

HOCINE MZAD, MOHAMED EL-GUERRI*

ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DES GAZ BRULÉS LORS DE LA COMBUSTION DU KÉROSÈNE $C_{10}H_{22}$

ZMIANA SKŁADU SPALIN W PROCESIE SPALANIA NAFTY $C_{10}H_{22}$

Résumé

La qualité de la combustion est particulièrement influencée par le changement de la composition du mélange combustible/air qui conditionne considérablement la production des émissions polluantes en hydrocarbures imbrûlés et en monoxyde de carbone. Le dosage combustible/air est très important, car la réaction de combustion n'est pas réalisable en toutes proportions. La richesse du mélange est donc déterminante pour la qualité de la combustion, elle contribue au contrôle des produits de combustion et à réduire considérablement les émissions. Dans cet article on traite la combustion du kérosène $C_{10}H_{22}$ afin de déterminer la composition des gaz brûlés en fonction de la richesse du mélange. Le choix initial des valeurs de la richesse est dans les limites d'une combustion normale.

Mots clés: combustion, réaction chimique, kérosène, émissions, richesse/dosage, enthalpie

Streszczenie

Jakość spalania zależy głównie od zmiany składu mieszanki paliwo/powietrze, który wpływa na emisję zanieczyszczeń w postaci węglowodorów niespalonych i tlenku węgla. Dobra znajomość procesu spalania ma duże znaczenie zarówno podczas projektowania komory spalania, jak i redukcji emisji zanieczyszczeń. W artykule opisano proces spalania nafty $C_{10}H_{22}$, aby określić skład spalin w zależności od składu mieszanki. Znajomość stosunku paliwo/powietrze jest bardzo istotna, ponieważ reakcja spalania jest możliwa tylko przy zachowaniu określonych proporcji, a skład mieszanki jest wyznacznikiem jakości spalania i jego zmiana umożliwia kontrolowanie produktów spalania oraz ich znaczną redukcję. Opierając się na wartościach składu mieszanki mieszczących się w granicach spalania normalnego, przyjęto $0,5 < R < 1,5$ w celu określenia jego wpływu na skład spalin.

Słowa kluczowe: spalanie, reakcja chemiczna, nafta, emisja, skład mieszanki/dozowanie, entalpia

* Prof. Hocine Mzad, Mgr Mohamed El-Guerri, Laboratoire de Mécanique Industrielle, Département de Génie Mécanique, Université Badji Mokhtar – Annaba, Algérie.

Nomenclature

m_{car}	– masse du carburant [g]
m_{com}	– masse du comburant [g]
m_I	– masse molaire du constituant I [g/mole]
n_I	– nombre de moles du constituant I [mole]
D	– dosage
K_p^{GE}	– constante d'équilibre de réaction du gaz à l'eau (à $p = \text{const.}$)
p	– pression [Pa]
R	– richesse
T	– température [K]
ΔH	– enthalpie [kJ/kg]
$\Delta_R H_I$	– enthalpie de réaction du constituant I [kJ/kg]
$\Delta_R H^*$	– enthalpie de réaction à l'état standard [kJ/kg]
$\Delta_R H^T$	– enthalpie de réaction à température T [kJ/kg]
Φ	– coefficient d'excès d'air

1. Introduction

La bonne connaissance de la chimie de la combustion est essentielle pour interpréter beaucoup de phénomènes importants comme le retard d'allumage, la vitesse de flamme, la détonation, le rendement et les émissions de polluants. Malgré la complexité du phénomène de combustion, plusieurs relations dans le domaine de la cinétique chimique ont été consacrées à la conception des mécanismes de réaction.

La cinétique chimique des processus de combustion pour la plupart des carburants en hydrocarbures a été le sujet de beaucoup d'investigations au cours des ces dernières années. Les carburants les plus utilisés tels que l'essence, le diesel et le kérosène se composent d'une grande variété de différentes espèces. Des données expérimentales obtenues pour l'oxydation du kérosène dans un réacteur [1] ont été améliorées en employant un nouveau mécanisme détaillé de cinétique chimique.

