

Étude de la détonation de deux mélanges stœchiométriques  
( $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ )  
Influence de la proportion relative des deux combustibles  
et de la température initiale élevée

C. Matignon

Laboratoire de combustion et de Détonique (*UPR9028 du CNRS*)  
Rhône-Poulenc

## Plan de la présentation

### 1°) Introduction

*rappels sur la détonation et notion de détonabilité*

### 2°) Étude expérimentale :

*célérité  $D$  et largeur  $\lambda$  de la cellule de détonation*

### 3°) Étude numérique :

*calcul de la longueur d'induction*

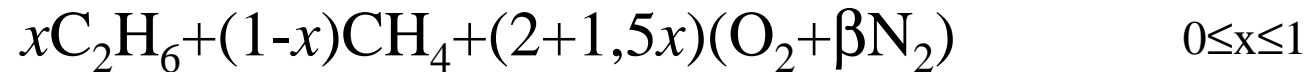
### 4°) Résultats

- *Mélanges à 1 combustible*
- *Mélanges à 2 combustibles*

### 5°) Conclusions

## Objectifs :

Étude de la détonation de mélanges gazeux à 2 combustibles de détonabilité très différente :

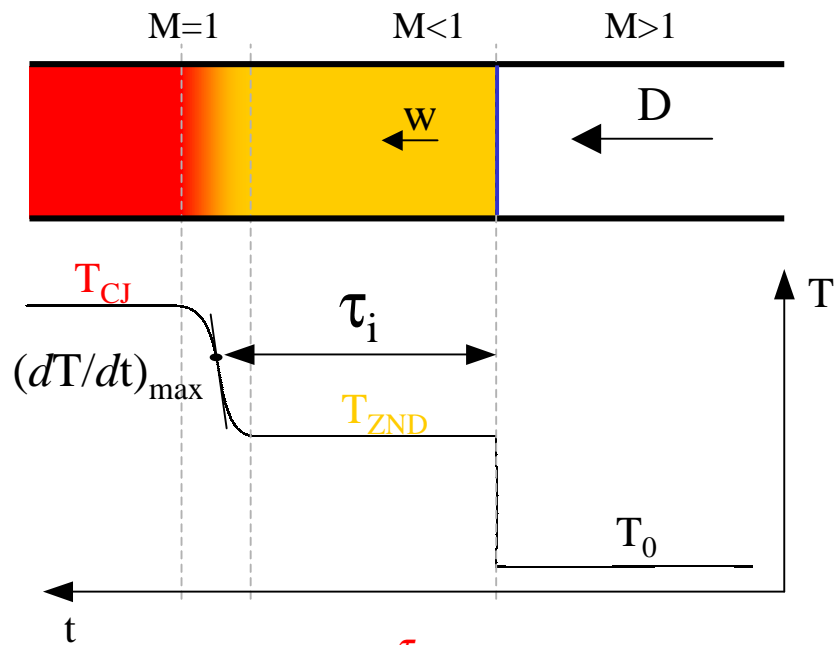


Influence de:

- la proportion volumique  $x$  des deux combustibles
- la dilution  $\beta$
- la température initiale élevée  $T_0$
- la pression initiale  $P_0$

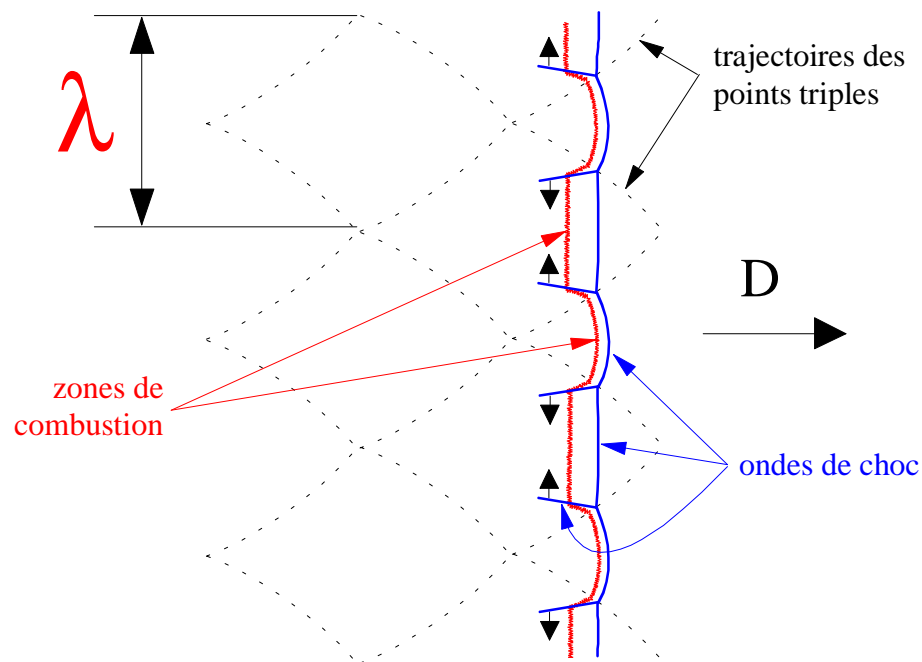
Application : *Amélioration des conditions de sécurité des procédés chimiques*

### Modèle ZND de l'onde de détonation



$$L_i = \int_0^{\tau_i} w dt$$

### Structure réelle de l'onde de détonation



$$\lambda = k L_i$$

## Notions de détonabilité :

Amorçage direct :  $E_C \sim A \rho_0 D_{CJ}^2 \lambda_{CJ}^3$

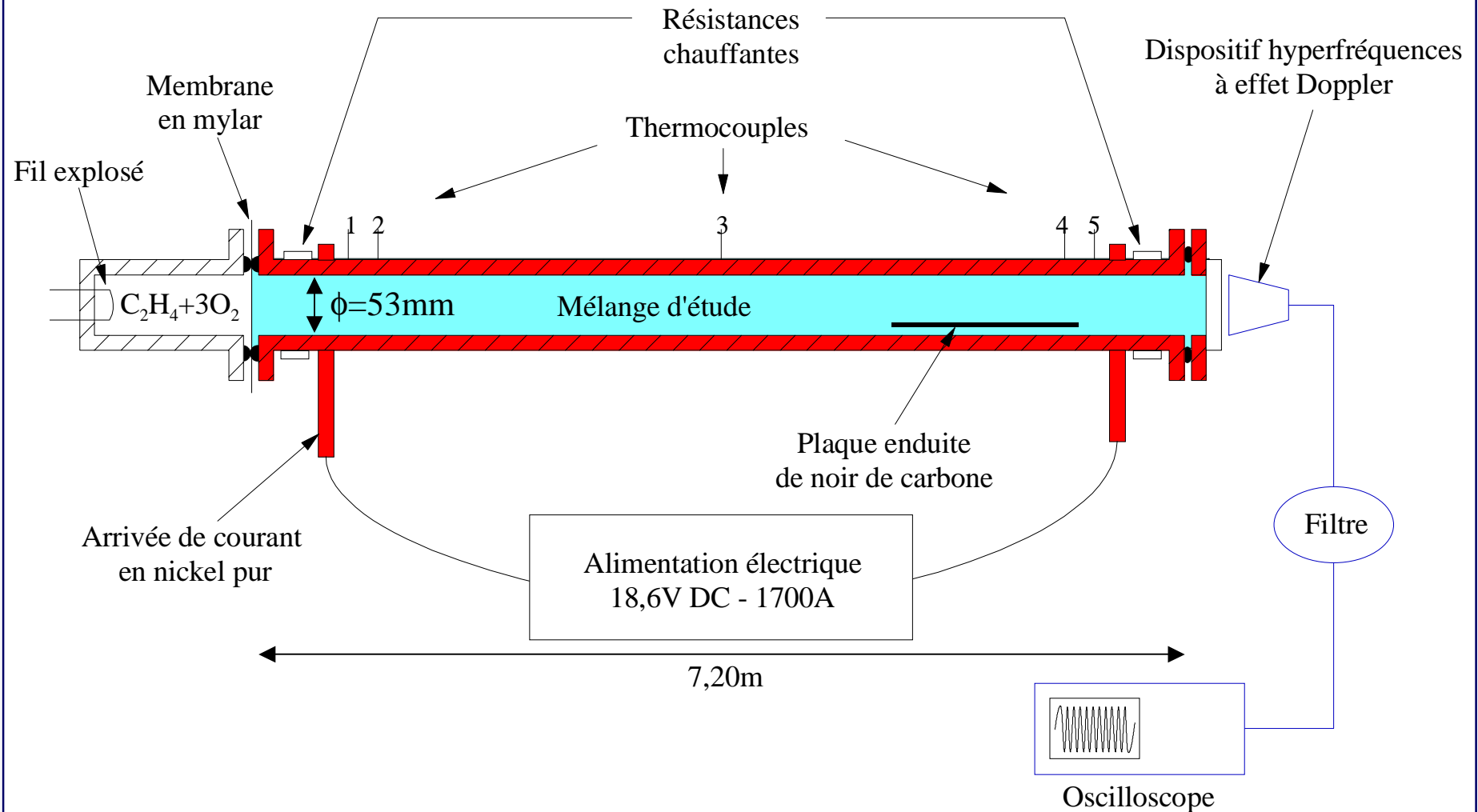
Transmission d'un tube à l'espace libre :  $R_C \sim 1,6 d_C = 20 \lambda_{CJ}$

Propagation dans un tube à paroi subissant une expansion :  
 $R_C \sim 16 \lambda_{CJ}$

Rayon de courbure minimal :  $R_C \sim 600-900L_i$

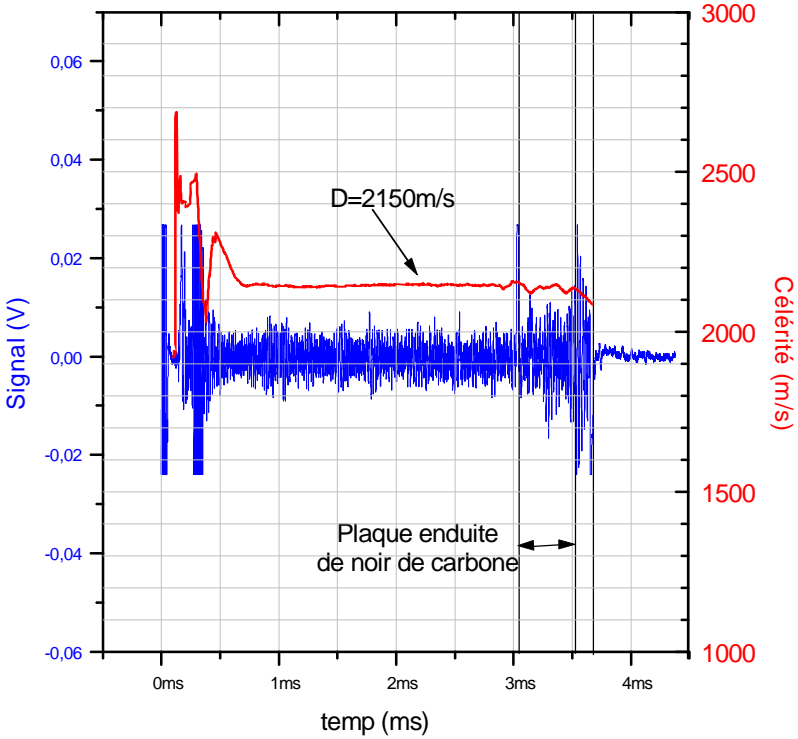
Mesurer  $\lambda_{CJ}$   
Calculer  $L_i$   $\Rightarrow$  Évaluation de la détonabilité

