



HAL
open science

**Etude de la détonation de deux mélanges
stoechiométriques (CH₄/H₂/O₂/N₂ et
CH₄/C₂H₆/O₂/N₂) Influence de la proportion relative
des deux combustibles et de la température initiale
élevée**

Christophe Matignon

► **To cite this version:**

Christophe Matignon. Etude de la détonation de deux mélanges stoechiométriques (CH₄/H₂/O₂/N₂ et CH₄/C₂H₆/O₂/N₂) Influence de la proportion relative des deux combustibles et de la température initiale élevée. Energie électrique. Université de Poitiers, 2000. Français. NNT : . tel-00010305

HAL Id: tel-00010305

<https://theses.hal.science/tel-00010305>

Submitted on 27 Sep 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de POITIERS

**ENSMA et FACULTE des SCIENCES FONDAMENTALES et
APPLIQUEES**

(Diplôme National – Arrêté du 30 Mars 1992)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

Secteur de Recherche : Energie, Thermique, Combustion

Présentée par :

Christophe MATIGNON

**Etude 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**

Directeurs de thèse : D. Desbordes et H. N. Presles

Soutenue le 18 décembre 2000
Devant la Commission d'Examen

JURY

—

Pascal BAUER	Professeur, Université Paris X, président
Armand DEHONDT	Ingénieur Sécurité, Rhône Poulenc, Décines
Daniel DESBORDES	Professeur, Université de Poitiers, LCD, ENSMA
Boris KHASAINOV	Directeur de Recherche, Académie des Sciences de Russie, ICP, Moscou, rapporteur
Claude PAILLARD	Professeur, Université d'Orléans, rapporteur
Henri-Noël PRESLES	Directeur de Recherche au CNRS, LCD, ENSMA

Les travaux réalisés durant cette thèse ont été effectués au Laboratoire de Combustion et de Détonique (U.P.R. n° 9028 du CNRS) situé dans l'Ecole Nationale de Mécanique et d'Aérotechnique de Poitiers. L'initiative de cette thèse revient à la société Rhône-Poulenc qui a également cofinancé l'étude.

Je remercie sincèrement Monsieur Michel CHAMPION, Directeur de ce laboratoire pour m'y avoir accueilli et permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs Daniel DESBORDES, Professeur à l'Université de Poitiers, et Henri-Noël PRESLES, Directeur de Recherche au CNRS, responsables de cette thèse, qui ont guidé mes travaux et m'ont permis de partager leurs grandes expériences et connaissances. Je les remercie sincèrement pour leur aide, leurs encouragements et leur soutien, en particulier lors de la rédaction de ce manuscrit.

Ma gratitude va également à Messieurs Claude PAILLARD, Professeur à l'Université d'Orléans, et Boris KHASAINOV, Directeur de Recherche à l'Académie des Sciences de Russie (ICP), qui ont bien voulu juger ce travail.

J'exprime aussi mes plus vifs remerciements à Messieurs Pascal BAUER, Professeur à l'Université de Paris X, qui a bien voulu m'honorer en acceptant de présider cette soutenance, et Armand DEHONDT, Ingénieur Sécurité chez Rhône-Poulenc, qui fut mon contact privilégié avec cette société.

La partie expérimentale de cette étude n'aurait pas été possible sans les membres de l'équipe technique du laboratoire. Je leur exprime ma plus profonde reconnaissance. Je suis en particulier infiniment redevable au travail de Monsieur Yves SARRAZIN.

La partie numérique a grandement bénéficié de la collaboration de Mademoiselle Nathalie LAMOUREUX qui m'a apporté toute ses compétences et son expérience de cinétique chimique pour l'élaboration du code de calcul. Qu'elle en soit ici vivement remerciée.

J'adresse enfin un grand merci à tout le personnel du laboratoire qui par mille petites et grandes actions ont fait en sorte que mes travaux aboutissent.