Steil et al. [2] ont utilisé un carburant de remplacement au kérosène qui se compose d'un mélange de n-décane et de représentants de propylbenzene, un mécanisme cinétique détaillé de réaction a été employé pour prévoir la fraction en volume mesuré de suie. Les résultats de leur recherche montrent un comportement semblable du kérosène et du carburant de remplacement.

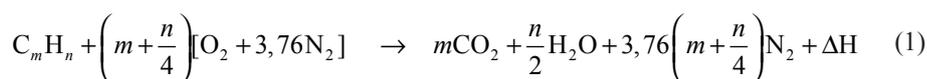
Dagaut et al. [3] estiment que pour la modélisation de la combustion des carburants d'aviation qui se composent de mélanges très complexes d'hydrocarbure, il est souvent nécessaire d'employer des mélanges de remplacement moins complexes. Ils ont passé en revue les divers substituts utilisés pour représenter le kérosène et les données cinétiques disponibles pour l'allumage, l'oxydation, la combustion et les mélanges de remplacement.

Des études expérimentales et numériques de diffusion des flammes de n-décane/air ont été entreprises par Betbeder-rey et al. [4]. Le n-décane simule le comportement de paraffine dans la combustion de carburant diesel. La fraction molaire des profils des réactifs (n-C₁₀H₂₂, oxygène) et des espèces stables sont obtenues. L'addition du CO₂ du côté de l'oxydant a été également étudiée.

Quelques propriétés du kérosène $C_{10}H_{22}$

température d'auto-inflammation	200	[°C]
température d'ébullition	243	[°C]
température de fusion	447	[°C]
point de congélation	-50	[°C]
masse molaire	142,282	[g/mol]
masse volumique	735	[kg/m ³]
chaleur massique	2	[kJ/(kg·K)]
enthalpie de formation	-59,6	[Kcal/mol]
pouvoir calorifique inférieure	43100	[kJ/kg]
pouvoir calorifique supérieure	46200	[kJ/kg]
conductivité thermique	0,15	[W/(m·K)]
viscosité dynamique	$920 \cdot 10^{-6}$	[Pa·s]

La réaction globale est couramment mise sous la forme d'une équation chimique avec la prise en compte de la composition initiale du combustible. Dans le cas d'un mélange stoechiométrique composé d'air sec et d'hydrocarbure $C_m H_n$, on peut écrire



Considérant la teneur en gaz résiduels négligée, comme hypothèse de combustion idéale, la détermination de la composition des gaz brûlés de la réaction chimique (Eq. 1) se fait par l'équilibre de chacun de ses membres en termes de bilans de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote en connaissant le dosage nécessaire du mélange kérosène/air.

Le dosage idéal est défini comme étant le rapport des masses du comburant et du carburant misent en jeu

$$D = \frac{m_{\text{car}} R}{m_{\text{com}} \Phi} \quad (2)$$

Avec

$$m_{\text{car}} = \sum_I n_I m_I \quad (3)$$

Et

$$m_{\text{com}} = n_{O_2} m_{O_2} + 3,76 n_{N_2} m_{N_2} \quad (4)$$

Pour le kérosène l'équation (1) s'écrit

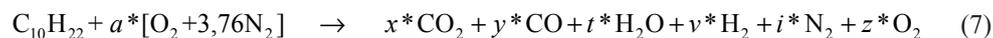


Et le dosage

$$D = \frac{[(10 \cdot 12) + (22 \cdot 1)] \cdot 1}{[(2 \cdot 16) + 3,76 \cdot (2 \cdot 14)] \cdot 15,5} = \frac{1}{14,985} \approx \frac{1}{15} \quad (6)$$

3. Composition des gaz brûlés en fonction de la richesse du mélange

A l'état standard



Bilan des masses

$$\begin{aligned}
 \text{C: } & x^* + y^* = 10 \\
 \text{H: } & t^* + v^* = 11 \\
 \text{N: } & i^* = 3,76a^* \\
 \text{O: } & a^* = x^* + y^*/2 + t^*/2 + z^*
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

