



UNIVERSITÉ
LIBRE
DE BRUXELLES



Thermodynamique appliqué

Combustion

Alessandro Parente

- 16/11 - Cycle de Rankine et Rankine-Hirn (2h)
- 23/11 - Cycles de Joule, Ericsson, Otto, Stirling, Diesel (3h)
- 30/11 - Cycles frigorifiques et Relations thermodynamiques (3h)
- 7/12 - Mélanges de gaz (2h)
- 13/12 - Combustion (2h) + questions

- Introduction
- Les combustibles
- Réactions de combustion
- Définitions
- Enthalpie de formation
 - Exemple: CH₄
- Energie interne de combustion
- Pouvoir calorifique
- Température adiabatique de flamme
 - Exemple: CH₄, C₇H₁₄, -CH₂-
- Troisième principe de la thermodynamique et entropie absolue
- Analyse des systèmes réactifs à l'aide du second principe
 - Exemple: CH₄
- Procédés réels de combustion

Moteurs à combustion interne

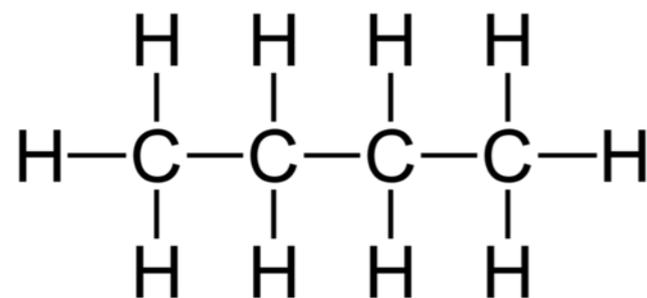
- Chaleur Q_C obtenue par combustion d'hydrocarbures, i.e. réactions chimiques d'oxydation exothermiques

Analyse des systèmes de combustion

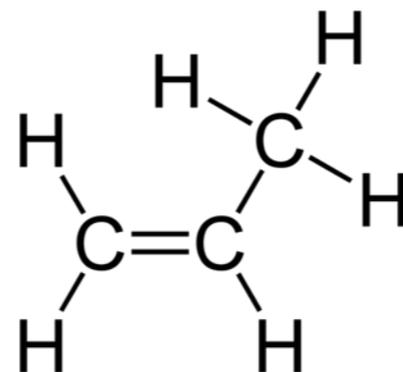
- Premier et second principes
- Equilibre chimique → réactions infiniment rapides (cinétique chimique non prise en compte)

Composants de base - Hydrocarbures

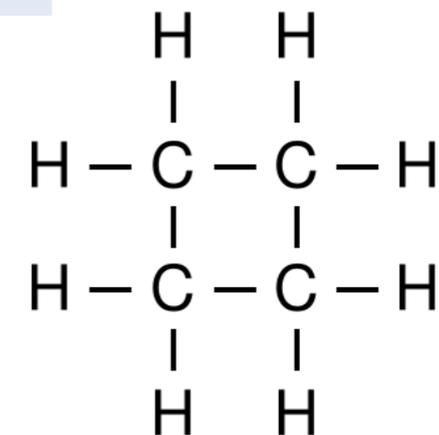
Famille	Formula	Structure	Saturé
Alcanes	$C_n H_{2n+2}$	Acyclique	✓
Alcènes	$C_n H_{2n}$	Acyclique	
Alcyne	$C_n H_{2n-2}$	Acyclique	
Cyclanes	$C_n H_{2n}$	Cyclique	✓
Aromatiques			
• Benzéniques	$C_n H_{2n-6}$	Cyclique	
• Naphtaléniques	$C_n H_{2n-12}$		



hydrocarbure acyclique saturé



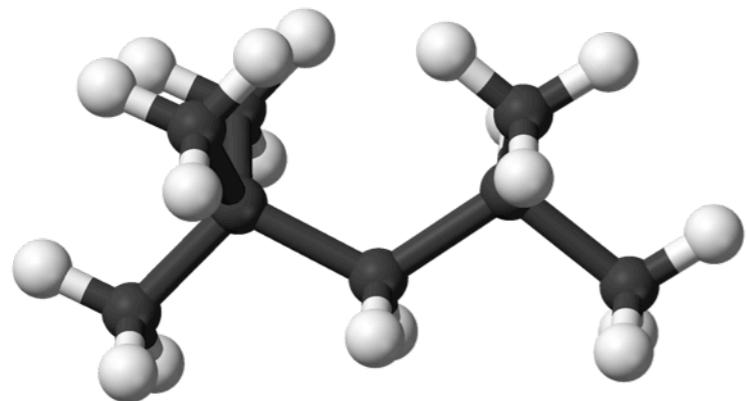
hydrocarbure acyclique non saturé



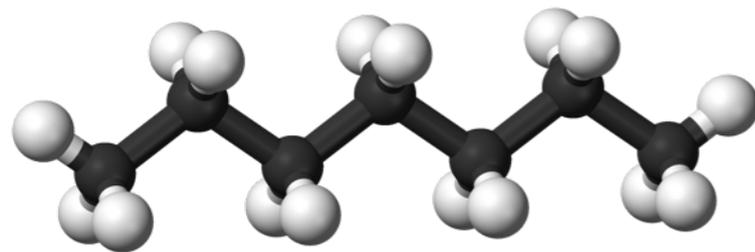
hydrocarbure cyclique saturé

Typologies de combustibles

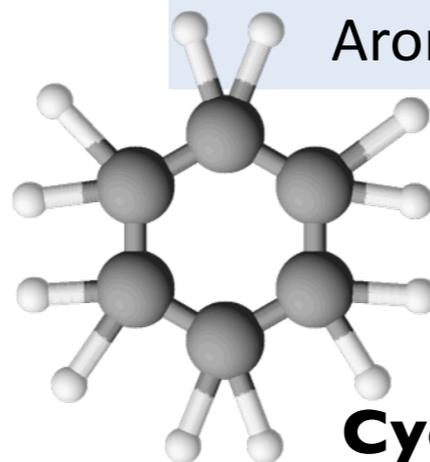
- Combustibles solides (charbon, biomasse)
- Combustibles liquides
 - Mélanges de plusieurs hydrocarbures
 - Essence: mélange de 40 hydrocarbures principaux