Pour finir, j'adresse une mention spéciale à ma femme, Annette, qui m'a soutenu, aidé et supporté lors de la rédaction finale de ce manuscrit.

Sommaire

Notations	v
------------------------	---

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Rappels sur la détonation stationnaire et autonome

I-1. LA DETONATION PLANE STATIONNAIRE : RAPPELS THEORIQUES ET MODELES	7
I-1-1. La théorie énergétique de Chapman-Jouguet	7
I-1-2. Le modèle ZND	11
I-1-3. Calcul des paramètres de la détonation plane stationnaire et autonome à l'aide du modèle ZND et d'un schéma de cinétique chimique détaillée	14
I-1-3-1. Calcul de la pression et de la célérité CJ	14
I-1-3-2. Calcul des paramètres derrière l'onde de choc	17
I-1-4. Définition de la longueur d'induction	19
I-1-5. Détermination de la longueur d'induction chimique L_i à partir d'une cinétique globale	20
I-1-6. Détermination de la longueur d'induction L_i à partir de modèles de cinétique chimique détaillée	21
I-1-7. Détermination d'une loi de cinétique chimique globale à partir du calcul de L_i réalisé avec des schémas de cinétique chimique détaillée	23
I-2. STRUCTURE REELLE DE L'ONDE DE DETONATION	26
I-2-1. Structure cellulaire	26
I-2-2. Caractéristiques de l'onde réelle de détonation	27
I-2-3. Méthodes de mesure de la taille de cellule	28
I-3. CORRELATION TAILLE DE CELLULE λ_{CJ} - LONGUEUR D'INDUCTION L_i : $\lambda_{CJ} = k L_i$	29
I-4. NOTION DE DETONABILITE	30
I-4-1. Conditions d'existence critique de la détonation autonome à front courbe	30
I-4-2. Notion de détonabilité et taille de cellule	33

Chapitre II : Dispositif expérimental

II-1. LE TUBE A DETONATION	37
II-1-1. Caractéristiques du tube	37
II-1-2. Chauffage du tube à détonation et régulation de sa température	38
II-1-3. Le dispositif d'amorçage de la détonation dans les mélanges à étudier	39

II-1-3-1	Amorçage par la technique du tube à choc	39
II-1-3-2	Initiation de la détonation dans le mélange contenu dans la préchambre à l'aide d'un fil explosé.....	41
II-2.	PREPARATION ET STOCKAGE DES MELANGES	42
II-3.	CONDITIONS OPERATOIRES	42
II-4.	PROBLEME DE CATALYSE DES MELANGES A BASE D'HYDROGENE DANS LE TUBE A DETONATION A TEMPERATURES ELEVEES	44
II-5.	MESURE DE LA CELERITE DU FRONT DE DETONATION.....	46
II-5-1.	Dispositif hyperfréquence à effet Doppler	47
II-5-2.	Détermination de la longueur d'onde λ_g dans le tube à détonation	48
II-6.	PROCEDURE D'EXPLOITATION D'UN TIR.....	50
II-6-1.	Mesure de la célérité de l'onde de détonation.....	50
II-6-2.	Enregistrement des cellules de détonation	52
II-6-3.	Analyse et procédure de dépouillement des traces, mesure de la taille de cellule.....	53

Préambule aux Chapitres III et IV

P-1.	MELANGES ETUDIES	55
P-2.	CONDITIONS INITIALES DE L'ETUDE NUMERIQUE	56
P-2-1.	Domaine de variation des paramètres de l'étude numérique de la longueur d'induction L_i	56
P-2-2.	Mode opératoire	56
P-2-3.	Modèles de cinétique chimique.....	57
P-3.	CONDITIONS INITIALES DE L'ETUDE EXPERIMENTALE	58
P-3-1.	Domaine de variation de la dilution avec l'azote et du paramètre x	58
P-3-2.	Domaine de pression initiale P_0	59
P-3-3.	Domaine de température initiale T_0	61

