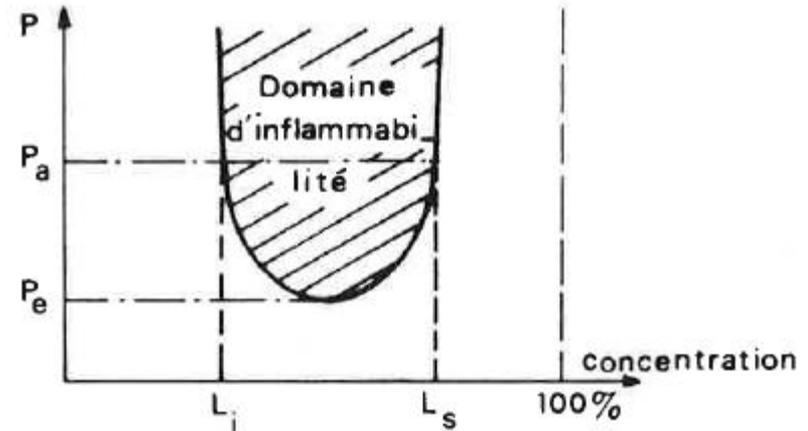
## ○ Dimensions et caractéristiques du confinement :

Le domaine d'inflammabilité augmente avec les dimensions de l'enceinte jusqu'à une limite asymptotique.

## ○ Pression :

Lorsque la pression est proche de la pression atmosphérique ou supérieure, ce paramètre est peu influent.

Par contre, le domaine d'inflammabilité diminue sensiblement pour des pressions plus faibles, et peut disparaître en dessous d'une valeur seuil.



## Paramètres qui influencent les limites d'inflammabilité

### ○ présence de gaz inertes, dilution :

La dilution diminue la Limite Supérieure d'Inflammabilité et augmente faiblement la Limite Inférieure d'Inflammabilité.

Dans le cas de l'azote, cette LII reste même inchangée.

→ Diminution de la probabilité de rencontre entre combustible et comburant.

### ○ Humidité :

La présence d'humidité diminue légèrement le domaine d'inflammabilité.

## Autres définitions normalisées pour les températures

Pour les configurations industrielles, ou dans le domaine de la sécurité incendie, on utilise d'autres définitions qui ne doivent pas être confondues avec la température d'inflammation :

### **Température d'inflammation spontanée d'un liquide :**

Il s'agit de la température d'une paroi chaude qui provoque l'inflammation des gouttes de liquide combustible tombant sur celle-ci.

### **Point d'éclair (flash point) :**

C'est la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique telle qu'une flamme pilote.

# Autres définitions normalisées pour les températures

## Point d'éclair (flash point)

Selon la réglementation européenne, le classement des produits inflammables est réalisé en fonction de leur point d'éclair :

✓ Extrêmement inflammables - point d'éclair inférieur à 0 °C et point d'ébullition < 35 °C (par ex., point d'éclair de l'essence (<-40 °C) ainsi que tous les gaz inflammables comme le méthane ou l'hydrogène).



✓ Facilement inflammables - point d'éclair inférieur à 21 °C et point d'ébullition supérieur à 35 °C (par ex., point d'éclair du méthanol = 12 °C ou de l'éthanol = 13 °C) .

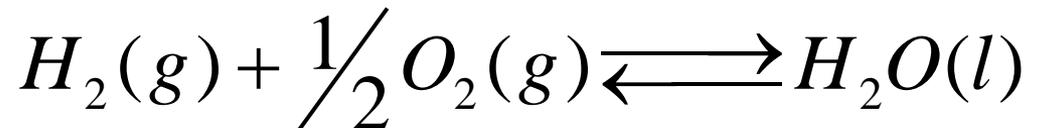
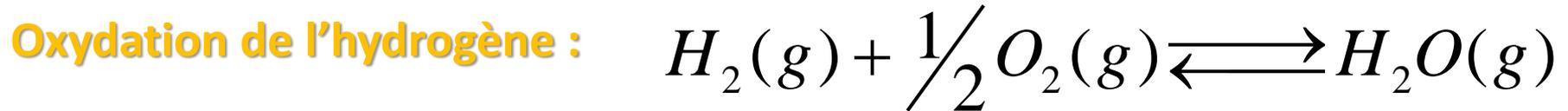
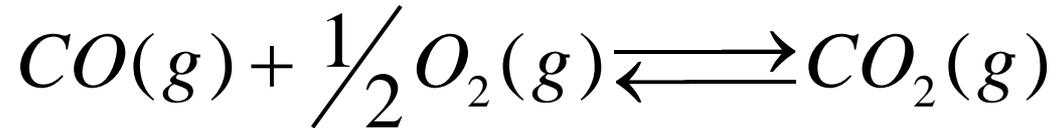
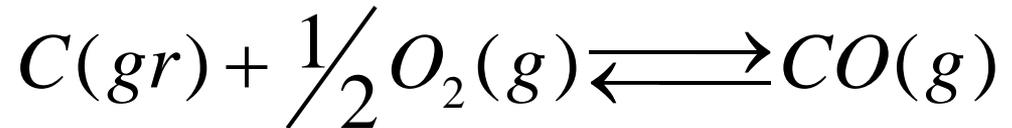


✓ Inflammables - point d'éclair compris entre 21 °C et 55 °C (exemple : point d'éclair du décane = 48 °C).