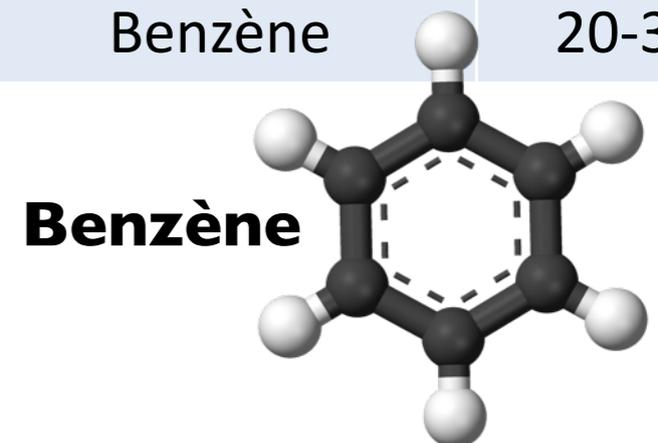
Iso-octane



n-heptane



Cyclopentane



Benzène

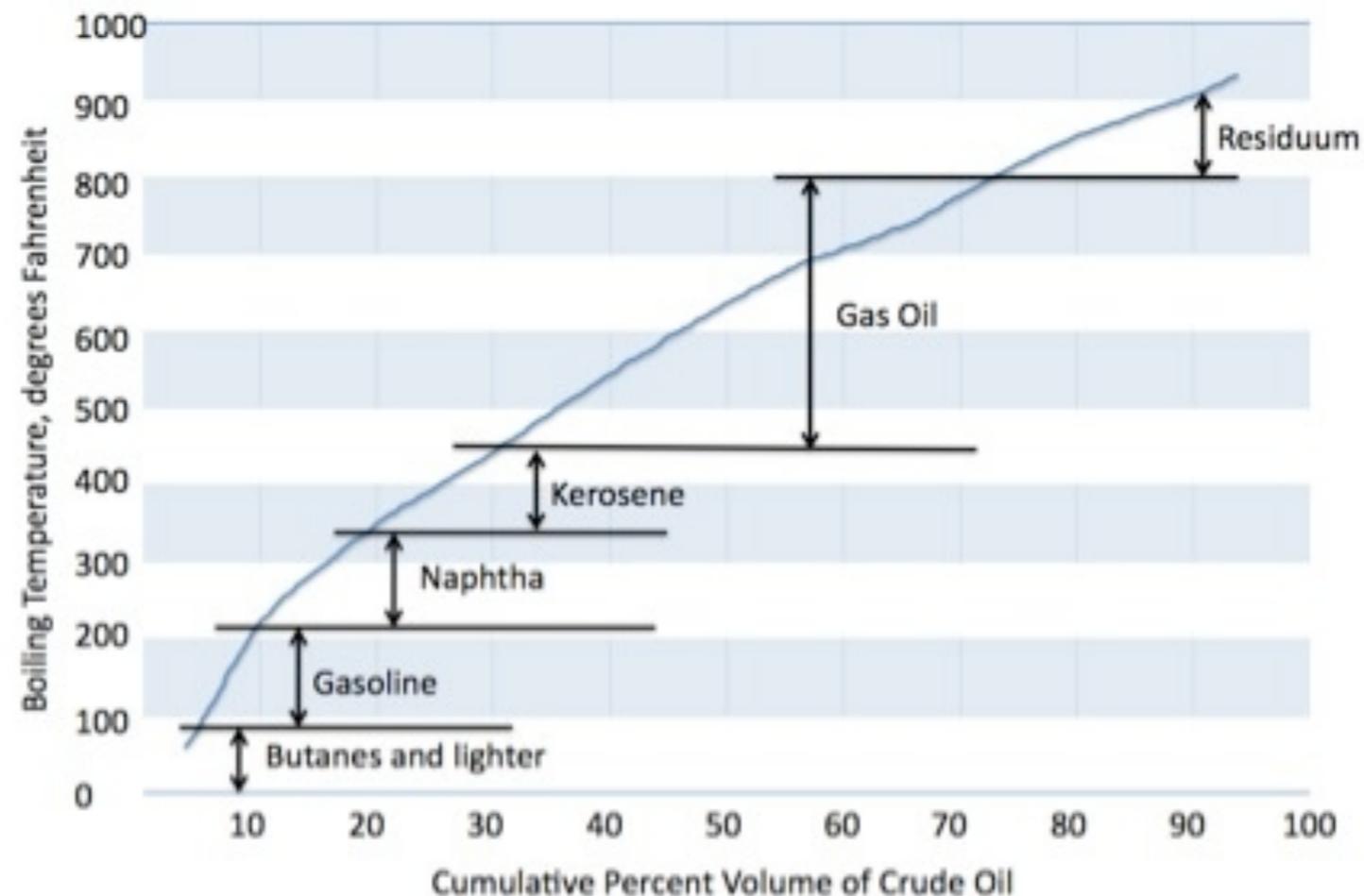
Composition typique essence		
Famille	Exemple	[%]
Alcanes non ramifiés	Heptane	30-50
Alcanes ramifiés	Iso-octane	
Cyclanes	Cyclopentane	20-30
Aromatiques	Benzène	20-30

Typologies de combustibles

- Combustibles liquides

- Obtenus par distillation et crackage du pétrole brut (essence, kérosène, gazole et fuel lourd)

- Courbe de distillation, qui représente la température d'ébullition de la fraction non-vaporisée en fonction de la fraction de pétrole



Typologies de combustibles

- Combustible moyen

- Représentation des combustibles liquides comme composés d'un seul hydrocarbure.

- Essence → octane $C_8 H_{18}$

- Gazole → dodécane $C_{12} H_{26}$

- Combustibles liquides alternatives

- Alcools (remplacement d'un atome d'hydrogène par un radical OH) parfois utilisés dans les moteurs à combustion interne

Typologies de combustibles

- Combustibles gazeux

Composition (%)										
Fuel	Carbon Dioxide (CO ₂)	Carbon Monoxide (CO)	Methane (CH ₄)	Butane (C ₄ H ₁₀)	Ethane (C ₂ H ₆)	Propane (C ₃ H ₈)	Hydrogen (H ₂)	Hydrogen Sulfide (H ₂ S)	Oxygen (O ₂)	Nitrogen (N ₂)
Carbon Monoxide		100								
Coal Gas	3.8	28.4	0.2				17.0			50.6
Coke Oven Gas	2.0	5.5	32				51.9		0.3	4.8
Digester Gas	30		64				0.7	0.8		2.0
Hydrogen							100			
Landfill Gas	47	0.1	47				0.1	0.01	0.8	3.7
Natural Gas	0 - 0.8	0 - 0.45	82 - 93		0 - 15.8		0-1.8	0 - 0.18	0 - 0.35	0.5 - 8.4
Propane Gas				0.5 - 0.8	2.0 - 2.2	73 - 97				