3.1. Mélange stricte ($R = 1$)

Lors d'une combustion stœchiométrique le carbone et l'hydrogène sont oxydés sans excès d'oxygène, ce qui implique l'absence de CO , H_2 et O_2 , la réaction (7) se réduit à



Bilan des masses

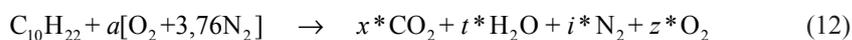
$$\begin{aligned}
 \text{C: } & x^* = 10 \\
 \text{H: } & t^* = 11 \\
 \text{N: } & i^* = 58,28 \\
 \text{O: } & a^* = 15,5
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

D'où



3.2. Mélange pauvre ($R < 1$)

Il y a absence de monoxyde de carbone et d'hydrogène, soit



Bilan des masses

$$\begin{aligned}
 \text{C: } & x^* = 10 \\
 \text{H: } & t^* = 11 \\
 \text{N: } & i^* = 3,76a = 3,76a^*/R \\
 \text{O: } & z^* = a - x^* - t^*/2 = a^*/R - 15,5
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

On représente graphiquement (Fig. 1) la variation de la fraction molaire des produits de combustion pour un mélange pauvre ($0,5 \leq R \leq 0,9$).

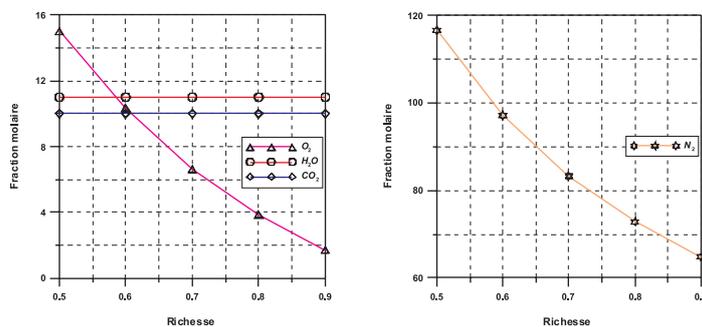


Fig. 1. Evolution des fractions molaires pour un mélange pauvre

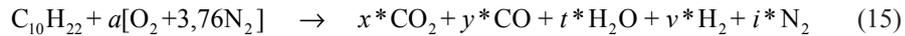
Rys. 1. Zmiana ułamków molowych dla mieszanki ubogiej

D'où,



3.3. Mélange riche ($R > 1$)

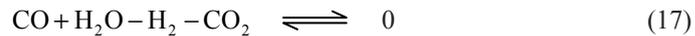
Les produits de combustion ne contiennent pas d'oxygène



Bilan des masses

$$\begin{aligned} \text{C: } & y^* = 10 - x^* \\ \text{H: } & t^* = 2a^*/R - 10 - x^* \\ \text{N: } & i^* = 3,76a^*/R \\ \text{O: } & v^* = 21 - 2a^*/R + x^* \end{aligned} \quad (16)$$

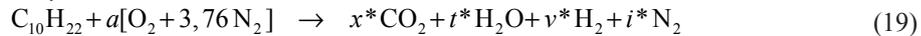
D'autre part, on a l'équation du gaz à l'eau



dont la constante d'équilibre est négligeable

$$K_p^{GE} = \frac{y^* \cdot t^*}{x^* \cdot v^*} = 10^{-6} \approx 0,0 \quad (18)$$

1er cas: si $y^* = 0$



Bilan des masses

$$\begin{aligned} \text{C: } & x^* = 10 \\ \text{H: } & v^* = 21 - 2a^*/R = 31 - (31/R) \\ \text{N: } & i^* = 58,28/R \\ \text{O: } & t^* = 2[(a^*/R) - 10] = (31/R) - 20 \end{aligned} \quad (20)$$

Soit

$$\left. \begin{aligned} (15,5/R) - 10 > 0 \\ 31 - (31/R) > 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow 1 < R < 1,55$$