## Equations chimiques de base

La combustion du carbone C, de l'hydrogène H et du soufre S est représentée par les réactions chimiques de base suivantes :



# Equations chimiques de base : le comburant

## ■ Comburant : L'AIR

### Composition de l'air sec :

<i>Constituants</i>	<i>Symbole</i>	<i>Volume en %</i>	<i>Masse molaire*</i>
AZOTE	N <sub>2</sub>	78,09	28,000
OXYGÈNE	O <sub>2</sub>	20,93	32,000
HYDROGÈNE	H <sub>2</sub>	0,01	2,016
DIOXYDE DE CARBONE	CO <sub>2</sub>	0,035	44,010
ARGON	A	0,933	39,950
NÉON	Ne	0,0013	20,100
XÉNON	Xe	0,0001	131,300
KRYPTON	Kr	0,0001	83,800
HÉLIUM	He	0,0005	4,003

On se limite généralement à



avec :

$$\beta_1 = 3,73 \quad \beta_2 = 0,045$$

On utilisera plus souvent :

$$\beta_1 = 3,78 \quad \beta_2 = 0$$

## Equations chimiques de base : le combustible

**Combustible : hydrocarbure de formule générique**



x et y ne sont pas nécessairement des entiers, par exemple dans le cas des mélanges d'hydrocarbures.

**Par exemple, pour le gaz naturel :**

Gaz naturel algérien : 91% de CH<sub>4</sub>, 7% de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 2% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et 1% de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en vol.  
Il n'est pas nécessaire d'équilibrer 4 équations chimiques pour le bilan matière

$$\left. \begin{aligned} x &= 0,91 \times 1 + 0,07 \times 2 + 0,02 \times 3 + 0,01 \times 4 = 1,15 \\ y &= 0,91 \times 4 + 0,07 \times 6 + 0,02 \times 8 + 0,01 \times 10 = 4,32 \end{aligned} \right\} C_{1,15} H_{4,32}$$

**Autre exemple, pour l'essence :**

20 % à 30 % d'alcane, hydrocarbures saturés de formule C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> :

importance de l'**heptane** C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> et de l'**octane** C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> ;

5 % de cyclo-alcane, hydrocarbures saturés cycliques ;

30 % à 45 % d'alcène, hydrocarbures insaturés ;

30 % à 45 % d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène.

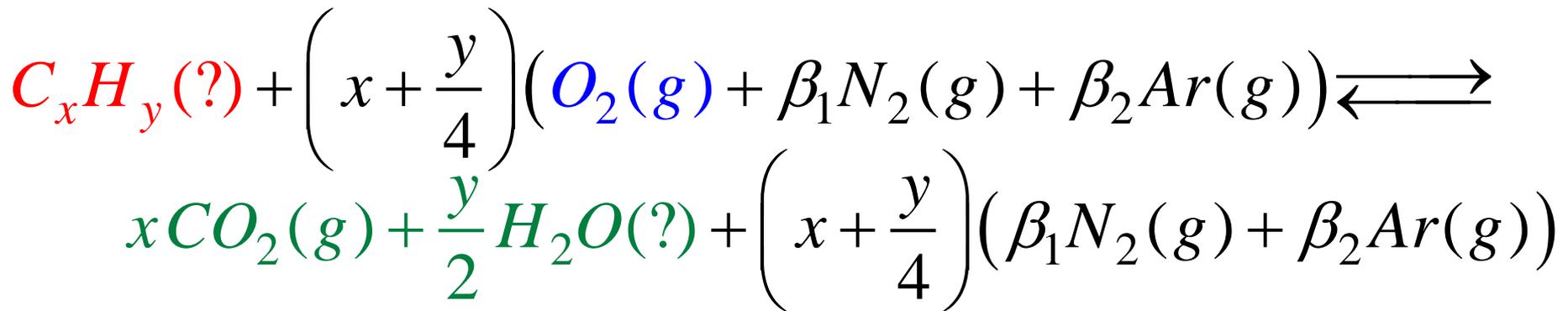
## La réaction chimique équilibrée ou stœchiométrique

Un mélange stœchiométrique contient la quantité exacte d'oxygène pour :

1 – oxyder tout le carbone de l'hydrocarbure en  $\text{CO}_2$

2 – oxyder tout l'hydrogène en  $\text{H}_2\text{O}$

On peut alors écrire une équation bilan de la réaction globale :



→ Il faut donc  $(x + y/4)$  moles de  $\text{O}_2$  par mole de  $\text{C}_x\text{H}_y$

- Cette relation ne représente pas la cinétique chimique réelle.
- Même dans ces conditions stœchiométriques, cette réaction n'indique pas la composition réelle des produits de combustion.
- Elle sert de référence, pour faire les bilans de matière et dimensionner une installation.

