

Les pouvoirs calorifiques

par Jean-Pierre SAWERYSYN

Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion,
URA CNRS 876, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Le pouvoir calorifique est une caractéristique essentielle des combustibles de chauffage car il définit la quantité théorique d'énergie récupérable sous forme de chaleur à partir de la combustion complète du combustible. C'est également une caractéristique à prendre en compte pour les carburants (essences, carburateurs, etc.) et combustibles DIESEL (gasole) car la puissance des moteurs à explosion en dépend, mais son rôle n'est pas aussi important que d'autres facteurs tels que le rapport de compression, les pertes thermiques, etc. Enfin, il s'agit d'une grandeur permettant de comparer entre elles les différentes sources énergétiques possibles (combustibles fossiles et électricité) pour réaliser un service donné. Le but de cet article est de préciser, après un bref rappel de thermodynamique, la notion de pouvoir calorifique en l'illustrant de quelques exemples concrets.

1. QUELQUES RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

Pour une transformation infinitésimale d'un système fermé échangeant avec le milieu extérieur de la chaleur et du travail sous diverses formes, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

Par convention, les échanges de chaleur et de travail avec le milieu extérieur sont définis en thermodynamique par rapport au système : positifs s'ils sont reçus par le système, négatifs s'ils sont cédés par le système au milieu extérieur.

L'énergie interne U du système est une fonction d'état, fonction des variables d'état V et T (volume et température respectivement). Par contre, le travail W et la chaleur Q échangés ne sont pas des fonctions d'état car ils dépendent du type de transformation utilisé par le système pour passer d'un état A à un état B . A priori, on peut imaginer une

multitude de transformations possibles (1, 2, 3...) mettant en jeu respectivement les échanges (Q_1, W_1) , (Q_2, W_2) et (Q_3, W_3) tels que :

$$\int_{U_A}^{U_B} dU = U_B - U_A = \Delta U = Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = Q_3 + W_3 = \dots \quad (2)$$

Dans le cas d'une réaction de combustion, la variation de l'énergie interne du système correspond non seulement à des transformations chimiques (rupture et formation de liaisons) mais également à des changements d'état physique (vaporisation, condensation éventuelle de la vapeur d'eau, fusion d'imbrûlés minéraux, etc.). Dans les systèmes physicochimiques impliquant les espèces gazeuses, le seul travail considéré étant celui des forces de pression, on peut écrire :

$$\delta W = - P_e dV \quad (3)$$

où dV représente la variation de volume observée, P_e la pression exercée par le milieu extérieur sur le système, équilibré par la pression P interne, supposée uniforme :

$$\delta W = - P dV \quad (3 \text{ bis})$$

Par conséquent, on a :

$$dU = \delta Q - P dV \quad (4)$$

A volume constant ($dV = 0$), la variation d'énergie interne ΔU représente donc la chaleur de réaction à volume constant Q_v :

$$\Delta U = Q_v \quad (5)$$

En pratique, comme de nombreuses réactions sont réalisées à pression constante (pression atmosphérique), il est utile de définir une chaleur de réaction à pression constante Q_p . Pour ce faire, on introduit une nouvelle fonction d'état H , appelée enthalpie, fonction des variables P et T , telle que :

$$H = U + PV \quad (6)$$

En différenciant l'équation (6), il vient :

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (7)$$

et, en remplaçant dU par son expression tirée de la relation (4), on a :

$$dH = \delta Q + VdP \quad (8)$$

A pression constante ($dP = 0$), la variation d'enthalpie ΔH du système définit la chaleur de réaction à pression constante Q_p :

$$\Delta P = Q_p \quad (9)$$

Ainsi, pour définir la quantité de chaleur dégagée au cours d'une réaction de combustion, il convient de préciser :

- si cette combustion s'effectue à pression constante ou à volume constant,
- quel est l'état initial et l'état final, en particulier l'état physique des constituants du combustible utilisé et celui de l'eau dégagée (vapeur ou liquide).