Chapitre III : Mélanges à un seul combustible

III-1.	LES HYDROCARBURES CH_4 ET C_2H_6	63
III-1-A.	Etude numérique	63
III-1-A-1.	Longueur d'induction en fonction de la pression initiale.....	63
III-1-A-2.	Passage à une cinétique globale	70
III-1-A-3.	Longueur d'induction en fonction de la dilution avec l'azote	71
III-1-A-4.	Longueur d'induction en fonction de la température initiale.....	75
III-1-A-5.	Influence de la valeur de la célérité de détonation sur la valeur de L_i	78
III-1-B.	Etude expérimentale	82
III-1-B-1.	Mélanges méthane-oxygène-azote	82
III-1-B-2.	Mélanges éthane-oxygène-azote	88
III-1-C.	Comparaison entre la largeur de la cellule de détonation et de la longueur d'induction L_i	92
III-1-C-1.	Etude en fonction de la pression initiale	93
III-1-C-2.	Etude en fonction de la dilution avec l'azote et de la température initiale T_0	94
III-2.	L'HYDROGENE H_2	103
III-2-A.	Etude numérique	103
III-2-A-1.	Longueur d'induction en fonction de la pression initiale.....	103

III-2-A-2. Passage à une cinétique chimique globale	107
III-2-A-3. Longueur d'induction en fonction de la dilution avec l'azote	108
III-2-A-4. Longueur d'induction en fonction de la température initiale	111
III-2-B. Etude expérimentale	113
III-2-B-1. Résultats à richesse 1	113
III-2-B-2. Etude en fonction de la richesse	117
III-2-C. Comparaison de la largeur de la cellule de détonation et de la longueur d'induction L_i ..	121
III-2-C-1. Etude en fonction de la pression initiale	121
III-2-C-2. Etude en fonction de la dilution avec l'azote et de la température initiale T_0	122
III-2-C-3. Etude en fonction de la richesse	129
III-3. CONCLUSION	133

Chapitre IV : Mélanges à deux combustibles

IV-1. LES MELANGES $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$	136
IV-1-A. Etude numérique des mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$	136
IV-1-A-1. Représentation des mélanges binaires par une loi de cinétique chimique globale....	136
IV-1-A-2. Longueur d'induction en fonction de la pression initiale.....	137
IV-1-A-3. Longueur d'induction en fonction de la dilution avec l'azote	140
IV-1-A-4. Longueur d'induction en fonction de la température initiale	141
IV-1-B. Etude expérimentale des mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$	143
IV-1-B-1. Etude de la célérité de détonation	143
IV-1-B-2. Etude de la largeur de cellule	144
IV-1-C. Discussion : comparaison des études numérique et expérimentale des mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$	147
IV-2. LES MELANGES $H_2/CH_4/O_2/N_2$	151
IV-2-A. Etude numérique des mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$	151
IV-2-A-1. Représentation des mélanges binaires par une loi de cinétique chimique globale....	151
IV-2-A-2. Longueur d'induction en fonction de la pression initiale et de la dilution avec l'azote	152
IV-2-A-3. Longueur d'induction en fonction de la température initiale	156
IV-2-B. Etude expérimentale des mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$	159
IV-2-B-1. Etude de la célérité de détonation	159
IV-2-B-2. Etude de la largeur de cellule	160
IV-2-C. Discussion : comparaison des études numérique et expérimentale des mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$	164
IV-3. CONCLUSION	171

Conclusion	173
-------------------------	-----

Bibliographie	179
----------------------------	-----

- Annexe A** Modèle ZND de l'onde de détonation
- Annexe B** Modèle de cinétique chimique, évaluation du taux de production molaire de chaque espèce chimique
- Annexe C** Longueurs d'induction L_i des mélanges à un combustible
- Annexe D** Longueurs d'induction L_i des mélanges à deux combustibles
- Annexe E** Lois de cinétique chimique globale extraites des calculs de longueur d'induction L_i
- Annexe F** Modèle de cinétiques globales
- Annexe G** Exemples d'enregistrement de la structure tridimensionnelle de la détonation autonome et stationnaire