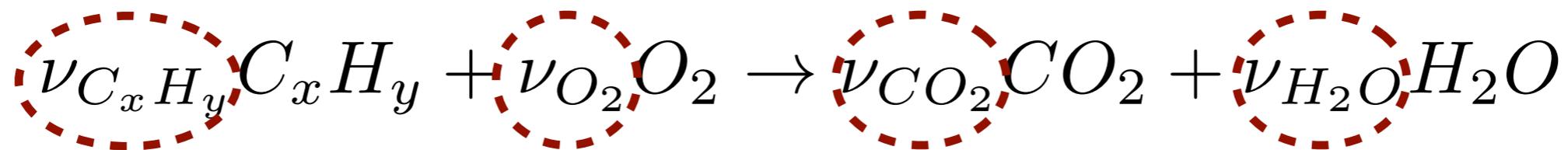
source: http://www.engineeringtoolbox.com/chemical-composition-gaseous-fuels-d_1142.html

- Combustibles gazeux

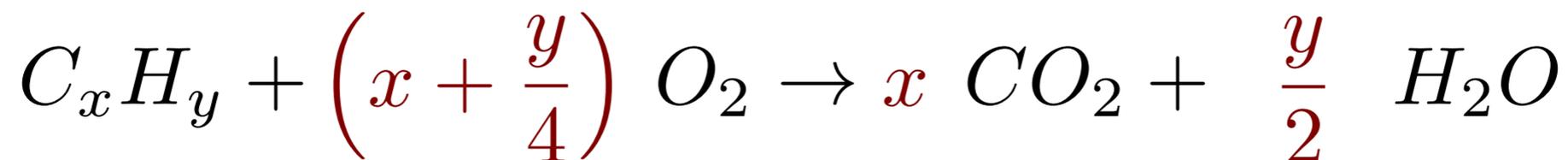
- Des gisements de gaz naturel
- Des procédés chimiques de fabrication
- Des procédés de digestion digestion aérobie et anaérobie
- Sous produit des procédés industriels (production du coke)

🔊 Réaction de combustion stoechiométrique

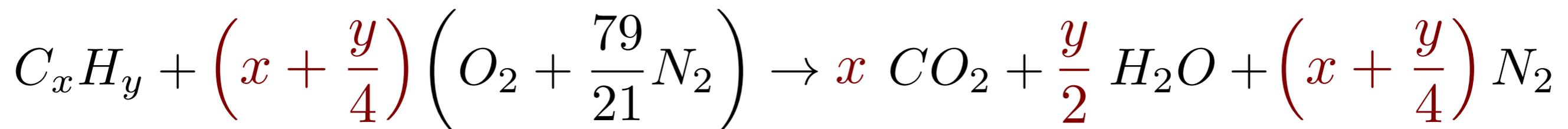
- Oxydation des constituants oxydables du combustible → réaction chimique
- Conservation de masse des chaque élément
- Equation générale de réaction pour un combustible C_xH_y



- Détermination des coefficient stoechiométriques ν



- Généralisation pour combustion en air (21% O_2 , 79% N_2)



Réaction de combustion stoechiométrique

- Air minimum pour une combustion complète, i.e. pour $\text{CH}_4 (x + y/4)$
- Procèdes de combustion réels
 - Combustion complète avec air théorique → mélange moléculaire parfait
 - Excès d'air nécessaire pour assurer une combustion complète

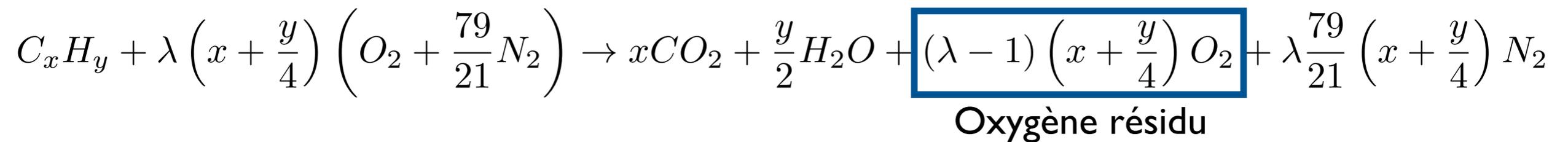
- Coefficient d'air théorique = air utilisé/air théorique $\lambda = \frac{\dot{m}_{air_u}}{\dot{m}_{air_{th}}}$

- Coefficient d'excès d'air $E = \lambda - 1$

- Richesse (moteurs volumétriques) $\Phi = \frac{1}{\lambda}$

- Rapport air-combustible (AFR) massique $AFR = \frac{m_{air}}{m_c}$

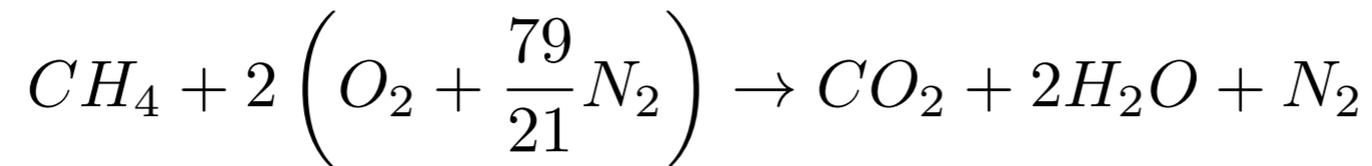
- Rapport combustible-air (μ) dosage $\mu = \frac{m_c}{m_{air}}$

 Réaction de combustion avec excès d'air

- $\lambda < 1 \rightarrow$ combustion incomplète
 - $\lambda \sim 0.9$ manque faible \rightarrow formation de monoxyde de carbone
 - $\lambda \ll 1 \rightarrow$ hydrocarbures imbrûlés, carbone sous forme de graphite (noir de fumée)

 Oxydation du méthane

- Réaction d'oxydation

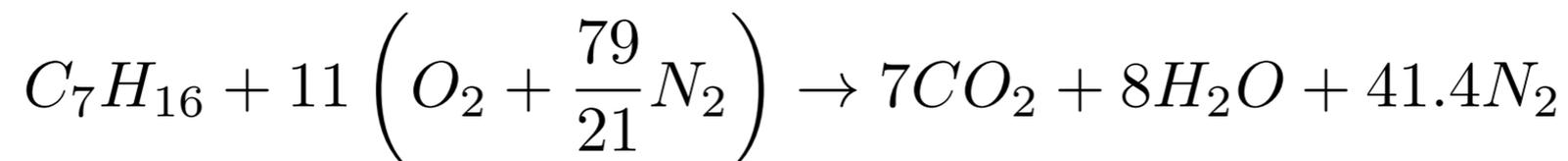


- Air théorique

$$air_{th} = \frac{2 \left(M_{O_2} + \frac{79}{21} M_{N_2} \right)}{M_{CH_4}} = \frac{2 \left(32 + \frac{79}{21} 28 \right)}{16} = 17.2 \frac{kg_{air}}{kg_c}$$