2. LES POUVOIRS CALORIFIQUES

2.1. Définitions

On appelle «pouvoir calorifique» la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de 1 kg de combustible solide ou liquide ou de 1 m³ de combustible gazeux, le combustible et le comburant (en général l'air) étant pris à une température et une pression de référence, et les produits de la combustion ramenés à la même température. L'écart relevé entre les valeurs d'un pouvoir calorifique estimé aux températures de référence de 0°C et 25°C étant généralement négligeable par rapport aux erreurs commises sur la détermination du pouvoir calorifique, dans la pratique industrielle on néglige ce terme correctif et l'on parle de pouvoirs calorifiques déterminés à température ordinaire sous la pression atmosphérique c'est-à-dire 1 atm (soit 101325 Pa = 1,013 bar). Dans cet article les estimations des pouvoirs calorifiques de combustibles solides ou liquides sont rapportées à 25°C (298,15 K) et 101325 Pa. Cependant, conformément à la pratique industrielle, l'unité de volume utilisée pour les combustibles gazeux est le mètre cube normal (m³ (n)) défini à 0°C et 101325 Pa.

L'unité légale de quantité de chaleur est le joule, mais pour des raisons pratiques l'unité utilisée peut être le kWh, dans le cas notamment où différentes sources d'énergie (combustibles fossiles, électricité) sont comparées entre elles pour un même service rendu. Un kilowattheure vaut 3,6 mégajoules (MJ).

Compte tenu des remarques effectuées sur la définition d'une chaleur de réaction en thermodynamique, il s'avère nécessaire de définir quatre types de pouvoir calorifique pour un combustible donné :

– *le pouvoir calorifique supérieur à pression constante* P_p ou $(Pcs)_p$ correspondant au cas où, l'eau étant condensée dans l'état final, on récupère la chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau libérée. On réalise ainsi, par kg d'eau condensée, un gain de 2437 kJ à 25°C ou de 2495 kJ à 0°C ;

– *le pouvoir calorifique inférieur à pression constante* I_p ou $(Pci)_p$ correspondant au cas où l'eau libérée demeure à l'état vapeur dans l'état final considéré ;

– *le pouvoir calorifique supérieur à volume constant* P_v ou $(Pcs)_v$;

– *et, le pouvoir calorifique inférieur à volume constant* I_v ou $(Pci)_v$.

A la différence de la chaleur de combustion, le pouvoir calorifique d'un combustible est une grandeur positive, car elle est définie par rapport à l'utilisateur.

Parmi ces quatre types de pouvoirs calorifiques, seuls les pouvoirs calorifiques à pression constante sont utilisés en pratique car ils correspondent aux conditions généralement mises en œuvre en combustion industrielle ou domestique. Quand aux pouvoirs calorifiques définis à volume constant, ils sont essentiellement utilisés au laboratoire lors des mesures de chaleur de combustion réalisées en bombe calorimétrique.

2.2. Relation entre $(Pc)_p$ et $(Pc)_v$

Par définition, on a vu que :

$$\Delta H = Q_p = - (Pc)_p \quad (10)$$

et :
$$\Delta U = Q_v = - (Pc)_v \quad (11)$$

Or, pour toute transformation réalisée à pression constante, si la phase gazeuse se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits, ce qui est une bonne approximation aux pressions habituellement utilisées dans les foyers de combustion ($P \approx 101325$ Pa), si l'énergie interne des phases condensées varie très peu avec le volume ou la pression, enfin si le volume des phases condensées est négligeable devant celui de la

phase gazeuse, alors on peut établir la relation suivante entre les chaleurs de réactions à pression ou à volume constants :

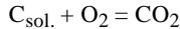
$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (12)$$

où ΔV représente l'écart $V_F - V_I$ des volumes occupés par les espèces gazeuses dans l'état final et l'état initial. En combinant les équations (10), (11) et (12), il vient :

$$(Pc)_p = (Pc)_v - P \cdot (V_F - V_I) \quad (13)$$

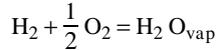
Exemples : calcul de $(Pc)_p - (Pc)_v$

a) Combustion du carbone



Comme $V_F = V_I$, on a $(Pc)_p = (Pc)_v$.