Notations

a : célérité du son

A : constante relative au calcul du temps d'induction

c_p : capacité calorifique massique à pression constante

C : combustible

d : diamètre

d_c : diamètre critique de transmission d'une détonation du tube dans un espace de grand volume

D : célérité de la détonation

DI : diluant

E : énergie

E_a : énergie globale apparente d'activation de la réaction chimique

E_c : énergie critique d'initiation de la détonation

f : fréquence

f_c : fréquence de coupure

h : enthalpie interne par unité de masse

I : nombre de réactions élémentaires d'un schéma détaillé de cinétique chimique

k : constante de la relation empirique $\lambda = k L_i$

K : nombre d'espèces chimiques d'un schéma détaillé de cinétique chimique

l : unité de longueur

L : longueur de la cellule de détonation

L_i : longueur d'induction chimique

m : masse

\dot{m} : débit massique

M : nombre de Mach

n : nombre entier de périodes

P : pression

Q : chaleur de réaction par unité de masse

r : richesse

R : constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

R_c : rayon critique

t : unité de temps

T : température

u : énergie interne par unité de masse

V : volume

w : vitesse d'un gaz par rapport à la discontinuité

W : masse molaire

x : proportion volumique d'un combustible dans un mélange de deux combustibles

X : fraction molaire

Y : fraction massique

Z : nombre de mole d'inerte

α : degré d'avancement de la réaction

β : dilution avec l'azote du mélange O_2/N_2 ($\beta=N_2/O_2$)

γ : gamma du gaz (rapport des capacités calorifiques à pression et volume constants)

ε : variation relative de célérité

λ : largeur de la cellule de détonation

λ_c : longueur d'onde de coupure

λ_g : longueur d'onde de propagation

ρ : masse volumique

σ : coefficient de thermicité

τ_i : temps associé à la zone d'induction chimique

ω : taux de production molaire

[] : concentration molaire

FFT : transformée de Fourier rapide

TCD : transmission du choc à la détonation

TDD : transition déflagration détonation

TPC : tube à passage de courant

C : Crussard

CJ : Chapman-Jouguet

H : Hugoniot

RM : Rayleigh Michelson

ZND : Zeldovitch Neuman Döring

Indices :

0 et 1 : milieu initial

b : milieu final (après la combustion)

c : milieu choqué

CJ : conditions Chapman-Jouguet

i : indice se rapportant à la réaction élémentaire i

inj : condition initiale d'injection avant chauffage

k : indice se rapportant à l'espèce chimique k

ZND : conditions ZND (Zeldovitch Neuman Döring) : front de l'onde de choc

Exposants :

α : coefficient relatif à la concentration en oxygène pour le calcul du temps d'induction

n : coefficient relatif à la pression initiale

Introduction

Introduction

Historiquement, le régime supersonique de propagation de la combustion a d'abord été découvert en 1869 par Abel. La détonation a été mise en évidence, notamment dans les mélanges réactifs gazeux, par Berthelot, Vieille, Mallard et Le Chatelier.

Chapman, en 1899, et Jouguet, en 1905, établissent le premier modèle de détonation où l'onde est assimilée à une discontinuité monodimensionnelle plane se propageant dans un fluide réactif supposé parfait qui transforme instantanément le fluide réactif en produits de détonation avec, comme hypothèse fondamentale, la célérité de l'onde de détonation relative aux produits de détonation égale à la célérité locale du son (condition CJ).