 Oxydation du n-heptane

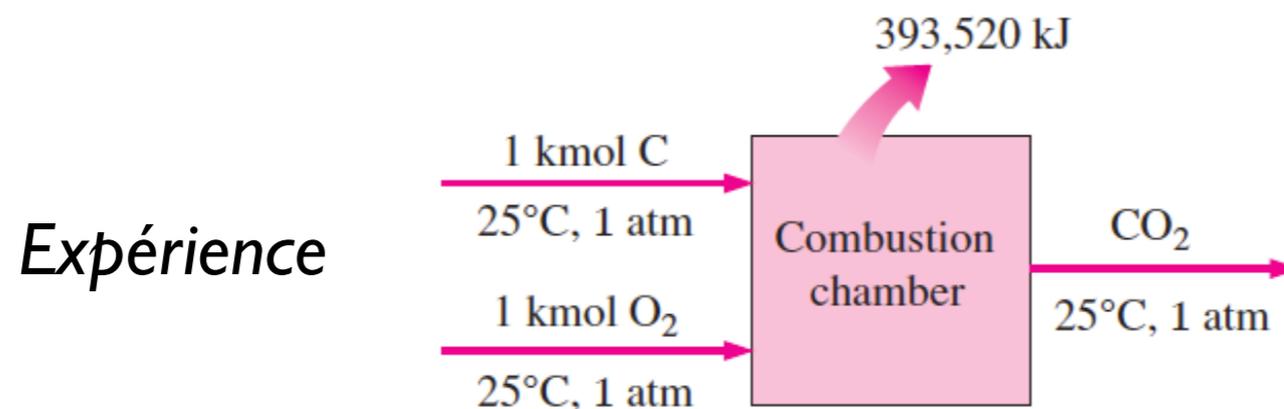
- Réaction d'oxydation



- Air théorique

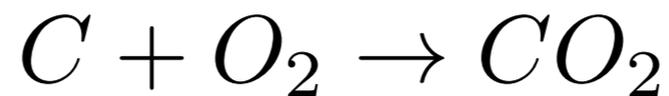
$$air_{th} = \frac{11 \left(M_{O_2} + \frac{79}{21} M_{N_2} \right)}{M_{C_7H_{16}}} = \frac{11 \left(32 + \frac{79}{21} 28 \right)}{100} = 15.1 \frac{kg_{air}}{kg_c}$$

- Références arbitraires pour les systèmes de composition chimique fixe
- **Références fixes** (pour enthalpie et énergie interne) en présence de **réactions chimiques**
 - Point de référence 0,1 MPa et 25 °C.
- Enthalpie de formation
 - *Variation d'enthalpie liée à la réaction de formation d'une mole d'un composé à partir des ses constituants simples, purs, pris dans l'état standard et stables à la température considérée*




 Enthalpie de formation

- Réaction de combustion



- Premier principe

$$Q + W = \sum_P n_P \bar{h}_P - \sum_R n_R \bar{h}_R$$

$$n_C \bar{q} = n_{CO_2} \bar{h}_{CO_2} - n_C \bar{h}_C - n_{O_2} \bar{h}_{O_2} \quad \bar{q} = \nu_{CO_2} \bar{h}_{CO_2} - \nu_C \bar{h}_C - \nu_{O_2} \bar{h}_{O_2}$$

- Enthalpie des corps simples dans leur état stable = 0

$$\bar{q} = \nu_{CO_2} \bar{h}_{CO_2} = \bar{h}_{f,CO_2}^0 = -393\,522 \text{ kJ/kmol}$$

- Pour CH₄



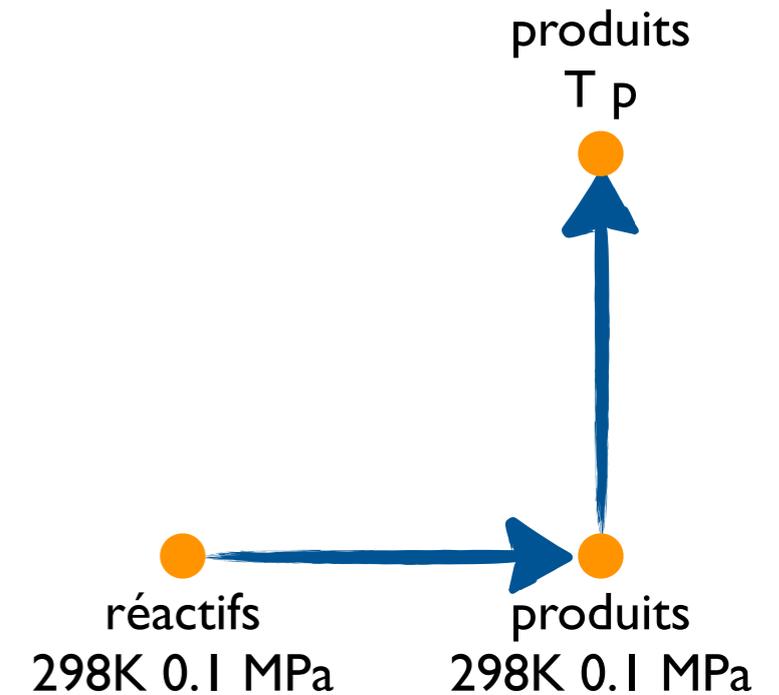
$$\bar{q} = \bar{h}_{CH_4} - \cancel{\bar{h}_C} - 2\cancel{\bar{h}_{H_2}} = \bar{h}_{CH_4} = -74\,800 \text{ kJ/kmol}$$

Enthalpie de formation à $p \neq p_{std}$ et $T \neq T_{std}$

$$\bar{h}(p, T) = \bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h}_{ref \rightarrow p, T}$$

- Pour un gaz idéal, $h=f(T)$

$$\bar{h}(p, T) = \bar{h}_f^0 + \int_{T_{std}}^T c_p dT$$



Enthalpies de formation

- Tables thermodynamiques
- Logiciels, TESTCenter, module mélange de gaz parfaits

 Enthalpie de combustion

- *Différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs pour une combustion complète à T et p données*

$$\bar{h}_{RP} = \sum_P \nu_P (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_P - \sum_R \nu_R (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_R$$

- A 25 °C, 0,1 MPa

$$\bar{h}_{RP} = \sum_P \nu_P \bar{h}_{f,P}^0 - \sum_R \nu_R \bar{h}_{f,R}^0$$

- Enthalpie de réaction massique

$$h_{RP} = \frac{\bar{h}_{RP}}{M_{comb}}$$


 Enthalpie de combustion

- Méthane

	\bar{h}_f^0 kcal/mol (298.15K)
CH ₄	-17.9
O ₂	0
CO ₂	-94
H ₂ O	-57.8

$$\bar{h}_{RP} = \bar{h}_{f,CO_2}^0 + 2\bar{h}_{f,H_2O}^0 - \bar{h}_{f,CH_4}^0 - 2\bar{h}_{f,O_2}^0$$

$$\bar{h}_{RP} = \bar{h}_{f,CO_2}^0 + 2\bar{h}_{f,H_2O}^0 - \bar{h}_{f,CH_4}^0$$

$$\bar{h}_{RP} = (-94 - 2 \cdot 57.8 + 17.9) \frac{kcal}{mol} = -191.7 \frac{kcal}{mol}$$