# Dispositif expérimental

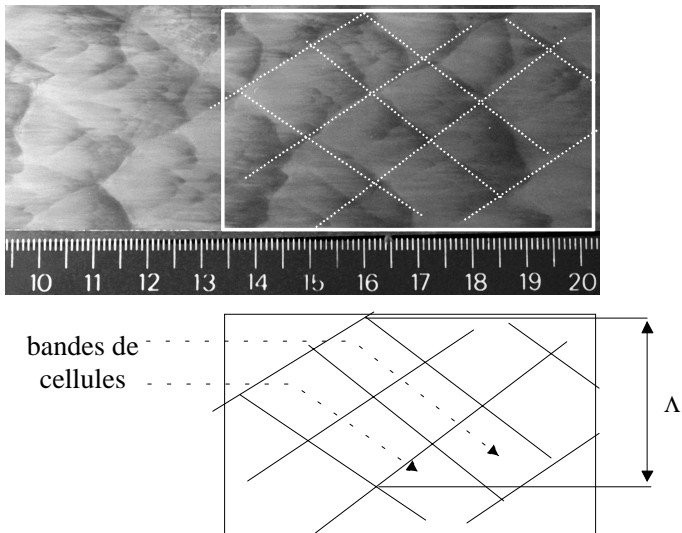


# Exploitation d'un essai

Mesure de la célérité D

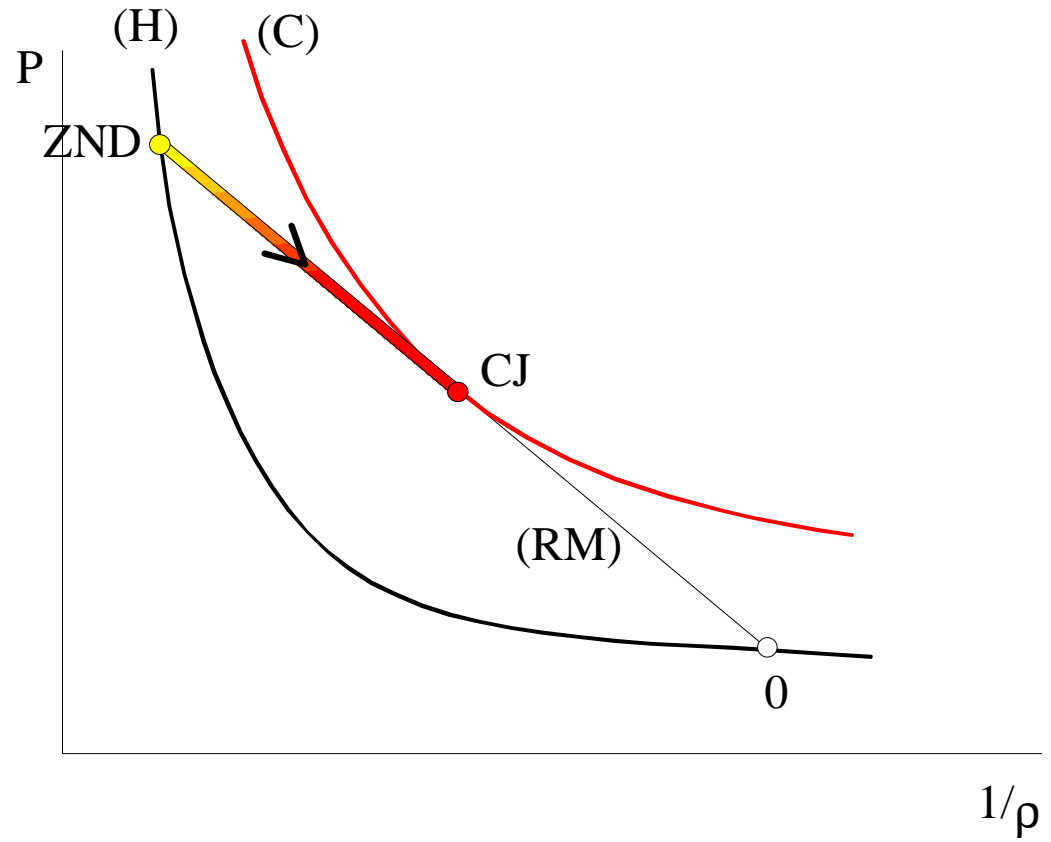


Mesure de la largeur moyenne  $\lambda$  de la cellule de détonation



On impose :	Composition du mélange	On mesure :	D
	$P_0$		$\lambda$
	$T_0$		

# Étude numérique



5 schémas de cinétique chimique :

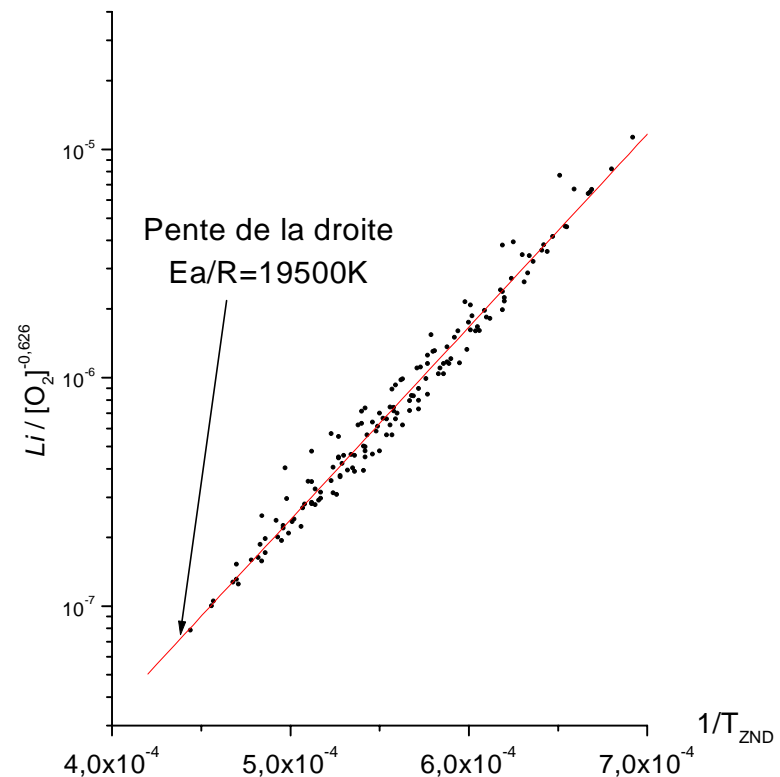
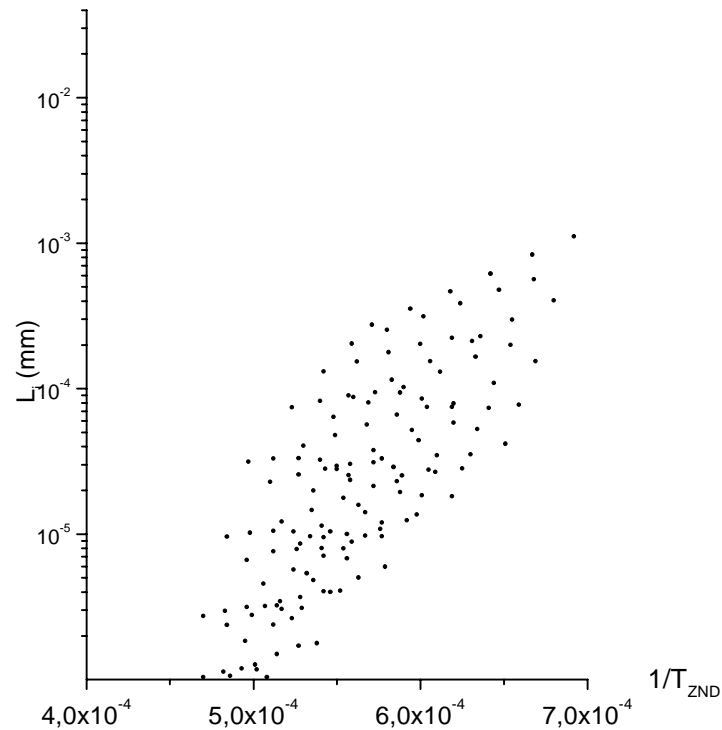
- Baulch et al. (1994)
- Frenklach et al. (1995) (GRI-Mech 2.11)
- Frenklach et al. (1999) (GRI-Mech 3.0)
- Miller et Bowman (1989)
- Westbrook (1982)



# Lois de cinétique chimique globales

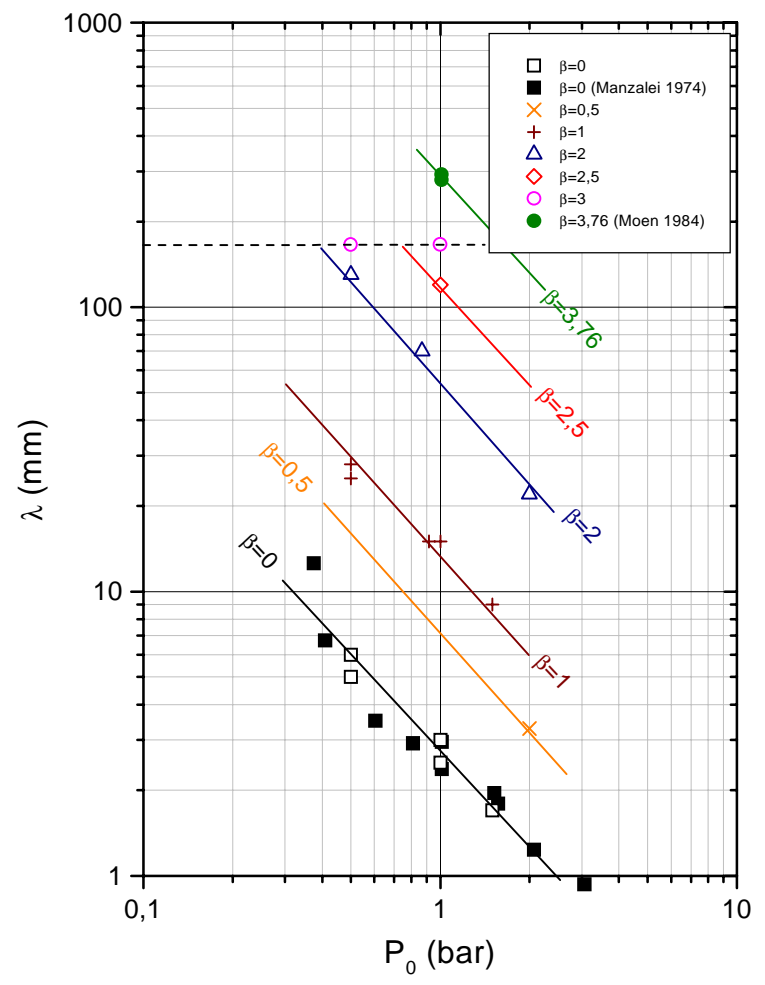
- Réaction globale :  $C+O_2+DI \rightarrow P$        $L_i = w\tau = A \frac{\rho_0}{\rho_C} D_{CJ} [C]^\alpha [O_2]^\beta [DI]^\gamma \exp\left(\frac{Ea}{RT_C}\right)$

- Par analogie pour :  $xC_1+(1-x)C_2/(O_2 + \beta N_2) \rightarrow P$        $L_i = A(x) \frac{\rho_0}{\rho_C} D_{CJ} [O_2]^{\alpha(x)} \exp\left(\frac{Ea(x)}{RT_C}\right)$

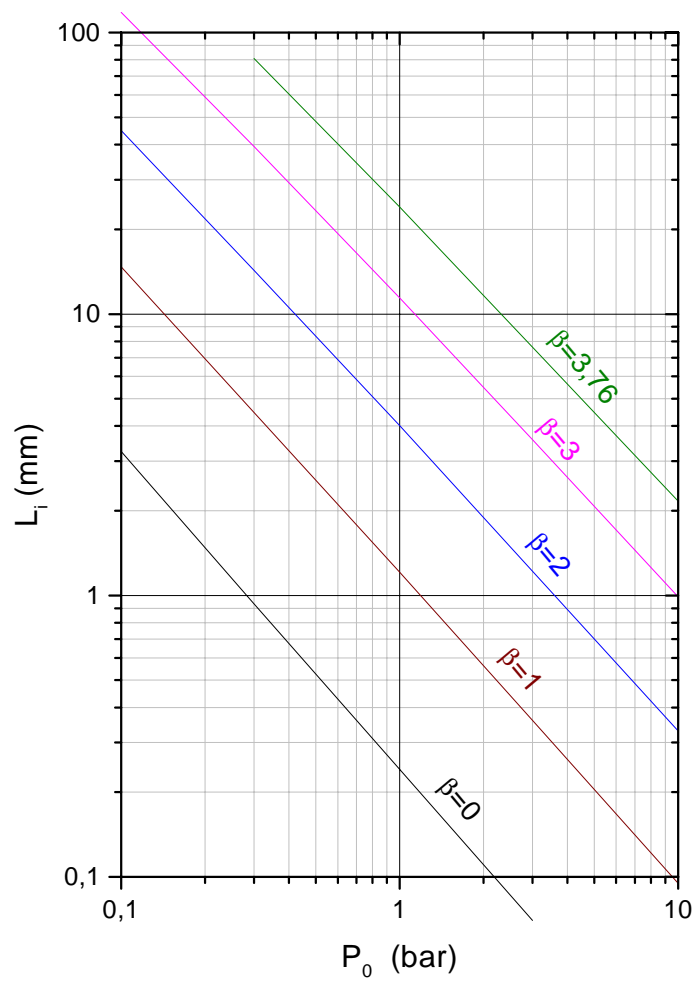


Mélange  $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Évolution en fonction de  $P_0$  à  $T_0 = 293\text{K}$