## Variables globales : **rapport de mélange**

Pour simplifier la description d'un système pratique, on définit des variables globales.

$\alpha$  est le rapport de mélange dans les conditions pratiques :

$$\alpha = \frac{\text{masse de combustible}}{\text{masse de comburant}} = \frac{\dot{m}_c}{\dot{m}_a}$$

De la même manière, on peut définir un **rapport de mélange stœchiométrique**  $\alpha_s$  comme défini précédemment :

$$\alpha_s = \frac{x\bar{M}_C + y\bar{M}_H}{\left(x + \frac{y}{4}\right)\left(\bar{M}_{O_2} + \beta_1\bar{M}_{N_2} + \beta_2\bar{M}_{Ar}\right)}$$

## Variables globales : **richesse**

La richesse d'un mélange est le rapport entre le rapport de mélange réel et le rapport de mélange stœchiométrique.

$$\Phi = \frac{\alpha}{\alpha_S}$$

Trois cas peuvent se présenter :

$\Phi = 1$  : la combustion est dite *stœchiométrique, neutre ou théorique*.

$\Phi < 1$  : dans ce type de mélange, le comburant est en excès.

Le mélange est dit « **pauvre** » (en combustible).

Configuration la plus pertinente d'un point de vue industriel  
→ Économie de combustible.

Mais problèmes éventuels d'allumage, de stabilisation, ...

## Variables globales : **richesse**

$$\Phi = \frac{\alpha}{\alpha_S}$$

$\Phi > 1$  : dans ce type de mélange, le combustible est en excès

Le mélange est dit « **riche** » (en combustible)

On parle de combustion incomplète

Production de suies, de monoxyde de carbone

**Difficile d'écrire une réaction globale représentative !**

**Ce paramètre est fondamental pour l'étude de la combustion.**

- Dans un MAC avec catalyseur trois voies,  $\Phi$  doit être égale à 1.
- Dans une installation industrielle, il peut être directement déduit de mesures de concentration d'espèces dans les fumées.

## Définitions utilisées dans le milieu industriel

Des définitions spécifiques sont utilisées dans le domaines des brûleurs industriels et des chaudières.

**La composition des réactifs est donnée en volume** (mesuré dans le CNTP)

( $\equiv$  nbr de moles, pour des gaz parfaits à une température donnée)

Pour les combustibles gazeux :

- **Pouvoir comburivore** du combustible : c'est le volume d'air ( $V_a$ ) nécessaire pour obtenir la combustion stœchiométrique d'un  $m^3$  de combustible.
- **Pouvoir fumigène** du combustible : c'est le volume des fumées « sèches » ( $V_{f,s}$ ) obtenu lors de la combustion stœchiométrique d'un  $m^3$  de combustible.
- On parle aussi de volume des fumées humides ( $V_{f,h}$ ) lorsque le volume de la vapeur d'eau est additionné à  $V_{f,s}$ .

Pour les combustibles liquide ou solide, ces grandeurs sont exprimées par kg de combustible.

## Définitions utilisées dans le milieu industriel

Pour l'étude d'une combustion non stœchiométrique -

On définit un **facteur d'air**  $\lambda$  du mélange : 
$$\lambda = \frac{1}{\phi}$$

Et l'**excès d'air**  $e$  de la manière suivante : 
$$e = \lambda - 1$$

Si  $e = 0$  : la combustion est stœchiométrique

Si  $e > 0$  : excès d'air donc combustion pauvre

Si  $e < 0$  : défaut d'air donc combustion riche

Certains industriels parlent de **taux d'aération**  $n$  avec  $n = e + 1$

On retrouve le **facteur d'air**  $\lambda$  défini précédemment !

## Application :

Un brûleur industriel est alimenté avec un débit de prémélange de 10 m<sup>3</sup> par heure dans les CNTP, composé de 7 % de gaz naturel et 93% d'air en volume.

- Ecrire la réaction bilan de combustion de manière littérale.
- Calculer :
  - Le pouvoir comburivore et le pouvoir fumigène sec
  - La richesse du mélange et l'excès d'air
  - La puissance du brûleur



Air composé en volume de 79 % de diazote et 21 % de dioxygène  
Pouvoir calorifique du GN = 11,70 kWh/Nm<sup>3</sup>