 Energie interne de combustion

- Définition d'enthalpie

$$h = u + pv$$

- Energie interne molaire

$$\bar{u}_{RP} = \sum_P \nu_P (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - p\bar{v})_P - \sum_R \nu_R (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - p\bar{v})_R$$

- Energie interne massique

$$u_{RP} = \frac{\bar{u}_{RP}}{M_{comb}}$$

Chaleur de réaction ou pouvoir calorifique

- Chaleur extraite de la chambre de combustion durant une combustion à température constante.
- Combustion isobare, pouvoir calorifique isobare.

$$(\overline{PC})_{p,T} = -\bar{h}_{RP} \quad (PC)_{p,T} = -h_{RP}$$

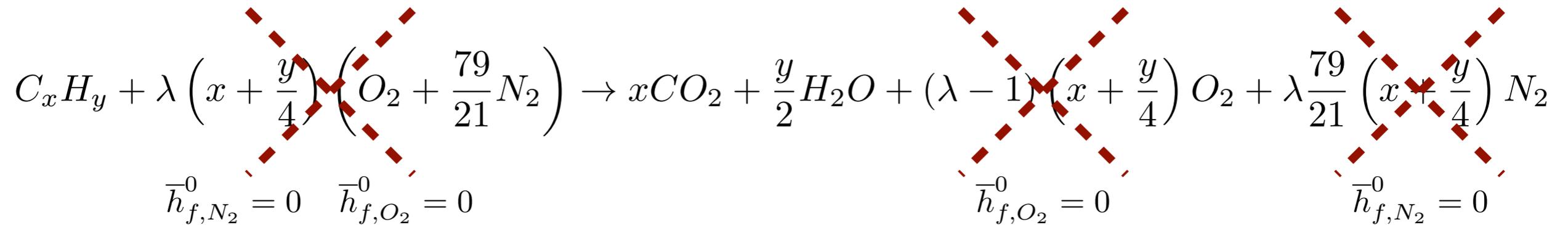
- Combustion à volume constant, pouvoir calorifique isochore

$$(\overline{PC})_{v,T} = -\bar{u}_{RP} \quad (PC)_{v,T} = -u_{RP}$$

- Pouvoirs calorifiques inférieur (PCI) et supérieur (PCS)
 - eau sous forme de vapeur ou liquide

$$PCS = PCI + L_{EV}$$

Pouvoir calorifique d'un combustible générique C_xH_y



$$\bar{h}_{f,C_xH_y} \ll \bar{h}_{f,CO_2}, \bar{h}_{f,H_2O}$$

$$\overline{PC} = -x\bar{h}_{f,CO_2}^0 - \frac{y}{2}\bar{h}_{f,H_2O}^0 + \bar{h}_{f,C_xH_y}^0 \approx -x\bar{h}_{f,CO_2}^0 - \frac{y}{2}\bar{h}_{f,H_2O}^0$$

- Pouvoir calorifique des hydrocarbures de même composition molaire (ou massique) en C et H est identique en première approximation (notion de combustible moyen)
- Pouvoir calorifique est indépendant de la quantité d'espèces inertes (azote) présentes, et de l'excès d'air

Mesures expérimentales

- Bombe de Mahler

- Combustion à volume constant avec condensation de la vapeur d'eau → pouvoir calorifique isochoire
- Pour les combustibles solides ou liquides

- Calorimètre de Junkers

- Combustion isobare en système ouvert stationnaire → pouvoir calorifique isobare.
- Pour les combustibles gazeux
- Laboratoire II semestre


 Réaction de combustion sans échange de chaleur (adiabatique), travail ni variation d'énergie cinétique et potentielle

- Température des produits = Température adiabatique de flamme T_{ad}
- T_{max} les réactifs donnés
- T_{ad} maximum pour un mélange stoechiométrique
- T_{ad} contrôlée par l'excès d'air utilisé


 Calcul de T_{ad}

- Premier principe pour un système ouvert

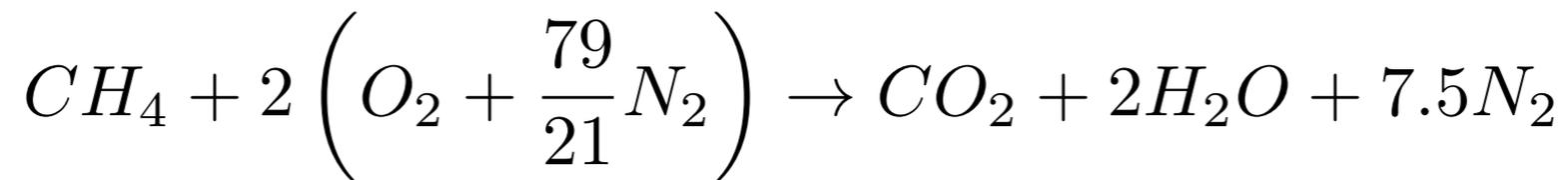
$$\dot{Q} + \dot{W} = \sum_P \dot{n}_P \bar{h}_P - \sum_R \dot{n}_R \bar{h}_R$$

- Processus adiabatique ($Q=0$), sans échange de travail ($W=0$)

$$\sum_P \dot{n}_P \bar{h}_P - \sum_R \dot{n}_R \bar{h}_R = 0 \quad \sum_P \nu_P \bar{h}_P - \sum_R \nu_R \bar{h}_R = 0$$

Exemple de calcul pour CH₄

- Combustion stoechiométrique du méthane



▸ Réactifs à 0.1 MPa et 298K, produits de combustion = mélange de gaz parfaits

Produits	$\sum_P \nu_P \bar{h}_P - \sum_R \nu_R \bar{h}_R = 0$	Réactifs
$+ \left(\bar{h}_{f,CO_2}^0 + \bar{c}_{P,CO_2} \Delta T_{ad} \right)$		$-\bar{h}_{f,CH_4}^0$
$+ 2 \left(\bar{h}_{f,H_2O}^0 + \bar{c}_{P,H_2O} \Delta T_{ad} \right)$		$-2\bar{h}_{f,O_2}^0$
$+ 7.5 \left(\bar{h}_{f,N_2}^0 + \bar{c}_{P,N_2} \Delta T_{ad} \right)$		$-7.5\bar{h}_{f,N_2}^0$
$-\overline{PC}$	↓	
<div style="border: 2px solid red; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 10px;"> $\left(\bar{h}_{f,CO_2}^0 + 2\bar{h}_{f,H_2O}^0 - \bar{h}_{f,CH_4}^0 \right)$ </div> $+ \left(\bar{c}_{P,CO_2} + 2\bar{c}_{P,H_2O} + 7.5\bar{c}_{P,N_2} \right) \Delta T_{ad} = 0$		