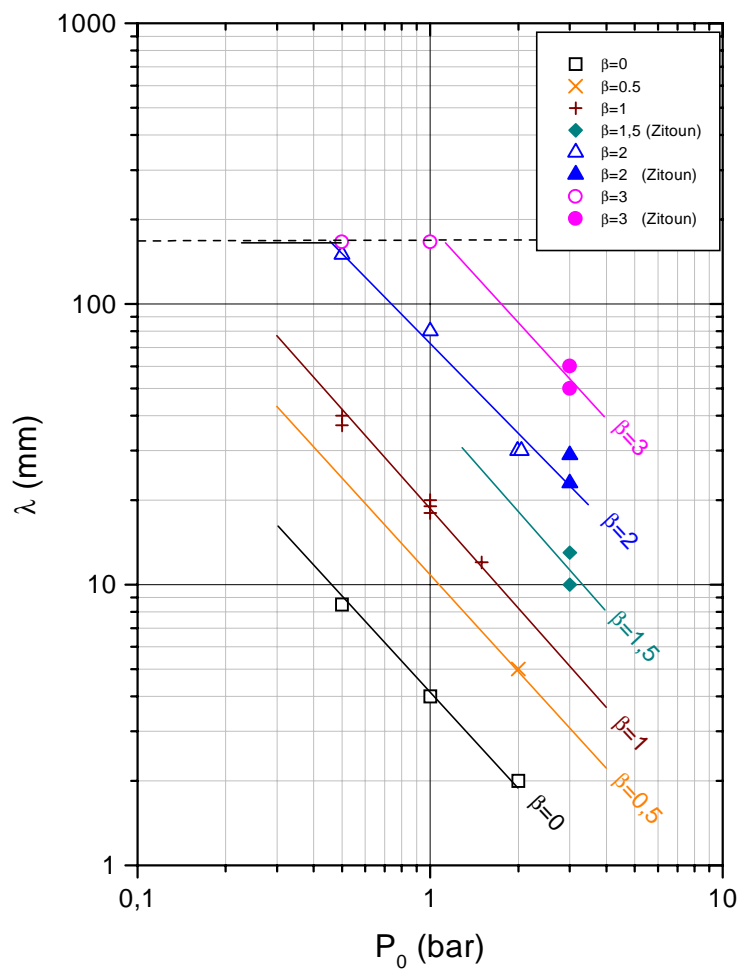
$\lambda \propto P_0^{-1,2}$



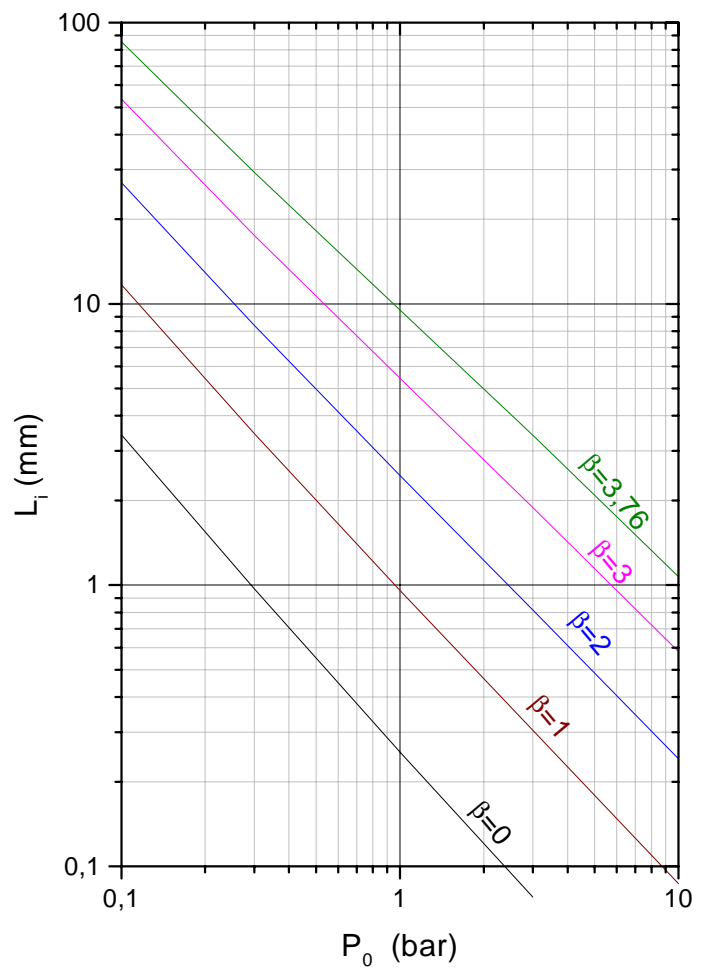
$L_i \propto P_0^{-1,1}$

Mélange  $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Évolution en fonction de  $P_0$  à  $T_0 = 600\text{K}$



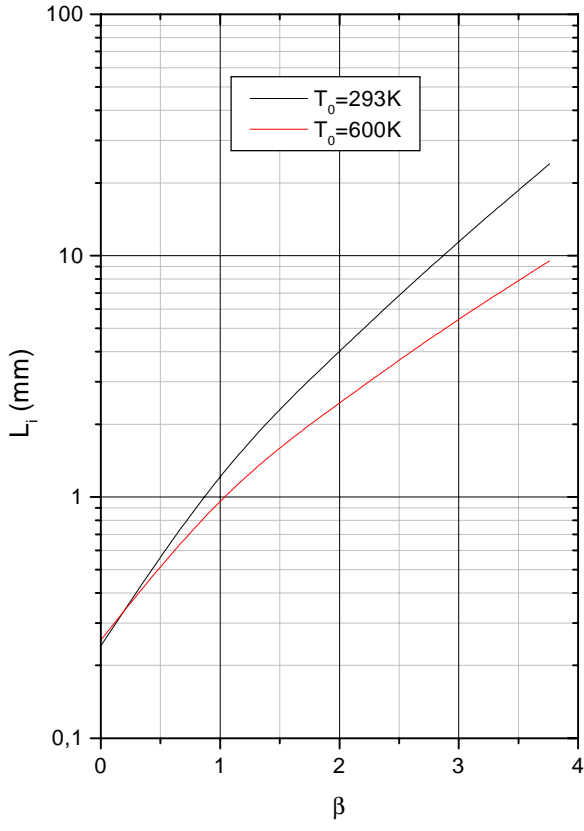
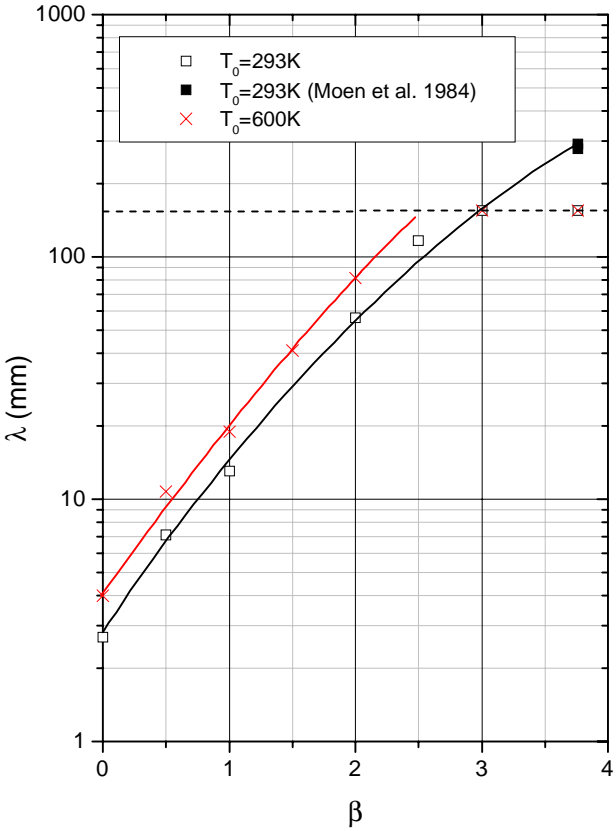
$\lambda \propto P_0^{-1,2}$



$L_i \propto P_0^{-1,1}$

Mélange  $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Évolution en fonction de  $\beta$  et  $T_0$  à  $P_0 = 1\text{bar}$

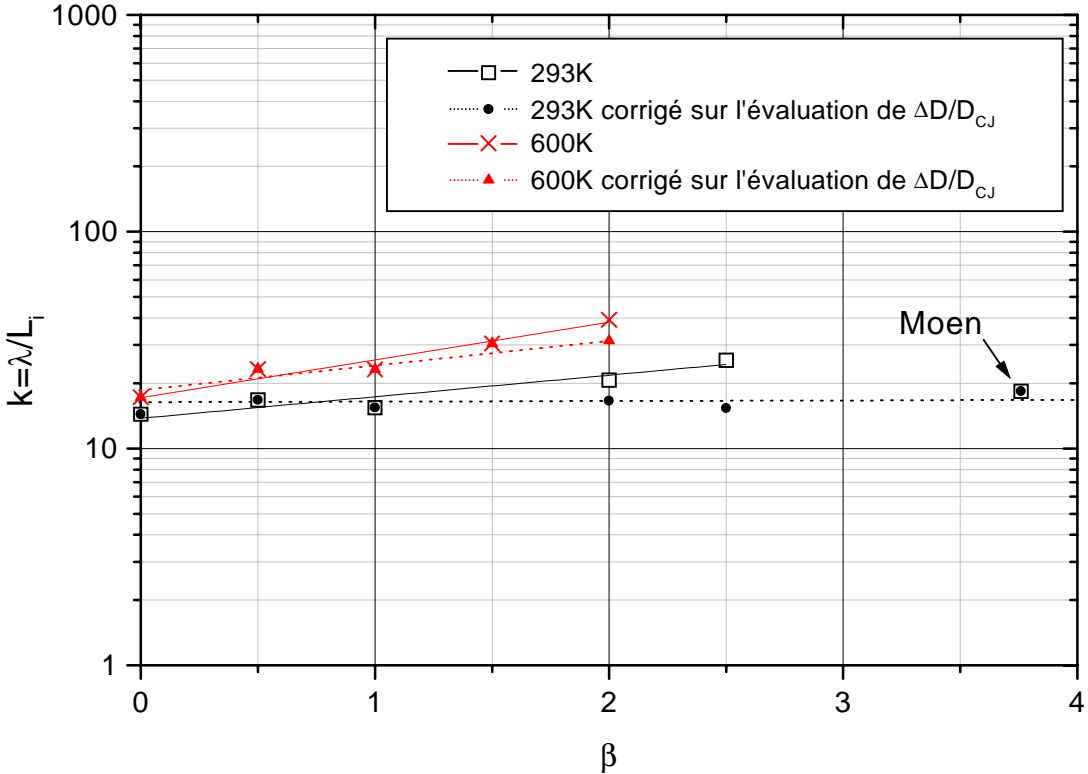


$$L_i \propto [\text{O}_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$

- pour  $\beta \nearrow$  :  $[\text{O}_2]^{-\alpha} \nearrow$  et  $\exp() \nearrow$   
 - pour  $T_0 \nearrow$  :  $[\text{O}_2]^{-\alpha} \nearrow$  et  $\exp() \searrow$

Mélange  $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

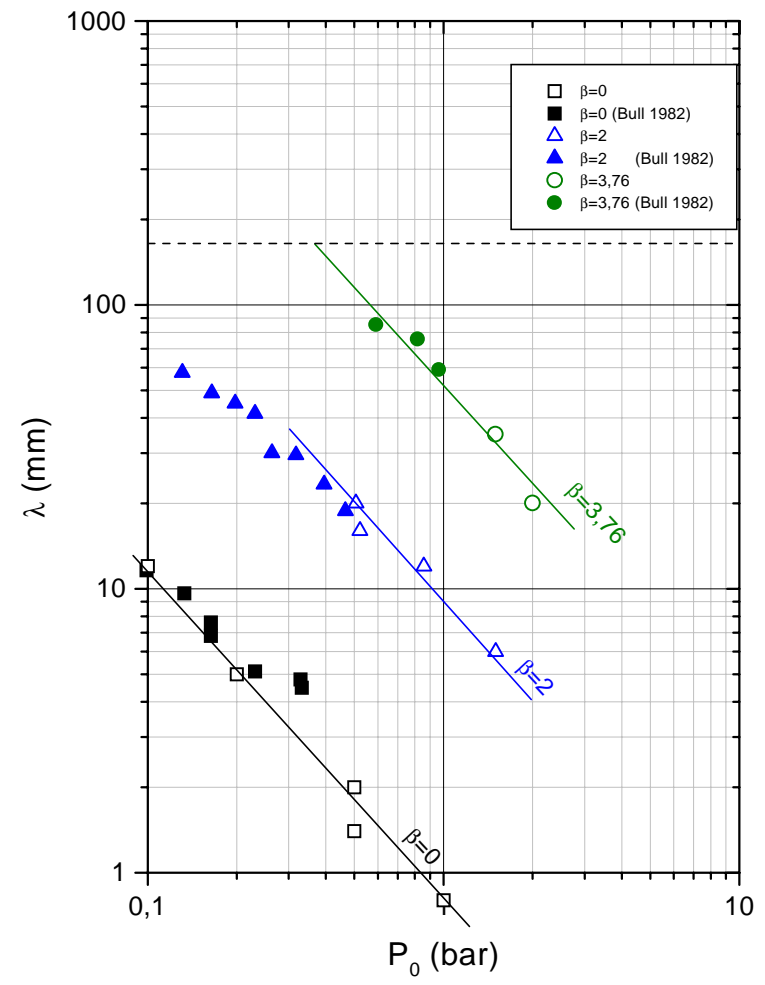
Évolution du rapport  $k = \lambda L_i$  en fonction de  $\beta$  et  $T_0$  à  $P_0 = 1 \text{ bar}$