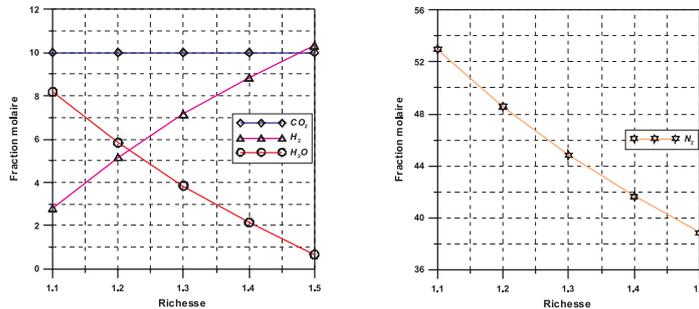


Fig. 2. Evolution des fractions molaires pour un mélange riche

Rys. 2. Zmiana ułamków molowych dla mieszanki bogatej

La figure 2 montre la variation de la fraction molaire des produits de combustion pour un mélange riche ($1,1 \leq R \leq 1,5$).

2ème cas: si $t^* = 0$



Bilan des masses

$$\begin{aligned} \text{O: } & x^* = 31/R - 10 \\ \text{C: } & y^* = 20 - 31/R \\ \text{H: } & v^* = 11 \\ \text{N: } & i^* = 3,76a^*/R = 58,28/R \end{aligned} \quad (22)$$

Soit

$$\left. \begin{aligned} (31/R) - 10 > 0 \\ 20 - (31/R) > 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow 1,55 < R < 3,1$$

Ce cas n'est pas envisagé car la richesse est en dehors des limites prédéfinies.

4. Enthalpie de réaction, composition des gaz brûlés à (T, p)

L'enthalpie de réaction est la quantité d'énergie libérée sous forme de chaleur, c'est une grandeur associée à la réaction chimique effectuée à température T et à pression p constantes. Connaissant l'avancement de la réaction, elle permet le calcul de la variation d'enthalpie du système réactionnel.

Rappelons que

$$\sum_1 n_1 H_1 \rightleftharpoons 0 \quad (23)$$

$$\Delta_R H^T = \sum_1 n_1 H_1^T \quad (24)$$

À $T = T^* = 298 \text{ K}$, nous avons les enthalpies de formation

$$\Delta H_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}}^F = -59,6 \text{ kcal/mole} \quad \Delta H_{\text{CO}_2}^F = -94,05 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^F = -57,80 \text{ kcal/mole} \quad \Delta H_{\text{CO}}^F = -26,42 \text{ kcal/mole}$$

L'enthalpie de formation des gaz diatomiques tels que H_2 et N_2 étant négligeable ($\Delta H_i^F \approx 0$), l'équation de l'enthalpie de réaction s'écrit

$$\Delta_R H^* = x \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^F + y \cdot \Delta H_{\text{CO}}^F + t \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^F - \Delta H_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}}^F \quad (25)$$

On résume, dans le tableau 2, les valeurs de l'enthalpie de réaction pour chaque mélange étudié.

Aux hautes températures les molécules telles que le CO_2 et le H_2O se dissocient, cette température, qui est celle qui provoque la première cassure moléculaire, correspond à la chaleur de dissociation dégagée par la combustion en ce moment.

Les réactions de dissociation du CO_2 et du H_2O sont



De la dissociation du CO_2 et du H_2O se trouvant dans les produits de combustion, il en résulte le H_2 , le CO et le O_2 , néanmoins la dissociation reste toujours incomplète.

Tableau 2

Enthalpie de réaction pour différents mélanges

Mélange	$\Delta_r H^*$ [kcal/mole]	
Strict	- 1516,7	
Pauvre	- 1516,7	
Riche	R	155,9 - 1791,8/R
	1,1	-1473,01
	1,2	-1337,27
	1,3	-1222,41
	1,4	-1123,96
	1,5	-1038,63

Dans cette partie nous ne traitons que la combustion d'un mélange riche, les cas de combustion de mélanges stricte et pauvre étant similaires à ceux précédemment étudiés (sous titre 3.1 et 3.2).