Exemple de calcul pour CH₄

$$-\overline{PC} + n (y_{CO_2} \bar{c}_{P,CO_2} + y_{H_2O} \bar{c}_{P,H_2O} + y_{N_2} \bar{c}_{P,N_2}) \Delta T_{ad} = 0$$

$$\bar{c}_{p,m} = \sum_{i=1}^{n_s} y_i c_{p,i}$$

$$-\overline{PC} + n \bar{c}_{p,m} \Delta T_{ad} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta T_{ad} = \frac{\overline{PC}}{n \bar{c}_{p,m}} \quad \text{FORMULE GENERALE}$$

- T_{ad} fonction de PC, nombre de moles n , et $c_{p,m}$ du melange

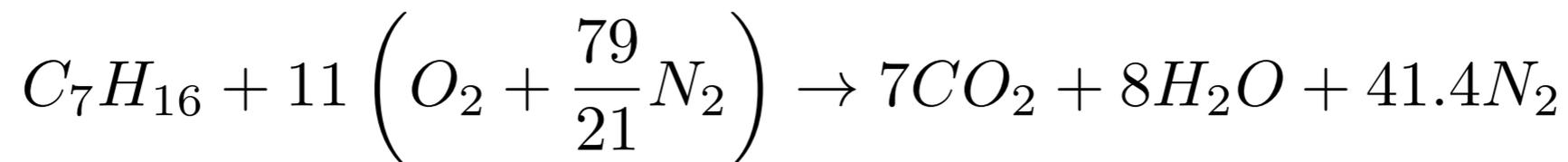
	CH4	O2	N2	CO2	H2O	n
IN	1	2	7.5	-	-	10.5
OUT	-	-	7.5	1	2	10.5

$$\bar{c}_{p,m} (1000K) = 32.6 \frac{J}{molK}$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{\overline{PC}}{n \bar{c}_{p,m}} = \frac{191700 \cdot 4.184}{10.5 \cdot 32.6} K = 2342K$$

Exemple pour n-heptane

- Equation de réaction



- Pouvoir calorifique

$$\overline{PC} = \bar{h}_{f,C_7H_{16}} - 7\bar{h}_{f,CO_2} - 8\bar{h}_{f,H_2O} = (-44.9 + 7 \cdot 94 + 8 \cdot 57.8) \frac{kcal}{mol} = 1075.5 \frac{kcal}{mol}$$

	C7H16	O2	N2	CO2	H2O	n
IN	1	11	41.4	-	-	53.4
OUT	-	-	41.4	7	8	56.4

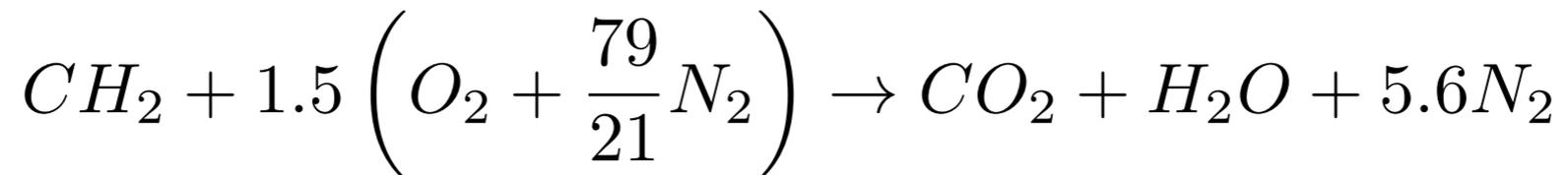
$$\bar{c}_{p,m} (1000K) = 32.6 \frac{J}{molK}$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{\overline{PC}}{n \bar{c}_{p,m}} = \frac{1075.5 \cdot 1000 \cdot 4.184}{56.4 \cdot 32.6} K = 2450K$$

Valeur très proche à T_{ad,CH_4}
Propreté commune à tous hydrocarbures!

 Exemple pour un groupe -CH₂- d'un hydrocarbure

- Equation de réaction



- Pouvoir calorifique

$$\overline{PC} = \bar{h}_{f,CH_2} - \bar{h}_{f,CO_2} - \bar{h}_{f,H_2O} = (-4.9 + 94 + 57.8) \frac{kcal}{mol} = 146.9 \frac{kcal}{mol}$$

	CH2	O2	N2	CO2	H2O	n
IN	1	1.5	5.6	-	-	8.1
OUT	-	-	5.6	1	1	7.6

$$\bar{c}_{p,m} (1000K) = 32.6 \frac{J}{molK}$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{\overline{PC}}{n \bar{c}_{p,m}} = \frac{146.9 \cdot 1000 \cdot 4.184}{7.6 \cdot 32.6} K = 2480K$$



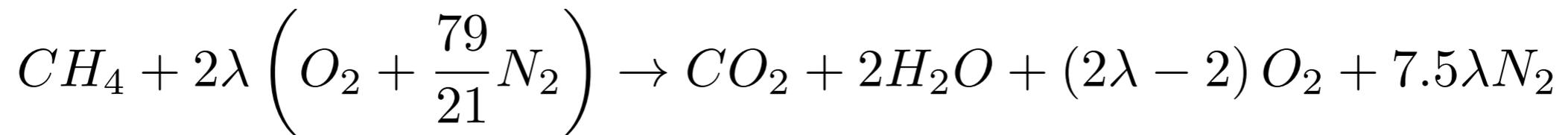
Effet de l'excès d'air

- Un excès d'air augmente le nombre de moles totale $\rightarrow T_{ad} \downarrow$

$$T_{ad} = \frac{\overline{PC}}{n \bar{c}_{p,m}}$$

- Exemple pour CH_4

▸ Excès d'air $\lambda=2.5$



	CH4	O2	N2	CO2	H2O	n
IN	1	5	18.8	-	-	24.8
OUT	-	3	18.8	1	2	24.8

$$\bar{c}_{p,m} (1000K) = 32.6 \frac{J}{molK}$$

$$T_{ad} = \frac{\overline{PC}}{n \bar{c}_{p,m}} = \frac{191700 \cdot 4.184}{24.8 \cdot 32.6} K = 1092K$$

 Approche détaillée pour T_{ad}

- Dépendance du c_p de la température

$$\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} = \bar{h}_f^0 + \int_{T_{ref}}^T \bar{c}_p(T) dT$$