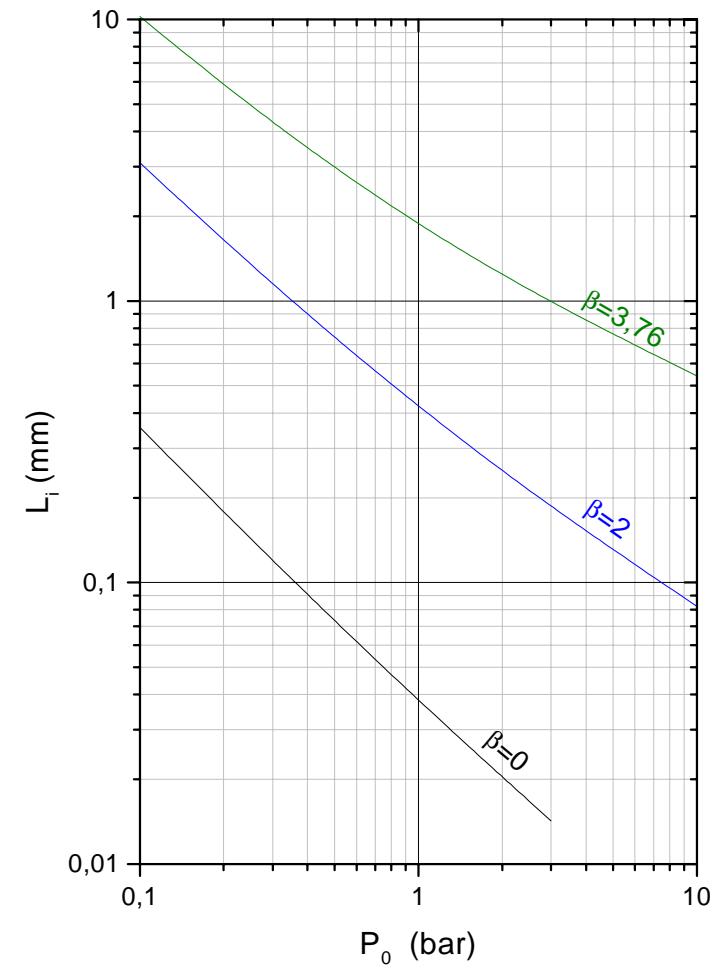
- k dépend du schéma de cinétique chimique
- k dépend de  $T_0$  ( $k \nearrow$  quand  $T_0 \nearrow$ )
- k ne dépend pas de  $\beta$  à  $T_0 = 293\text{K}$
- k augmente avec  $\beta$  à  $T_0 = 600\text{K}$

Mélange  $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$

Évolution en fonction de  $P_0$  à  $T_0=293K$



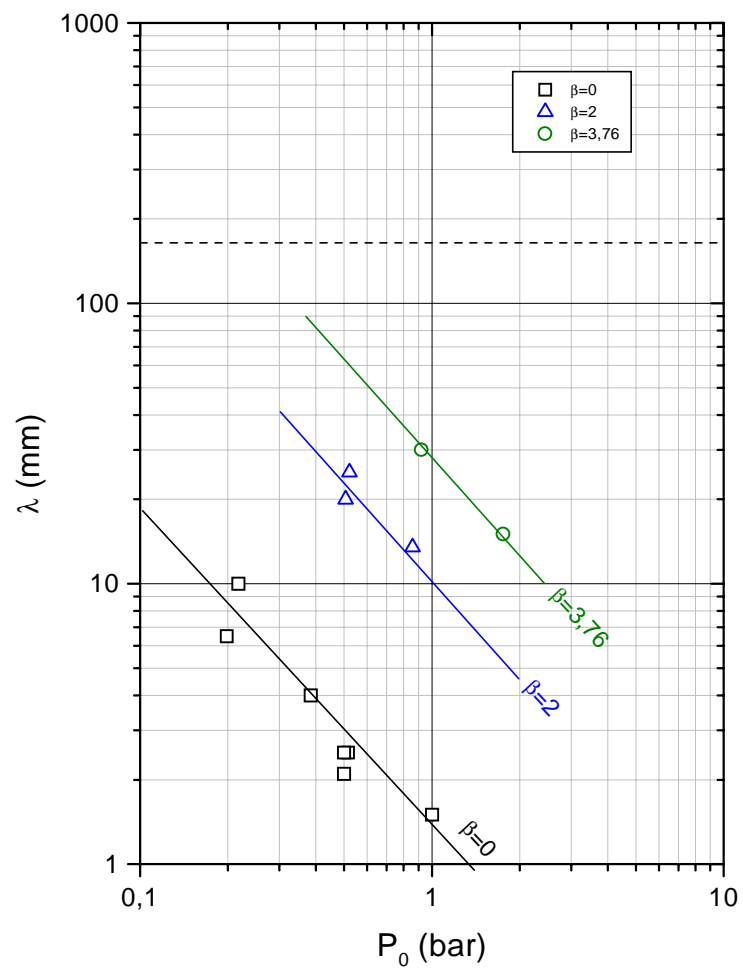
$\lambda \propto P_0^{-1,1}$



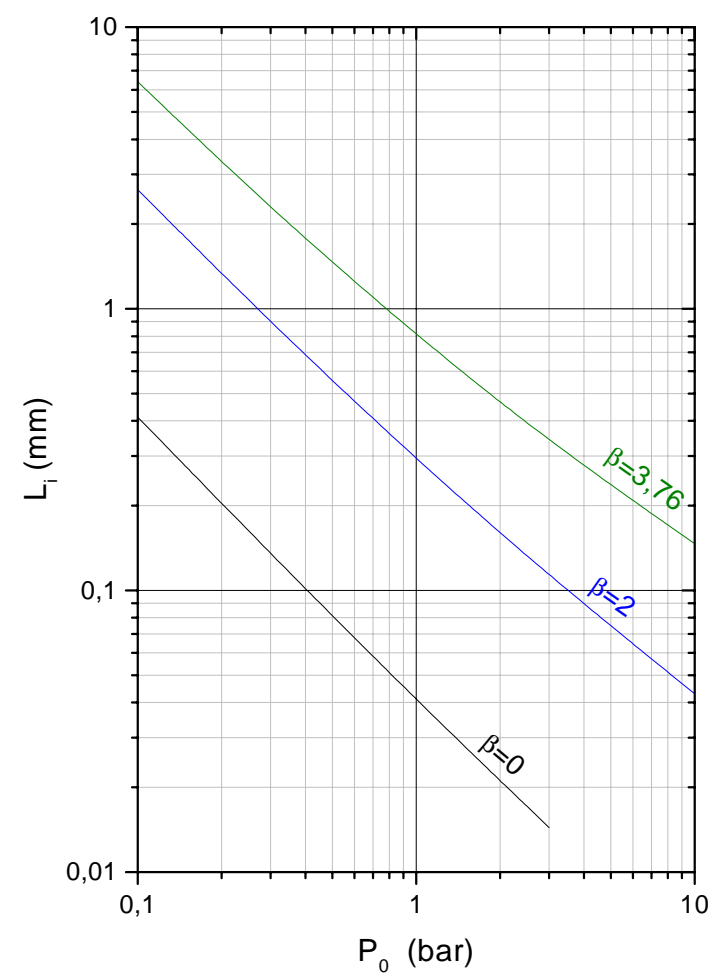
$L_i \propto P_0^{-n}$   $n \sim 0,9$  pour  $\beta=0$   
 $n \sim 0,7$  pour  $\beta=3,76$

Mélange  $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$

Évolution en fonction de  $P_0$  à  $T_0=500K$



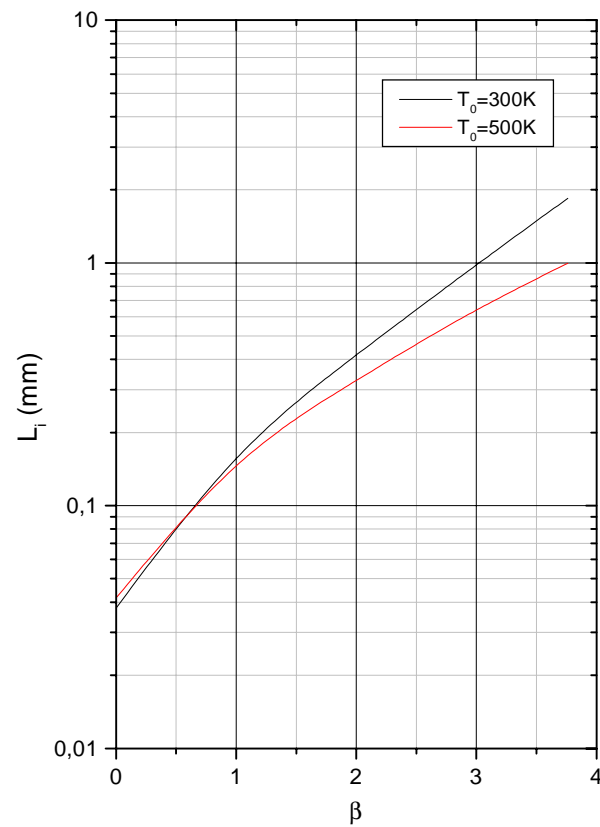
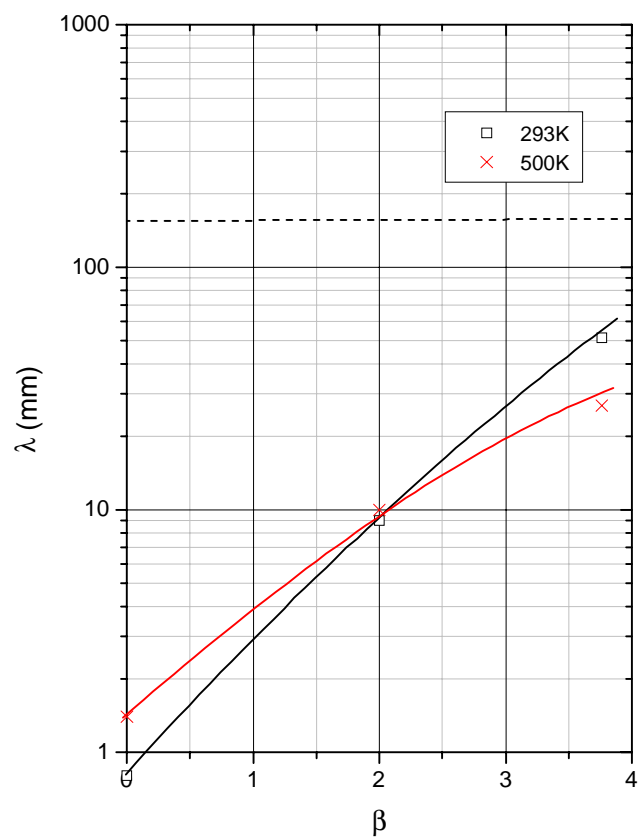
$\lambda \propto P_0^{-1,1}$



$L_i \propto P_0^{-n}$   
 $n \sim 1,0$  pour  $\beta=0$   
 $n \sim 0,8$  pour  $\beta=3,76$