b) Combustion du dihydrogène (0°C, 101325 Pa)

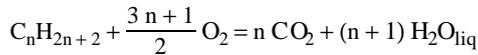


D'après cette équation stœchiométrique, on constate que 1 m³ (n) de H₂ brûle totalement avec 0,5 m³ (n) d'O₂ pour former 1 m³ (n) de vapeur d'eau. On a donc :

$$V_F - V_I = -0,5 \text{ m}^3 \text{ (n)}$$

et : $(Pci)_p - (Pci)_v = 101325 \cdot 0,5 = 50662,5 \text{ Jm}^{-3} \text{ (n)}$

c) Combustion d'un alcane gazeux (0°C, 101325 Pa)



Si l'eau est liquide dans l'état final considéré, on trouve que :

$$V_F - V_I = - (0,5 n + 1,5) \text{ m}^3 \text{ (n)}$$

d'où : $(Pcs)_p - (Pcs)_v = 50662,5 n + 151987,5 \text{ Jm}^{-3} \text{ (n)}$

De façon générale, l'écart entre $(Pc)_p$ et $(Pc)_v$ demeure faible devant $(Pc)_p$.

2.3. Relation entre Pcs et Pci

Par définition, la différence entre Pcs et Pci représente la chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau présente dans les fumées. Cette vapeur d'eau peut avoir deux origines :

- la combustion de tous les atomes d'hydrogène participant à la structure du combustible,
- éventuellement, l'humidité superficielle et de rétention caractérisant le combustible.

3.3.1. Combustibles solides ou liquides

Posons :

E% : le taux d'humidité globale (eau superficielle et eau de rétention) du combustible brut,

K% : son taux de cendre (assimilé en première approximation à son taux initial de composés minéraux),

H% : son taux d'hydrogène sur «brut».

Ces différents pourcentages sont rapportés à l'unité de masse du combustible brut.

La masse totale w d'eau, exprimée en kg, libérée par la combustion de 1 kg de combustible brut s'écrit alors :

$$w = \frac{E\%}{100} + \frac{9.H\%}{100} \quad (14)$$

La chaleur latente de condensation de 1 kg de vapeur d'eau étant estimée à 2437 kJ à 25°C, il vient :

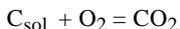
$$P_{cs} = P_{ci} + 2437 w \quad (15)$$

soit :

$$P_{cs} = P_{ci} + 2437 \left(\frac{E\%}{100} + \frac{9H\%}{100} \right) \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ de combustible brut} \quad (16)$$

Exemples

a) Cas du carbone



Comme $H \% = 0$ et si $E \% = 0$, on a :

$$P_{cs} = P_{ci}$$

b) Cas d'un charbon

Soit un charbon ayant pour composition élémentaire moyenne sur «brut» :

$$C \% = 71,2 ; H \% = 4,8 ; O \% = 9,1 ; N \% = 0,9 ; E \% = 6 \text{ et } K \% = 8$$

On trouve :

$$w = 0,492 \text{ kg d'eau.kg}^{-1} \text{ de charbon brut}$$

et : $P_{cs} - P_{ci} = 1199 \text{ kJ.kg}^{-1}$ de charbon brut.

Rapporté au combustible «pur» (sans eau ni cendre), on aurait :

$$(P_{cs} - P_{ci}) \text{ sur «pur»} = (P_{cs} - P_{ci}) \text{ sur «brut»} \times \frac{100}{100 - K \%} \times \frac{100}{100 - E \%}$$

soit : $(P_{cs} - P_{ci}) \text{ sur «pur»} = 1386,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$ de charbon.