- $c_p =$ polynômes du quatrième degré

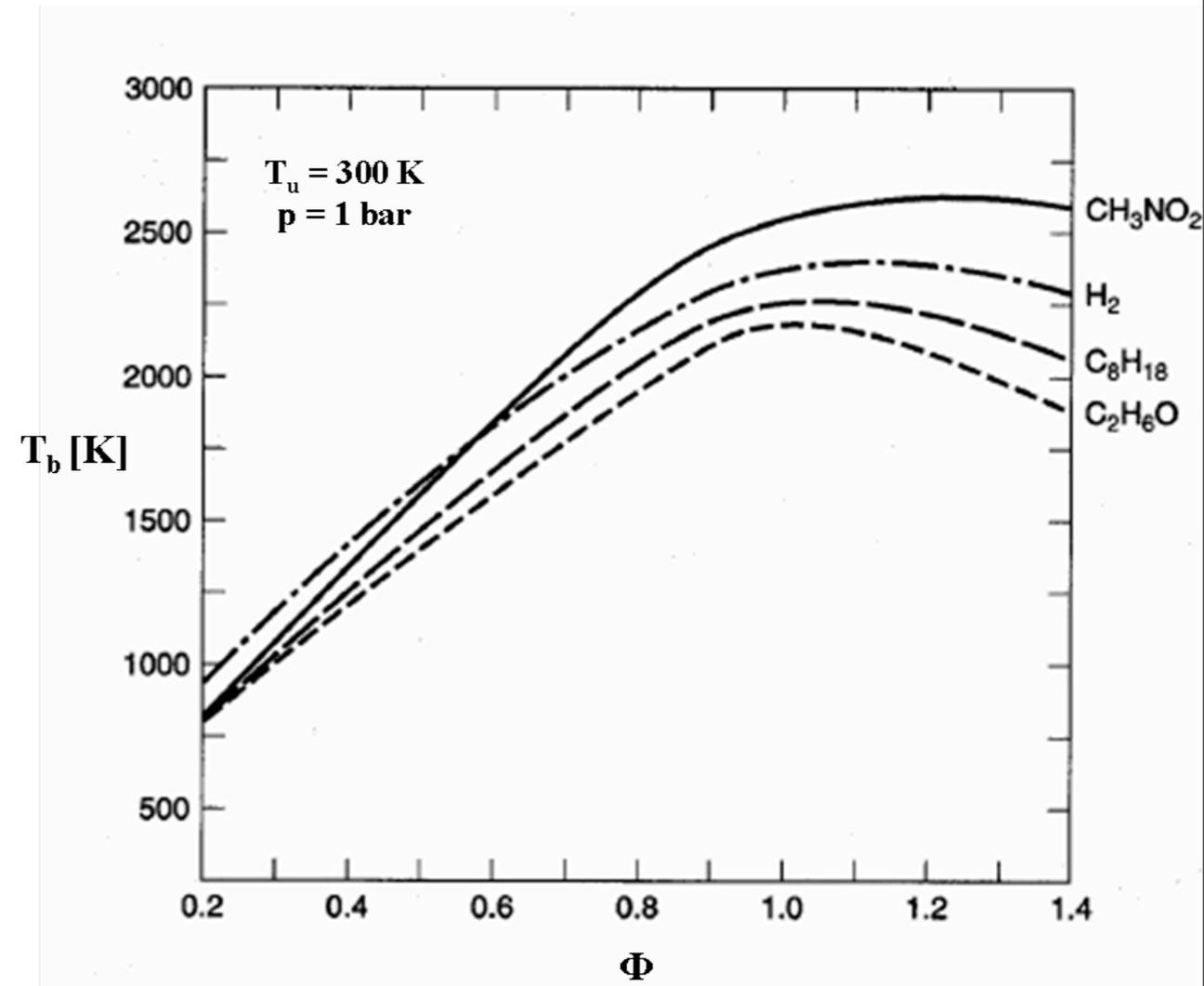
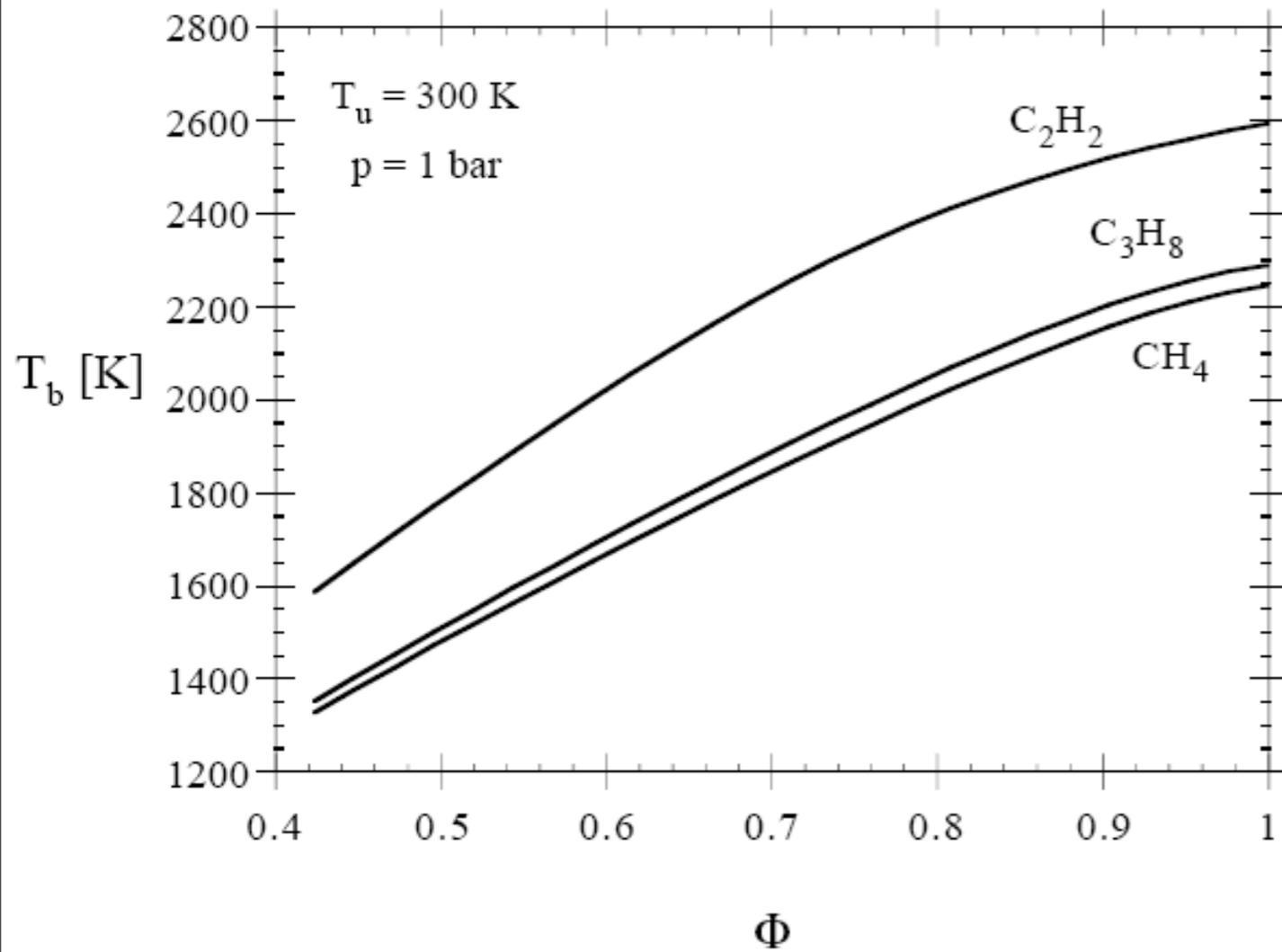
$$\frac{\bar{c}_p(T)}{\tilde{R}} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4$$