Mélange  $C_2H_6 + 3,5(O_2 + \beta N_2)$

Évolution en fonction de  $\beta$  et  $T_0$  à  $P_0 = 1\text{bar}$



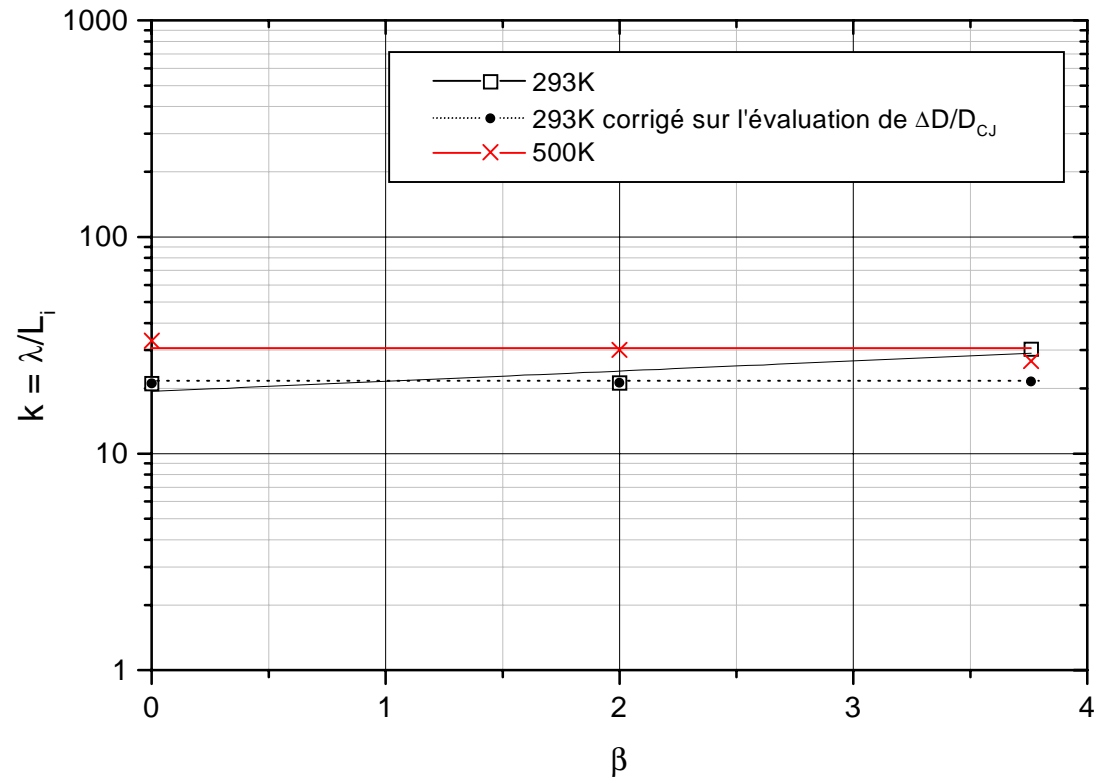
$$L_i \propto [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$

- pour  $\beta \nearrow$  :  $[O_2]^{-\alpha} \nearrow$  et  $\exp() \nearrow$
- pour  $T_0 \nearrow$  :  $[O_2]^{-\alpha} \nearrow$  et  $\exp() \searrow$



Mélange  $C_2H_6 + 3,5(O_2 + \beta N_2)$

Évolution du rapport  $k = \lambda L_i$  en fonction de  $\beta$  et  $T_0$  à  $P_0 = 1 \text{ bar}$



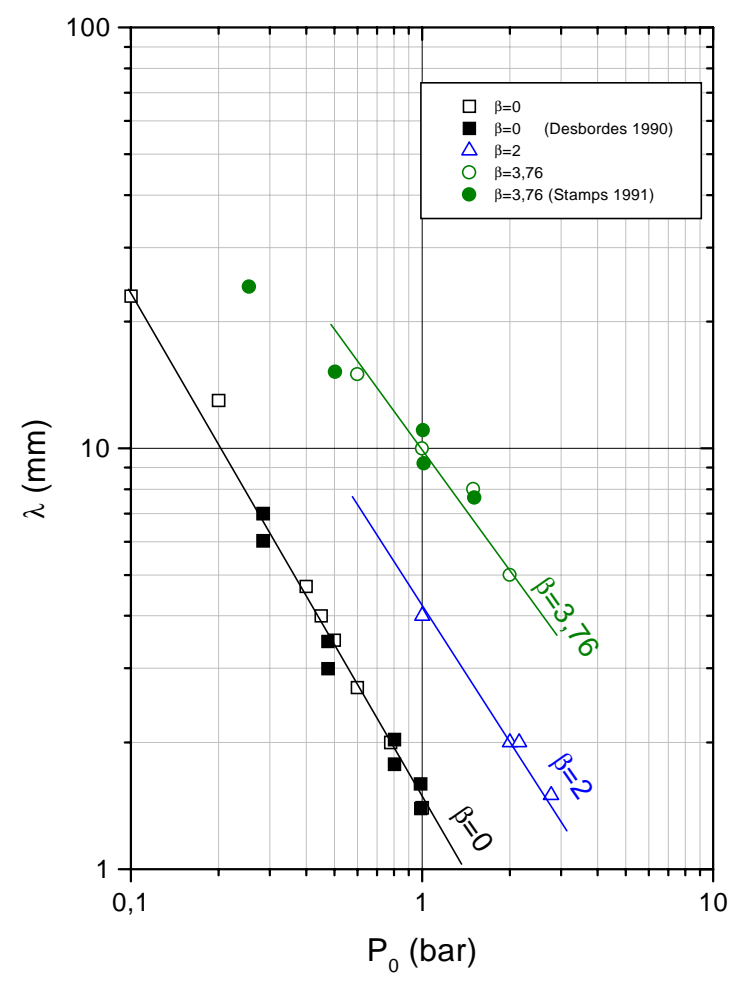
$k$  dépend du schéma de cinétique chimique

$k$  dépend de  $T_0$  ( $k \nearrow$  quand  $T_0 \nearrow$ )