Soit, pour un mélange riche à température et à pression constantes, le bilan des masses

$$\begin{aligned} \text{C: } & y = 10 - x \\ \text{H: } & t = 31/R - 10 - x \\ \text{O: } & v = 21 + x - 31/R \\ \text{N: } & i = 58,28/R \end{aligned} \quad (27)$$

Et la constante d'équilibre du gaz à l'eau s'écrit

$$K_p^{GE} = \frac{y \cdot t}{x \cdot v} = \frac{(10 - x)(31/R - 10 - x)}{x(21 + x - 31/R)} \quad (28)$$

D'où

$$(K_p^{GE} - 1)x^2 + (21K_p^{GE} - 31K_p^{GE}/R + 31/R)x - (310/R - 100) = 0 \quad (29)$$

Avec

$$\Delta_{K_p^{GE},R} = (21K_p^{GE} - 31K_p^{GE}/R + 31/R)^2 + 4(K_p^{GE} - 1)(310/R - 100) \quad (30)$$

Les solutions de l'équation (29) sont

$$x_{1,2} = \frac{-(21K_p^{GE} - 31K_p^{GE}/R + 31/R) \pm \sqrt{\Delta_{K_p^{GE},R}}}{2(K_p^{GE} - 1)} \quad (31)$$

Au voisinage d'une température de combustion de l'ordre de 1400 K, la valeur de la constante d'équilibre reste sensiblement constante ($K_p^{GE} = 2,15$). Dans ce cas précis, il est possible de tracer la variation des fractions molaires en fonction de la richesse (Fig. 3).

Parallèlement, sur la figure 4, on représente graphiquement l'évolution des fractions molaires en fonction de la température pour des richesses fixées.

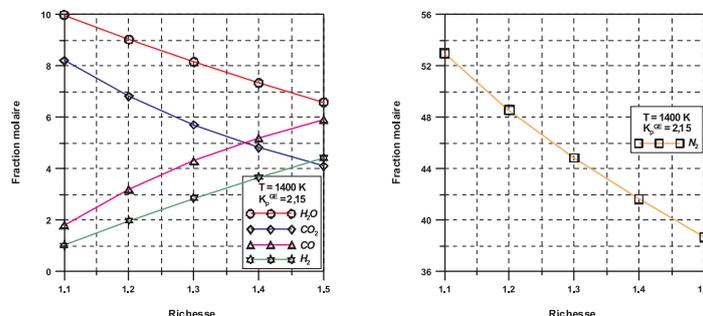


Fig. 3. Evolution des fractions molaires à température constante pour un mélange riche

Rys. 3. Zmiana ułamków molowych w temperaturze stałej dla mieszanki bogatej

5. Discussion des résultats

La combustion d'un mélange pauvre (Fig. 1) est caractérisée par l'absence de CO et H_2 . Le CO_2 et le H_2O restent en quantités molaires constantes (respectivement 10 et 11) durant le processus de combustion quelque soit le mélange combustible/air, tandis que le O_2 décroît moyennement (15 à 2) et le N_2 fortement (118 à 65).

Dans le cas d'une combustion de mélange riche en kérosène (Fig. 2), en absence du CO et de O_2 , le CO_2 demeure constant en teneur (égale à 10) pour n'importe quelles proportions combustible/air. Le H_2O diminue (8 à 1), le H_2 augmente (3 à 10) et le N_2 décroît (53 à 39).

L'enthalpie de réaction $\Delta_R H^*$ est constante pour les mélanges strique et pauvre, mais elle est inversement proportionnelle à la richesse pour le mélange riche.

La figure 3 représente l'influence de la richesse sur la fraction molaire pour une température de combustion de 1400 K, la variation des fractions des constituants H_2O et CO_2 décroît en moyenne, respectivement (10 à 6,5) et (8 à 4), mais augmente pour le CO et le H_2 , respectivement (2 à 6) et (1 à 4,5) alors que le N_2 décroît (53 à 39).