- Calcul exact de T_{ad}

$$\bar{h}(T) = \bar{h}_f^0 + \int_{T_{ref}}^T \tilde{R} (a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4) dT$$

- ΔT_{ad} approche détaillée $<$ ΔT_{ad} approche simplifié
- $\Delta T_{ad} = 2000$ K pour combustion stoechiométrique

Approche détaillée pour T_{ad}





Analyse des réactions chimiques du point de vue du second principe

- Troisième principe de la thermodynamique (Nernst et Planck)

- Etat de référence pour l'entropie

- *L'entropie d'un cristal parfait est nulle au zéro absolu*

- Entropie absolue

- déterminée expérimentalement par des mesures calorimétriques $d\bar{s} = \frac{\delta q}{T}$
 - déterminée à l'aide de la thermodynamique statistique
 - disponibles dans la littérature et dans les logiciels de calcul (à 298K et 0.1MPa)

$$\bar{s}_{p,T} = s_{T_0}^0 + \bar{c}_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \tilde{R} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

- entropie de mélange

$$\bar{s}_{mel} = \sum_i y_i s_i(T, p_i) = \sum_i y_i \left[s_{iT}^0 - \tilde{R} \ln \left(\frac{y_i p}{p_0} \right) \right]$$


 Travail réversible

$$\delta w_{rev} = dh - T_0 ds$$

- W_{rev} pour une transformation avec réaction chimique

$$W_{rev}^* = \sum_R n_R (\bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h} - T_0 \bar{s})_R - \sum_P n_P (\bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h} - T_0 \bar{s})_P$$

$$W_{rev}^* = \sum_R n_R \bar{g}_R - \sum_P n_P \bar{g}_P$$

▶ Energie libre de Gibbs $g = h - T_0 s$

- Travail maximum au cours d'une réaction chimique (réactifs à température ambiante)
 - Réaction réversible et produits en équilibre (p,T) avec l'ambiance
 - Rendement exergetique = rapport entre le travail fourni et la diminution de l'énergie libre de Gibbs, $-g_{RP}$.
 - Définition habituellement utilisée pour le rendement $W/(-h_{RP})$ car $g_{RP} \sim h_{RP}$

Irréversibilité

$$I = T_o \left[\sum_P n_P \bar{s}_P - \sum_R n_R \bar{s}_R \right] - Q$$

- Sources

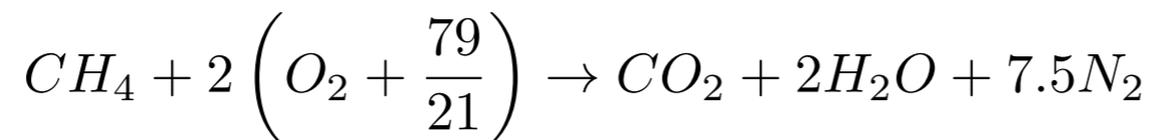
- Echanges de chaleur
- Mélange des réactifs
- Frottement

- Réduction d'irréversibilité

- Pile à combustible
 - Recherches intensives (constructeurs automobiles)
 - Application à grande échelle à moyen terme

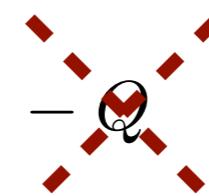
Exemple de calcul pour CH₄

- Combustion stoechiométrique du méthane



- Irréversibilité

$$I = T_o \left[\sum_P n_P \bar{s}_P - \sum_R n_R \bar{s}_R \right]$$



$$\sum_P n_P \bar{s}_P$$

$$\sum_R n_R \bar{s}_R$$

$$+ \left(\bar{s}_{f,CO_2}^0 + \bar{c}_{P,CO_2} \ln \frac{T}{T_{ref}} - \tilde{R} \ln \frac{y_{CO_2} p}{p_{ref}} \right)$$

$$- \left(\bar{s}_{f,CH_4}^0 - \tilde{R} \ln \frac{y_{CH_4} p}{p_{ref}} \right)$$

$$+ 2 \left(\bar{s}_{f,H_2O}^0 + \bar{c}_{P,H_2O} \ln \frac{T}{T_{ref}} - \tilde{R} \ln \frac{y_{H_2O} p}{p_{ref}} \right)$$

$$- \left(\bar{s}_{f,O_2}^0 - \tilde{R} \ln \frac{y_{O_2} p}{p_{ref}} \right)$$

$$+ 7.5 \left(\bar{s}_{f,N_2}^0 + \bar{c}_{P,N_2} \ln \frac{T}{T_{ref}} - \tilde{R} \ln \frac{y_{N_2} p}{p_{ref}} \right)$$

$$- 7.5 \left(\bar{s}_{f,N_2}^0 - \tilde{R} \ln \frac{y_{N_2} p}{p_{ref}} \right)$$

 Efficacité d'un procédé réel de combustion = fonction de l'application

- Chambre de combustion (turbine à gaz)

- Combustion complète et adiabatique $\rightarrow T=T_{ad}$
- Combustion non complète avec pertes de chaleur vers l'ambiance
- Rendement de combustion

$$\eta_{comb} = \mu_r / \mu_{id}$$

- Générateur de vapeur

- Objectif = transmission de la chaleur à la vapeur d'eau

$$\eta_{gv} = \dot{Q} / (\dot{m}_c \cdot PCS) = [\dot{m}_v (h_{v,s} - h_{v,e})] / (\dot{m}_c \cdot PCS)$$

- Moteur volumétrique à combustion interne

- Effet utile = travail fourni

$$\eta_{th} = \dot{W}^* / (\dot{m}_c \cdot PCS)$$

- Définition du rendement globale pour une centrale avec turbine à gaz ou d'une centrale thermique à vapeur

Bruface Master “Option Energy”

- Non-equilibrium
- Laminar and Turbulent Flames
- Turbulence/chemistry interactions