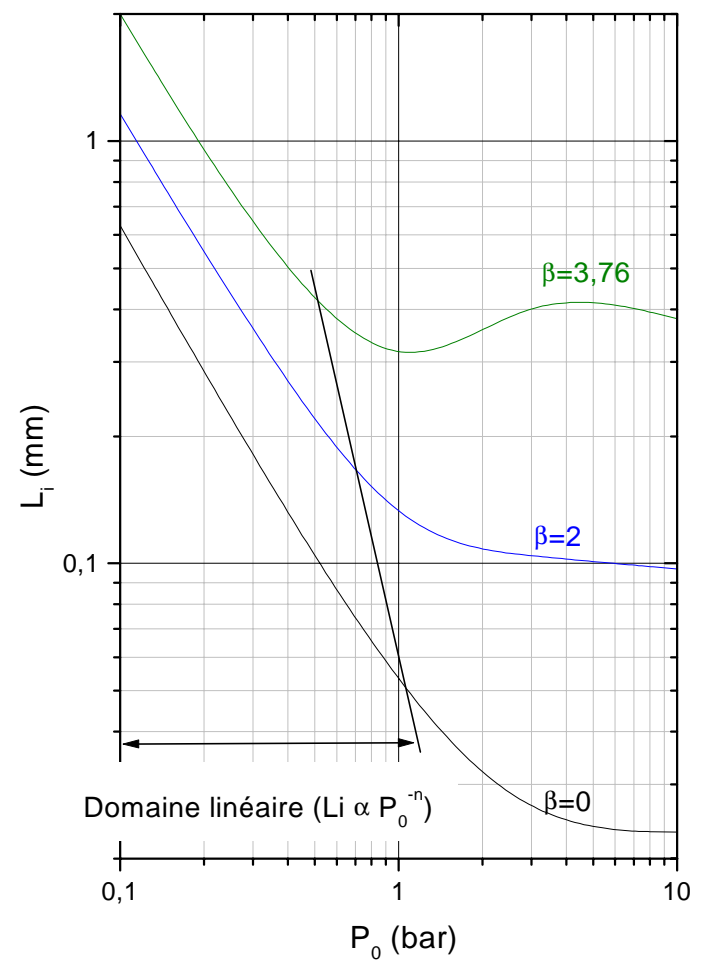
$k$  ne dépend pas de  $\beta$

Mélange  $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

Évolution en fonction de  $P_0$  à  $T_0=293K$



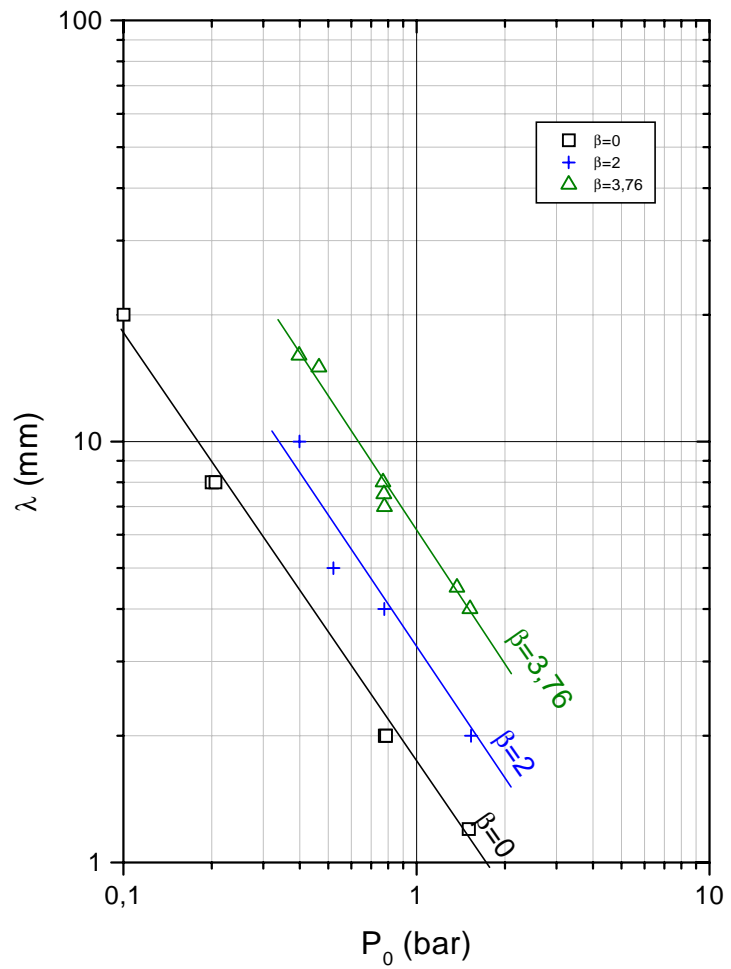
$$\lambda \propto P_0^{-1,1}$$



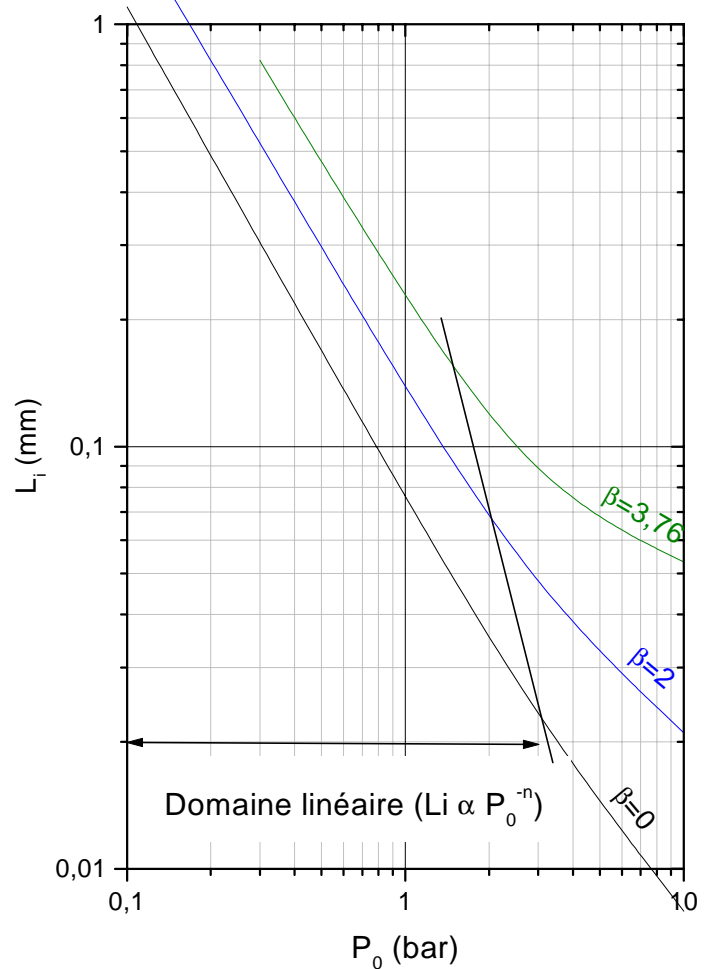
$$L_i \propto P_0^{-1}$$

Mélange  $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

Évolution en fonction de  $P_0$  à  $T_0=473K$



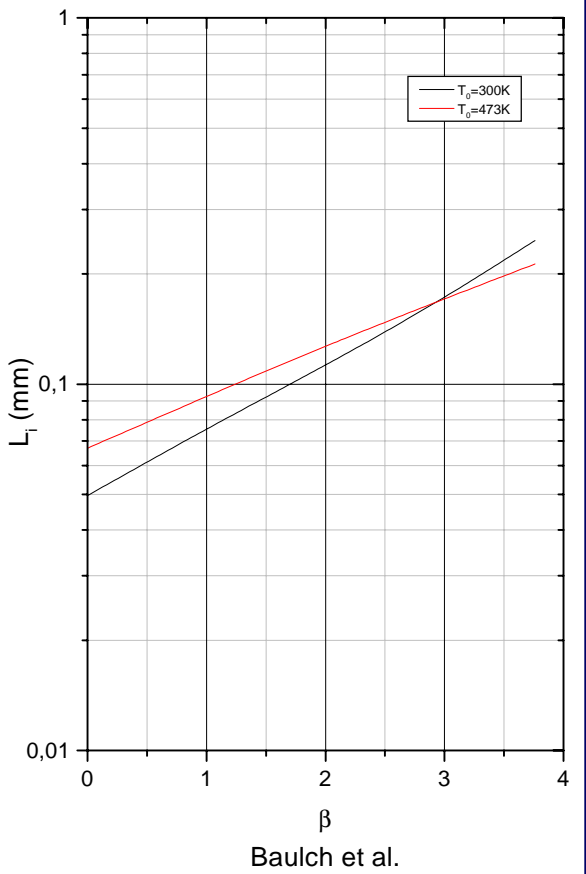
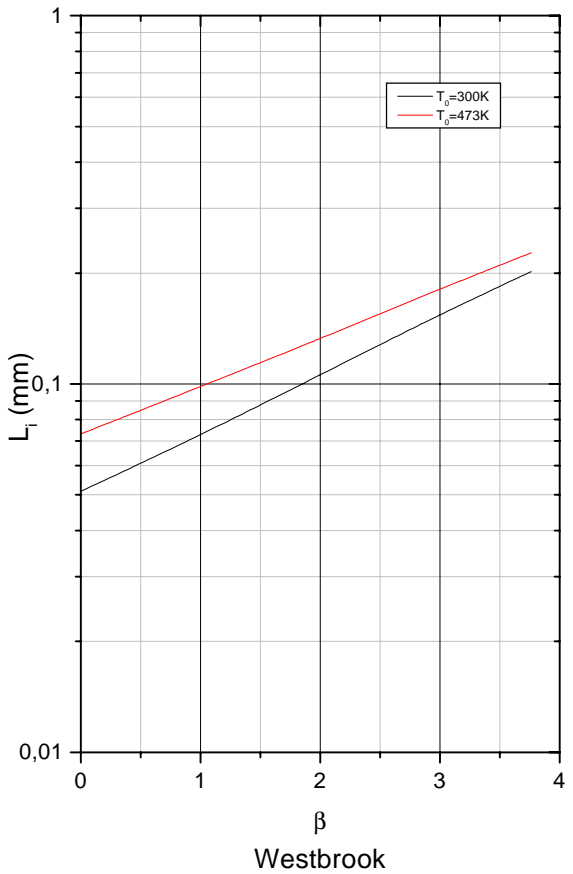
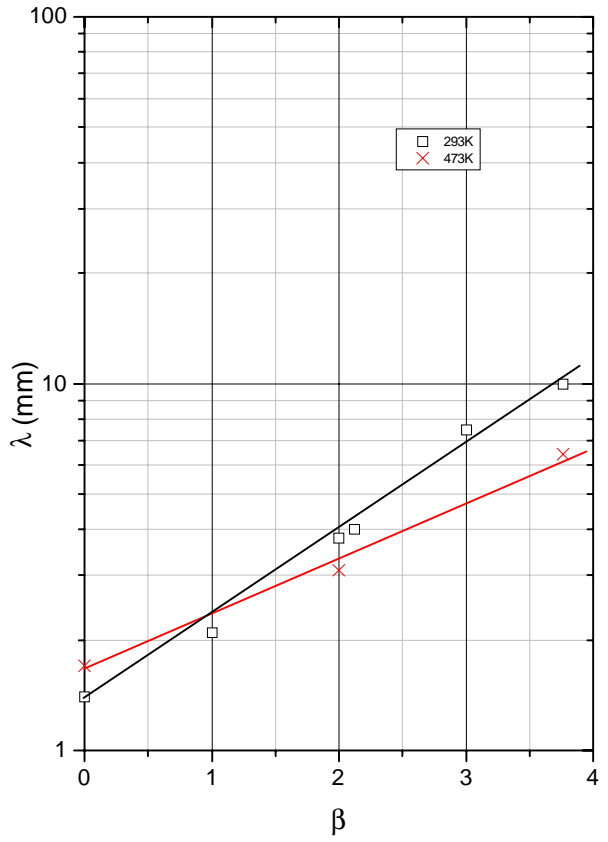
$\lambda \propto P_0^{-1,0}$



$L_i \propto P_0^{-1}$

Mélange  $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

Évolution en fonction de  $\beta$  et  $T_0$  à  $P_0=1\text{bar}$

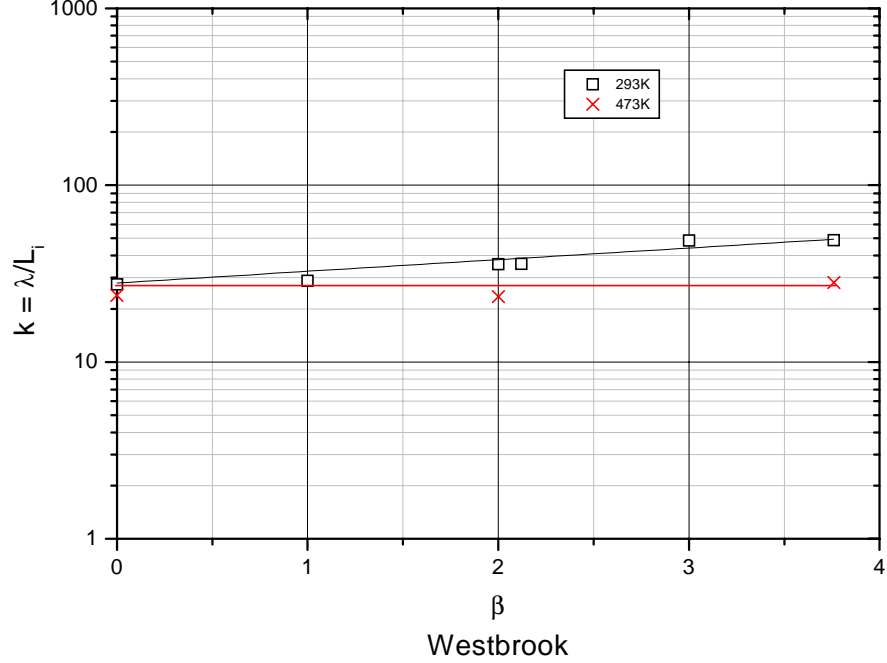
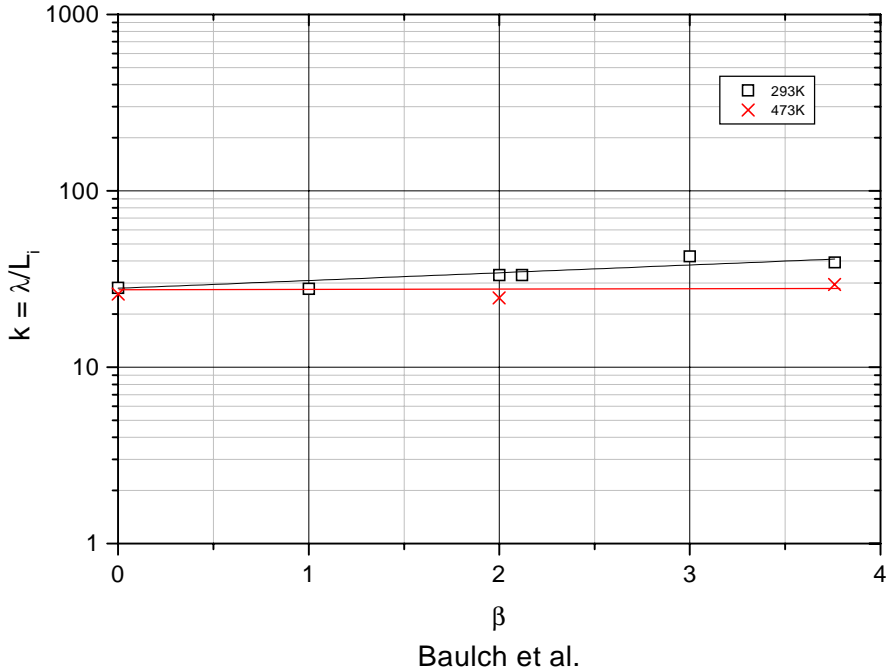


$$L_i \propto [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$

- pour  $\beta \nearrow$  :  $[O_2]^{-\alpha} \nearrow$  et  $\exp() \nearrow$
- pour  $T_0 \nearrow$  :  $[O_2]^{-\alpha} \nearrow$  et  $\exp() \searrow$

Mélange  $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

Évolution du rapport  $k=\lambda L_i$  en fonction de  $\beta$  et  $T_0$  à  $P_0=1\text{bar}$

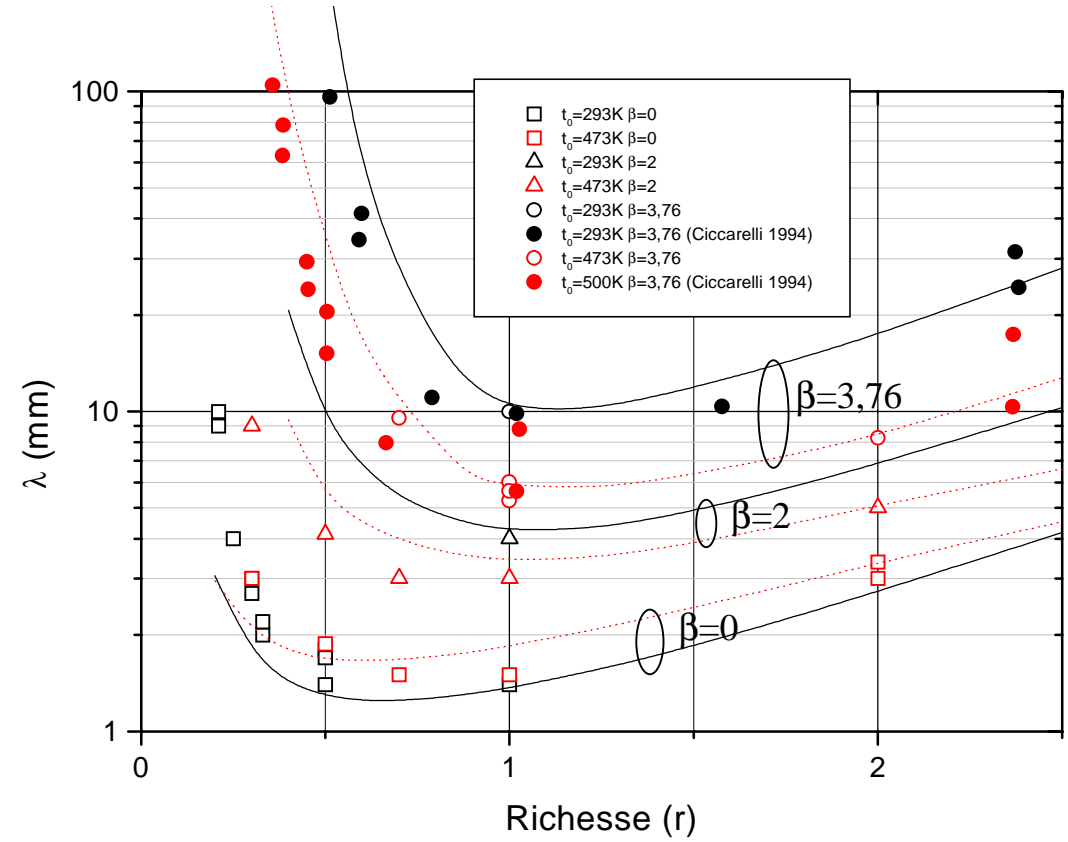


pour  $T_0=293\text{K}$ ,  $k$  ne dépend pas de  $\beta$  et du schémas de cinétique chimique :  $k=28$

pour  $T_0=473\text{K}$ ,  $k$  augmente avec  $\beta$

Mélange H<sub>2</sub>+0,5(O<sub>2</sub>+βN<sub>2</sub>)