On remarque dans la figure 4 que pour chaque richesse on a une valeur constante de N_2 . La variation des fractions molaires prend des allures différentes pour chaque richesse mais les taux des variations des constituants reste modérés, croissants en fonction de la température de combustion pour le CO et le H_2O et décroissants pour le CO_2 et le H_2 .

6. Synthèse et conclusions

La combustion du kérosène $C_{10}H_{22}$ dans différents cas de proportions de mélanges combustible/air permet de relever les points essentiels suivants:

- pour $R \leq 1$, il y a production considérable d'azote, présence de CO_2 et absence de CO ,
- pour $R > 1$, l'enthalpie de réaction diminue avec l'augmentation de la richesse, la combustion est dite incomplète,
- La richesse joue un rôle important dans le processus de combustion et la prédiction de la composition finale des gaz brûlés (réduction des émissions). Dans le cas d'une combustion réelle elle conditionne directement la formation de suies et de polluants tels que le CO_x et le NO_x .

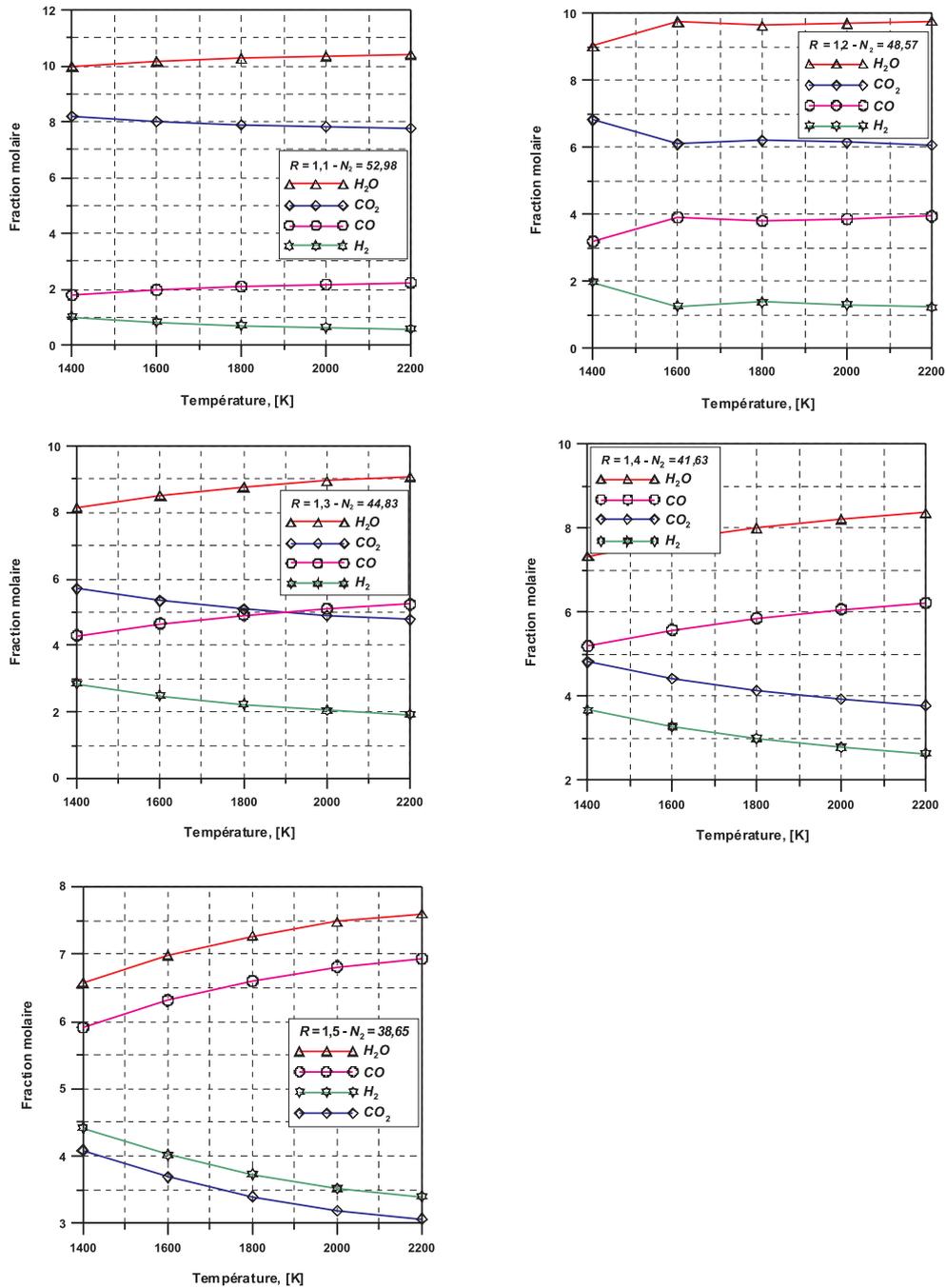


Fig. 4. Evolution des fractions molaires en fonction de la température, mélange riche

Rys. 4. Zmiana ułamków molowych w zależności od temperatury, mieszanka bogata

La pollution atmosphérique à proximité des aéroports est considérable, comme en témoignent des documents émanant des aéroports de Paris et d'Heathrow. Alors qu'il est clairement établi que les oxydes d'azote dégagés surtout pendant le décollage et la montée des avions, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures imbrûlés et les fumées constituent des émissions polluantes considérables. La véritable importance de la pollution atmosphérique au jour d'aujourd'hui aux abords des aéroports est minimisée, voire dissimulée. L'augmentation du trafic aérien entraînera une augmentation de la pollution atmosphérique.