Sachant que $P_{cs} \text{ sur «pur»} = 34108 \text{ kJ.kg}^{-1}$, on note que :

$$\left(\frac{P_{cs} - P_{ci}}{P_{cs}} \right) \approx 0,04$$

c) Cas d'un fioul

Soit un fioul lourd de composition élémentaire moyenne :

$$C \% = 85 ; H \% = 11 ; N \% = 0,5 ; S \% = 2,5 ; O \% = 1 ; E \% = K \% = 0$$

On trouve :

$$w = \frac{9 H \%}{100} = 0,99 \text{ kg d'eau.kg}^{-1} \text{ de fioul}$$

et : $P_{cs} - P_{ci} = 2412,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$ de fioul

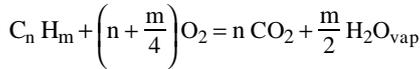
Sachant que $P_{cs} = 42894 \text{ kJ.kg}^{-1}$, on note que :

$$\left(\frac{P_{cs} - P_{ci}}{P_{cs}} \right) \approx 0,05$$

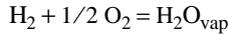
3.3.2. Combustibles gazeux

Comme précédemment, l'eau présente dans les fumées provient de l'humidité initiale et de la combustion du combustible, généralement constitué d'un mélange d'hydrocarbures de type $C_n H_m$ et éventuellement de dihydrogène. Posons $E\%$, $\sum C_n H_m \%$ et $H_2 \%$ les teneurs correspondantes rapportées à l'unité de volume du combustible.

D'après les équations stœchiométriques suivantes :



et :



le volume de vapeur d'eau libérée par m^3 de combustible brûlé s'écrit :

$$v_{H_2O} = \frac{E\%}{100} + \frac{\sum \frac{m}{2} (C_n H_m) \%}{100} + \frac{H_2 \%}{100} \quad (17)$$

ce qui, à $0^\circ C$, correspond à la masse d'eau :

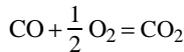
$$w_{H_2O} = \frac{18}{22,4} \cdot v_{H_2O} \quad \text{kg d'eau} \cdot m^{-3} \text{ (n) de combustible} \quad (18)$$

d'où il vient :

$$Pcs = Pci + 2004,9 \cdot v_{H_2O} \quad \text{kJ} \cdot m^{-3} \text{ (n) de combustible} \quad (19)$$

Exemples :

a) Cas du monoxyde de carbone



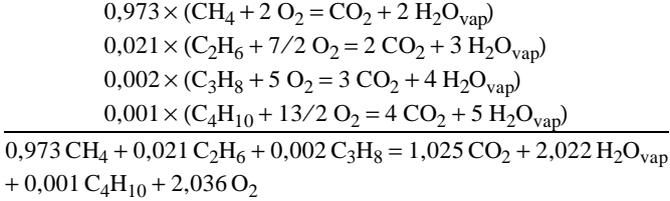
d'où $Pcs = Pci$.

b) Cas d'un gaz naturel : le gaz de LACQ

Composition moyenne :

Constituant	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂
% vol.	97,3	2,1	0,2	0,1	0,3

Le calcul du volume de vapeur d'eau dégagé peut s'effectuer en appliquant la relation générale (17) ou bien, en écrivant l'équation de combustion du gaz de LACQ :



Ainsi, 1 m³ de gaz de LACQ brûle totalement en libérant 2,022 m³ de vapeur d'eau ramenée à la même température, d'où il vient à 0°C :

$$\text{Pcs} = \text{Pci} + 4053,9 \text{ kJ.m}^{-3} \text{ (n) de gaz de LACQ.}$$

Sachant que $\text{Pcs} = 40,6 \text{ MJ.m}^{-3} \text{ (n)}$, on en déduit que :

$$\left(\frac{\text{Pcs} - \text{Pci}}{\text{Pcs}} \right) \approx 0,10$$

En conclusion, de manière générale, les calculs effectués sur différentes catégories de combustible montrent que l'écart relatif entre Pcs et Pci rapporté à Pcs est de l'ordre de 2 à 4 % pour les charbons, 5 à 8 % pour les fiouls et 0 à 15 % pour les combustibles gazeux. L'emploi d'une chaudière à condensation ne paraît donc justifié sur le plan énergétique que si cette chaudière est alimentée par du gaz naturel.

4. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES POUVOIRS CALORIFIQUES

Les pouvoirs calorifiques d'un combustible quelconque de composition inconnue ne peuvent se déterminer qu'expérimentalement, en opérant :

- à volume constant, au moyen d'une bombe calorimétrique de type MAHLER plongée dans un calorimètre pour les combustibles solides ou liquides (mesure du Pcs)_v, car l'eau est condensée) ;
- à pression constante, au moyen d'un calorimètre à circulation d'eau, analogue à un chauffe-eau, pour les combustibles gazeux (mesure de Pcs)_p car l'eau est condensée).

Par contre, si la composition élémentaire du combustible est connue, la littérature spécialisée propose des formules permettant d'estimer le pouvoir calorifique des combustibles solides ou liquides.

Ces formules, reposant sur un certain nombre d'hypothèses très simplificatrices, doivent être utilisées avec réserve.

4.1. Combustibles solides

Pour les combustibles solides, on peut citer la formule de DU-LONG-PETIT, proposée initialement pour le charbon :

$$P_{cs} = 337,7 C\% + 1440,4 \left(H\% - \frac{O\%}{8} \right) + 104,5 S\% \quad \text{en kJ.kg}^{-1} \quad (20)$$

et celle, plus récente, de BOIE :

$$P_{cs} = 351,1 C\% + 1160,5 H\% - 110,7 O\% + 104,5 S\% + 62,7 N\% \quad \text{en kJ.kg}^{-1} \quad (21)$$

La composition élémentaire est exprimée, dans ces deux formules, en pourcentage massique.

4.2. Combustibles liquides

Les mesures couramment entreprises sur les combustibles liquides industrielles sont : la masse volumique ρ à 15°C, exprimée en kg.l⁻¹, la teneur en soufre S%, le taux d'humidité totale E% et le taux de cendre K% (souvent négligeable). C'est la formule de CRAGOE qui donnerait les meilleurs résultats :

$$(P_{ci})_v = (46,704 - 8,802 \rho^2 + 3,167 \rho) \cdot [1 - 0,01 (E\% + K\% + S\%)] + 0,094 S\% - 0,024 E\% \quad \text{en MJ.kg}^{-1} \quad (22)$$

Cette expression est également utilisée sous forme simplifiée :

$$(P_{ci})_v = 55,5 - 14,4 \rho - 0,32 S\% \quad \text{en MJ.kg}^{-1} \quad (23)$$

4.3. Combustibles gazeux

La connaissance de la composition d'un mélange de combustibles gazeux permet de calculer le pouvoir calorifique du mélange à partir du pouvoir calorifique de ses constituants défini dans les mêmes conditions :

$$P_c = \sum_{j=1}^n [x_j \cdot (Pc)_j] \quad \text{en MJ.m}^{-3} (n) \quad (24)$$

ou x_j représente la fraction molaire (ou volumique) du combustible gazeux j.

Exemple : calcul du Pci en MJ.m^{-3} (n) du gaz naturel de GRONINGUE.

Données :

Constituant	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂
% vol.	83,5	3,6	0,7	0,2	10,8	1,1
Pci, MJ.kg ⁻¹	49,527	46,880	45,966	45,060	0	0

et $\rho_{\text{mél}} = 0,83 \text{ kg.m}^{-3}$ (n).

Compte tenu des données, on a :

$$Pci(\text{mélange}) = \sum_{j=1}^n \left[x_j \cdot \frac{M_j}{M} (Pci)_j \right] \quad \text{en MJ.kg}^{-1}$$

où M_j et M représentent respectivement la masse molaire du combustible j et la masse molaire moyenne du mélange, x_j la fraction molaire de chaque constituant dans le mélange.

et, Pci (mélange) en MJ.m^{-3} (n) = Pci (mélange) en MJ.kg^{-1} x ρ .

On obtient en définitive :

$$Pci(\text{mélange}) \approx 32,4 \text{ MJ.m}^{-3} \text{ (n)}$$

Pour en savoir plus :

- «Pouvoirs calorifiques» : J. PATARY. Technique de l'Ingénieur A510,A512...
- «Aide-mémoire du thermicien». Éditions Européennes Thermiques et Industries, 1982.
- «Combustibles gazeux et principes de la combustion». BT 104, GDF, 1992.