Évolution en fonction de la richesse à P<sub>0</sub>=1bar

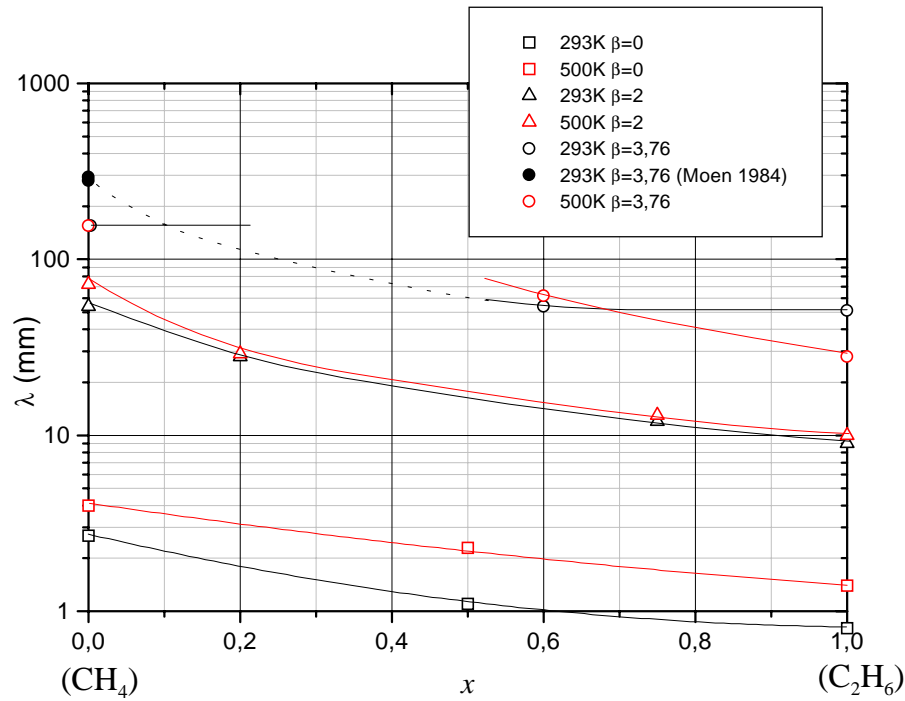


$$L_i \propto D_{CJ} [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$

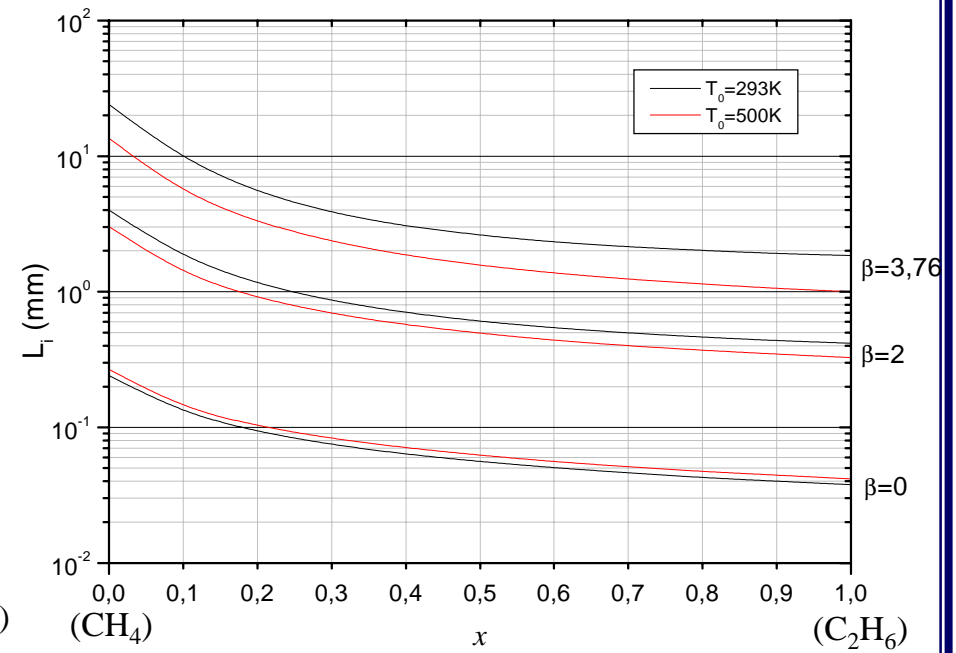
à partir de r=1, lorsque r ↘ :  
 D<sub>CJ</sub> ↘  
 [O<sub>2</sub>]<sup>-α</sup> ↘  
 exp() ↗



Évolution de  $\lambda(x)$

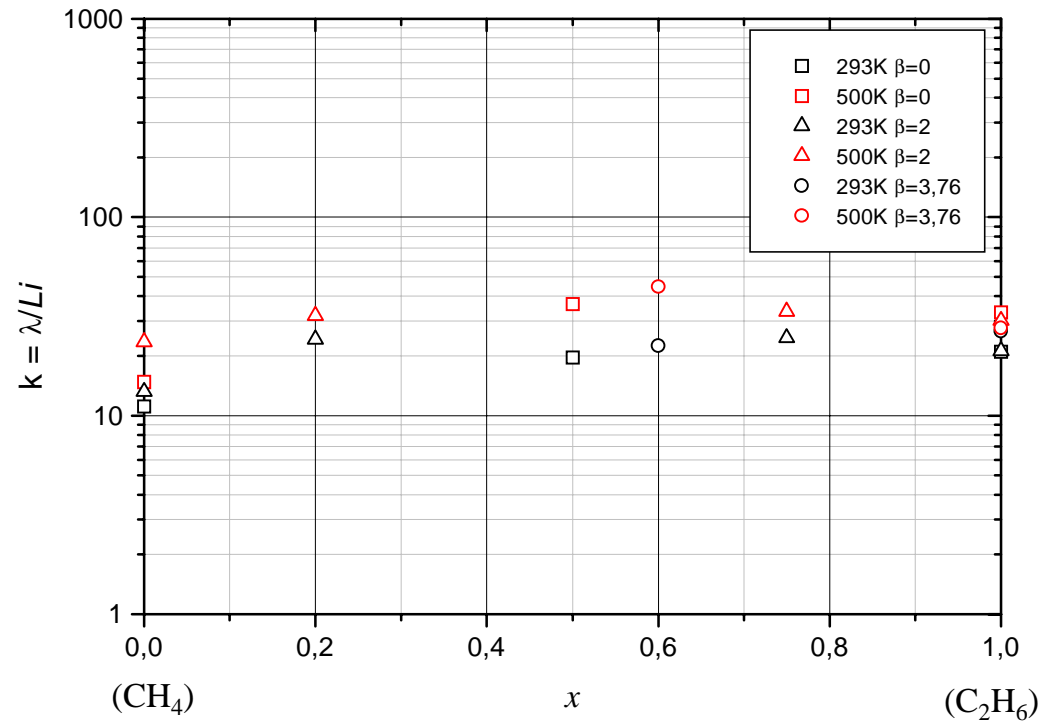


Évolution de  $L_i(x)$





Évolution de  $k=\lambda/ L_1$



$k$  dépend du schéma de cinétique chimique

$k \nearrow$  lorsque  $T_0 \nearrow$

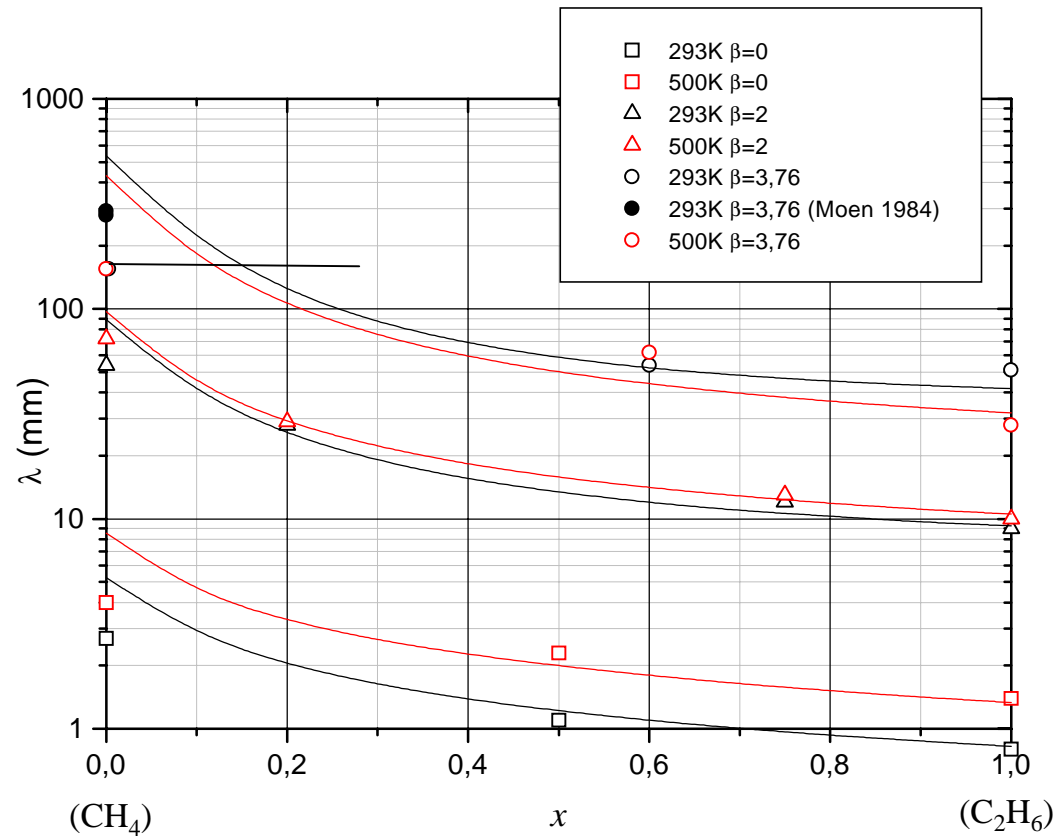
$k \approx k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ , pour  $0,2 \leq x \leq 1$



Mélange  $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

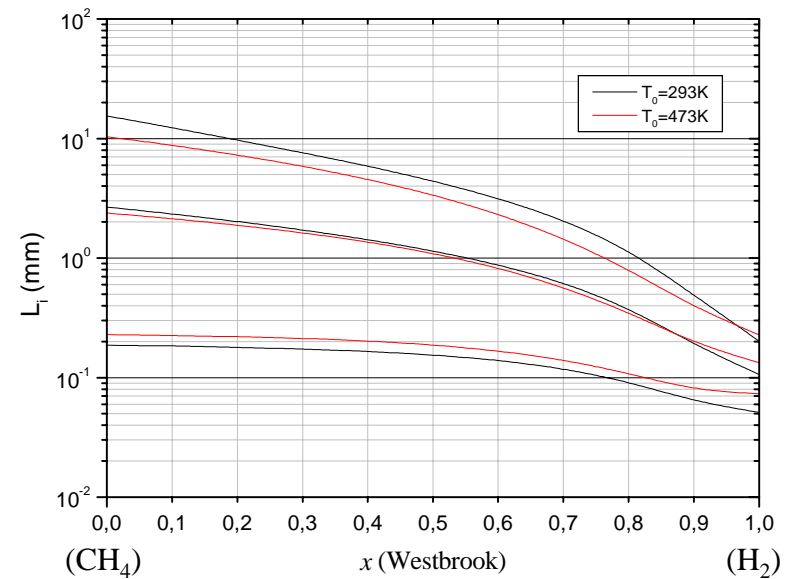
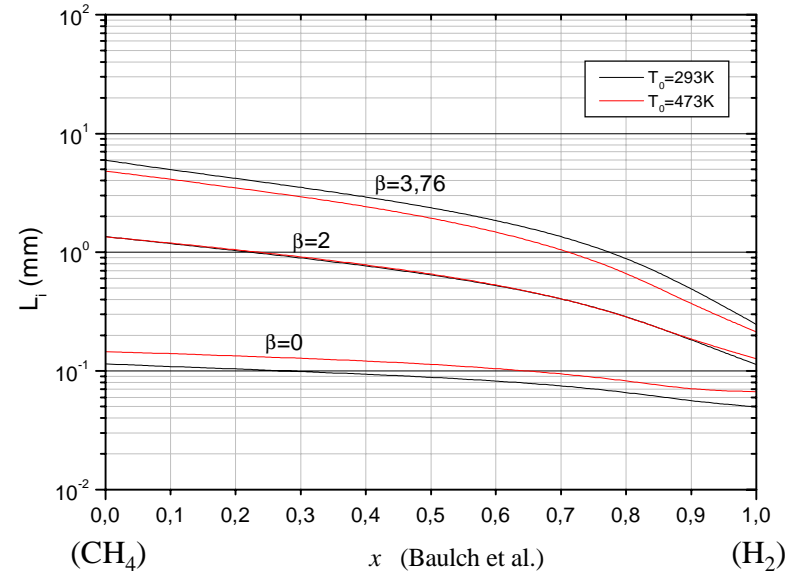
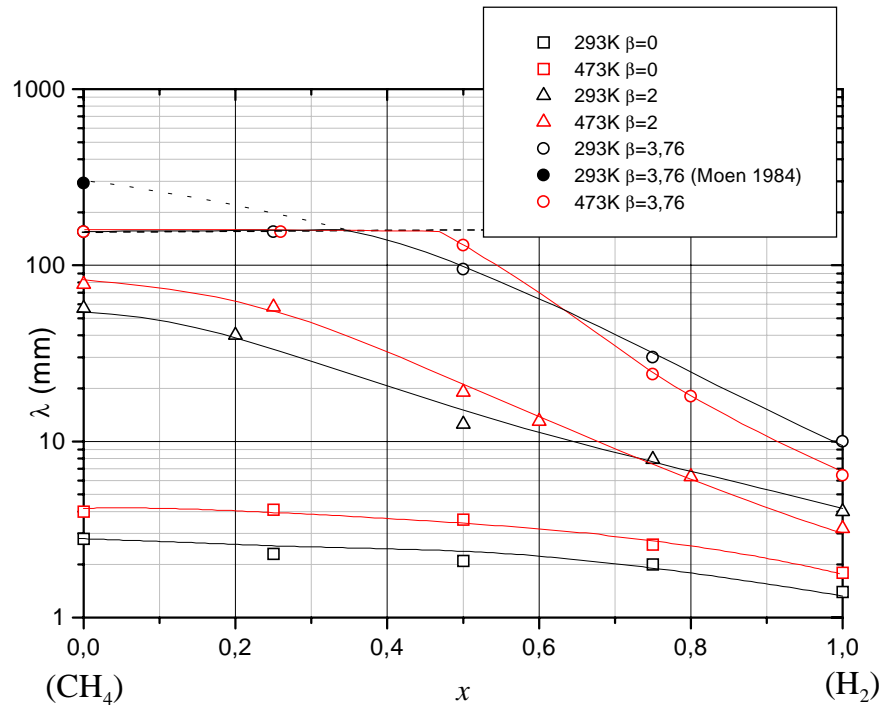
Comparaison de  $\lambda$  calculée avec  $\lambda$  mesurée