Au niveau mondial, on parle surtout de l'action des polluants rejetés lors de la combustion du kérosène participant à l'effet de serre et production d'oxydes d'azote en grande quantité dans la haute atmosphère. En effet d'après certaines études récentes, en haute altitude, les avions pourraient être en partie responsables de l'amincissement de la couche d'ozone; mais les experts se veulent prudents. L'utilisation de biocarburants et de l'énergie renouvelable [9] est devenue une question importante en raison de la protection de l'environnement et de l'approvisionnement énergétique.

Références

- [1] Cathonnet M., Voisin D., Etsordi A., Sferdean C., Reuillon M., Boettner J.C., Dagaut P., *Kerosene combustion modelling using detailed and reduced chemical kinetic mechanisms*, Symposium on "Gas Turbine Engine Combustion, Emissions and Alternative Fuels", Lisbon 1998, 12-16.
- [2] Steil U., Wahl C., Aigner M., *An experimental and modeling study of soot formation in a shock tube for kerosene and surrogate fuel at low concentration*, Proceedings of the European Combustion Meeting, April 15, 2009.
- [3] Dagaut P., Cathonnet M., *The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 32, No. 1, 2006, 48-92.
- [4] Betbeder-Rey E., Scouflaire P., Desgroux P., El Bakali A., Vanhove G., Fiorinal B., Gicquel O., Moréac G., Darabihah N., *Experimental and numerical study of the structure of n-decade counterflow diffusion flames: Effect of carbon dioxide as an additive*, Proceedings of the European Combustion Meeting, 2009.
- [5] Derudi M., Rota R., *Experimental analysis of mild combustion of liquid fuels*, Italian Section of the Combustion Institute, 32nd Meeting on Combustion, April 26-28, 2009.
- [6] Dagaut P., *Kinetics of jet fuel combustion over extended conditions: Experimental and modeling*, J. Eng. for Gas Turbines and Power, Vol. 129, No. 2/394, 2007.
- [7] Dagaut P., Gal S., *Chemical kinetic study of the effect of a biofuel additive on Jet-A1 combustion*, The J. Physical Chemistry A, Vol. 111, No. 19, 2007, 3992-4000.
- [8] Report of the Committee on Aviation Environmental Protection, Fifth Meeting (Doc 9646), Montreal, January 8-17, 2001.
- [9] Penninger A., Laza T., *Analysis of spray combustion of liquid biomass comparing with kerosene*, 4th European Combustion Meeting, Wien, April 14-17, 2009.