$\lambda_{\text{calculée}} = k L_i$



k ajusté sur  $\text{C}_2\text{H}_6$

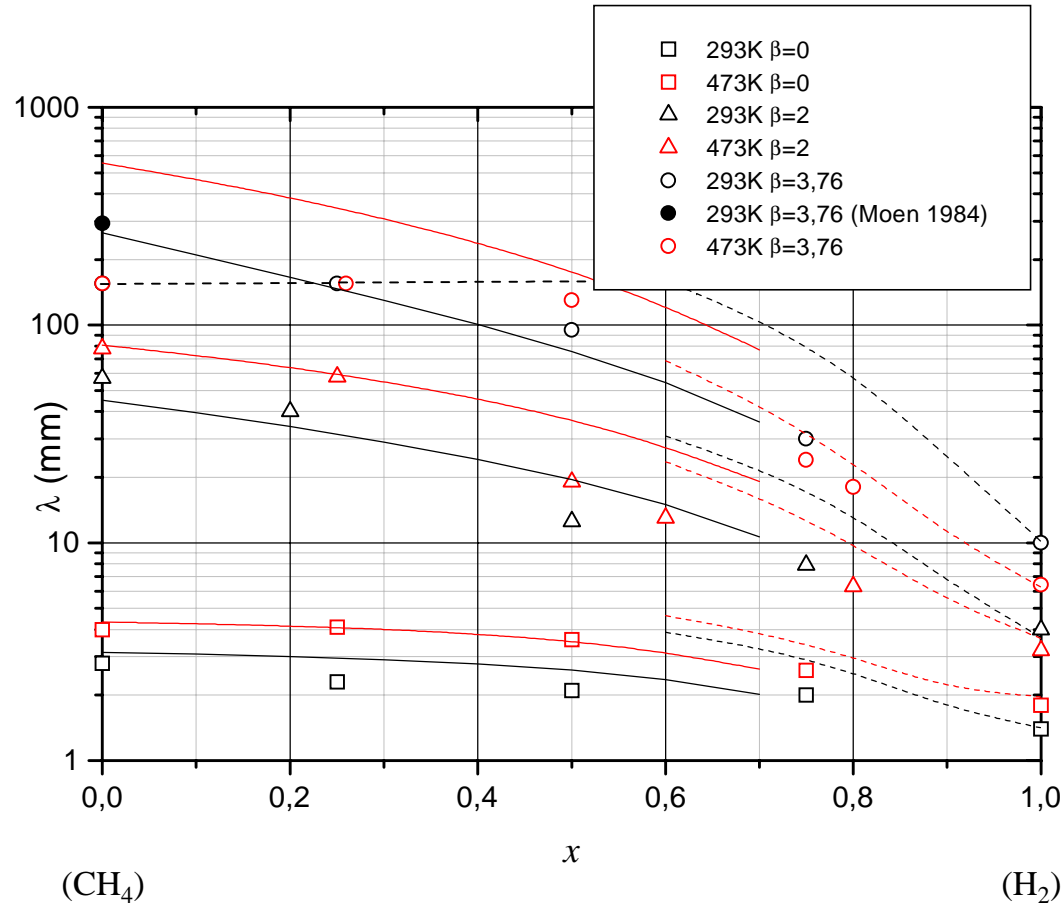
Mélange  $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$



Mélange  $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

Comparaison de  $\lambda$  calculée avec  $\lambda$  mesurée

$\lambda_{\text{calculée}} = k L_i$



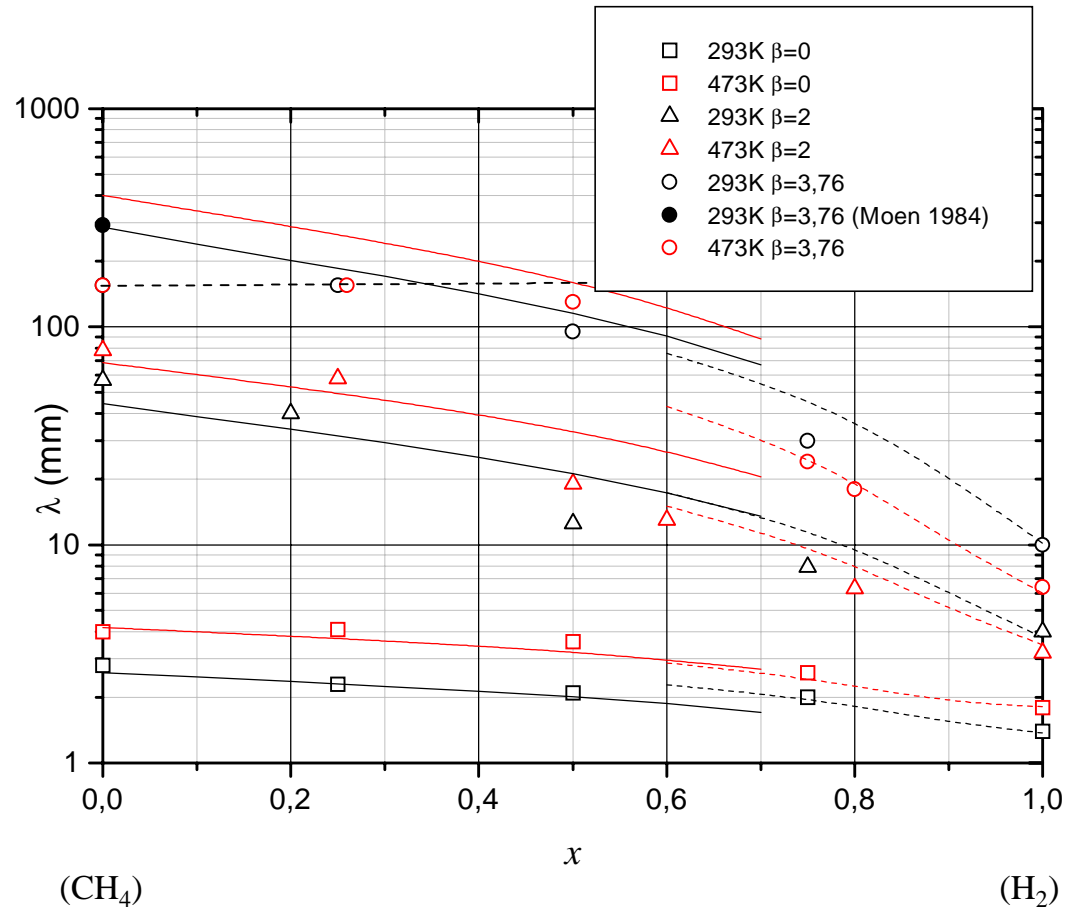
(Westbrook)

———— k ajusté sur  $\text{CH}_4$   
 - - - - - k ajusté sur  $\text{H}_2$

Mélange  $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

Comparaison de  $\lambda$  calculée avec  $\lambda$  mesurée

$\lambda_{\text{calculée}} = k L_i$



(Baulch et al.)

## CONCLUSION

### A°) Cas limites $x=0$ ou $x=1$ , mélanges à 1 combustible

	Détonabilité	$k=\lambda/L_i$
$P_0 \nearrow$	$\nearrow (\lambda \propto P_0^{-1})$	constant
$\beta \nearrow$	$\searrow$	$\nearrow$ pour $\text{CH}_4$ et $\text{H}_2$ à $T_0$ élevée Constant dans les autres cas
$T_0 \nearrow$	pour $\text{CH}_4 \searrow$ pour $\text{C}_2\text{H}_6$ et $\text{H}_2$ : $\searrow$ à $\beta=0$ $\nearrow$ à $\beta=3,76$	$\nearrow$ pour $\text{CH}_4$ et $\text{C}_2\text{H}_6$ $\searrow$ pour $\text{H}_2$

-  $k$  dépend du schéma de cinétique chimique

- lorsque  $r \searrow$  à partir de  $r=1$ , la détonabilité de  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  reste constante

## CONCLUSION

### B°) Mélanges à 2 combustibles

1°) détonabilité gouvernée par le combustible lourd

2°) détonabilité ↗ lorsque  $x$  ↗

l'effet d'une substitution  $x$  de  $\text{CH}_4$  par  $\text{C}_2\text{H}_6 > \text{H}_2$

3°)  $L_i(x)$  reproduit qualitativement le comportement de  $\lambda(x)$

4°)  $L_i(\beta)$  et  $L_i(T_0)$  ne reproduit pas simplement le comportement de  $\lambda(\beta)$  et  $\lambda(T_0)$

5°) pour  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  :  $k \approx k_{\text{C}_2\text{H}_6}$  pour  $0,2 \leq x \leq 1$

pour  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  :  $k \approx k_{\text{CH}_4}$  pour  $0 \leq x \leq 0,2 \sim 0,3$

## CONCLUSION

**A°) Cas limites  $x=0$  ou  $x=1$ , mélanges à 1 combustible**

1°) lorsque  $T_0 \nearrow$  détonabilité de  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 \searrow$   
détonabilité de  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$  et  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$   $\searrow$  pour  $\beta=0$   
 $\nearrow$  pour  $\beta=3,76$

2°)  $k=\lambda/L_i$  dépend du schéma de cinétique chimique

3°)  $k$  est indépendant de  $P_0$

4°) lorsque  $T_0 \nearrow$   $k \nearrow$  pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$   
 $k \searrow$  pour  $\text{H}_2$

5°) lorsque  $\beta \nearrow$   $k \nearrow$  pour  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  et  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  à  $T_0$  élevée  
 $k$  indépendant de  $\beta$  dans tous les autres cas

6°) lorsque  $r \searrow$  à partir de  $r=1$ , la détonabilité de  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  reste constante

## CONCLUSION

**B°) Mélanges à 2 combustibles**

1°) détonabilité gouvernée par le combustible lourd

2°) augmentation de la détonabilité par :

substitution d'une proportion  $x$  de  $\text{CH}_4$  par  $\text{C}_2\text{H}_6$

>>

substitution d'une proportion  $x$  de  $\text{CH}_4$  par  $\text{H}_2$

3°)  $L_i(x)$  reproduit qualitativement le comportement de  $\lambda(x)$

4°)  $L_i(\beta)$  et  $L_i(T_0)$  ne reproduit pas simplement le comportement de  $\lambda(\beta)$  et  $\lambda(T_0)$

5°) pour  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  :  $k \approx k_{\text{C}_2\text{H}_6}$  pour  $0,2 \leq x \leq 1$

pour  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  :  $k \approx k_{\text{CH}_4}$  pour  $0 \leq x \leq 0,2 \sim 0,3$



## Perspectives

Étude des mélanges  $C_2H_6/H_2/O_2/N_2$

Schémas de cinétiques chimiques calibrés pour la détonation  
(15~30bar et 1500~2000K)