En 1900, Vieille a publié la première description du mécanisme de propagation d'une onde de détonation stationnaire plane comme une onde de choc précisément soutenue par les réactions chimiques qu'elle induit avec un certain retard. Quarante ans plus tard, le modèle proposé par Zeldovitch, Von Neumann et Döring (modèle ZND) n'est que la mise en équations des idées de Vieille. La structure est alors stationnaire, et à l'endroit de l'arrêt des réactions chimiques, l'écoulement est de caractéristique CJ comme dans le modèle précédent.

Les expériences montrent que la réalité est plus complexe et, par exemple, que la célérité de la détonation autonome stationnaire diminue avec le diamètre de charge (pour un confinement tubulaire) jusqu'à un diamètre inférieur limite appelé diamètre critique. Les modèles CJ et ZND ne permettent pas d'expliquer ce phénomène. Néanmoins, pour des conditions éloignées des conditions critiques (diamètre critique de propagation), la valeur de la célérité de détonation calculée avec ces modèles est toujours en très bon accord avec les valeurs mesurées.

En 1962, les travaux expérimentaux de Schelkhin, Denisov et Troshin révèlent que la structure réelle du front de détonation est tridimensionnelle et instationnaire. Le front possède une structure cellulaire périodique avec une largeur de cellule caractéristique λ . Cette structure présente un caractère universel.

Dès lors, bien que la structure monodimensionnelle du modèle ZND ait été mise en défaut par l'observation d'un front de détonation tridimensionnel et instationnaire, de nombreux auteurs ont essayé de faire cohabiter cet aspect tridimensionnel avec la représentation monodimensionnelle ZND.

En 1963, Schelkhin et Troshin établissent les premiers une relation empirique de proportionnalité entre la largeur λ de la structure de la détonation, d'une part, et l'épaisseur de la zone de réaction chimique (la longueur d'induction chimique L_i) d'autre part, calculée dans le cadre de la théorie ZND au moyen d'un modèle de cinétique chimique ($\lambda = k L_i$). Cette relation a fait l'objet de nombreux travaux empiriques, sachant qu'une détermination a priori du coefficient k est encore actuellement hors de portée des simulations numériques des systèmes réactifs détonants.

De nombreux travaux ont montré que k pouvait, pour certains systèmes chimiques, rester constant en fonction de P_0 , de la richesse du mélange et de la dilution par un inerte (Lee et Knystautas (1984)). Pour les systèmes classiques, C_nH_m -Air dans les conditions normales de pression et de température et à la stœchiométrie, k a été montré égal à 29 (Westbrook et Urtiew (1982)). Cependant, des études ont également montré que pour certains systèmes, le coefficient k peut dépendre de la nature du combustible, du diluant, de la richesse (Strehlow et Engel (1969), Westbrook et Urtiew (1982), Sheperd (1986), Plaster et al. (1989)).

Par ailleurs, d'autres travaux ont montré que les grandeurs caractéristiques de la détonabilité des mélanges réactifs, comme l'énergie critique E_C d'amorçage ponctuel de la détonation en espace libre ou le diamètre critique d_C de transition de la détonation d'un tube dans l'espace libre, sont l'expression d'une courbure critique de la détonation autonome, dont

le rayon R_C est proportionnel à λ_{CJ} , et au delà de laquelle la détonation ne peut plus exister de manière autonome (Desbordes (1995), He et Clavin (1994)). Les grandeurs E_C et d_C sont alors corrélées directement à la taille de cellule λ par les relations $E_C \propto \lambda_{CJ}^3$ et $d_C \propto \lambda_{CJ}$.

La cellule de détonation dont la largeur λ est proportionnelle à la longueur chimique caractéristique et directement corrélée à des grandeurs caractéristiques de la détonabilité, apparaît donc comme primordiale pour l'évaluation de la sensibilité à la détonation ou "détonabilité" des mélanges réactifs gazeux.

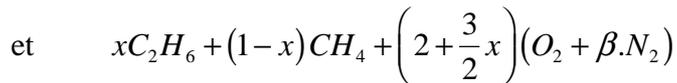
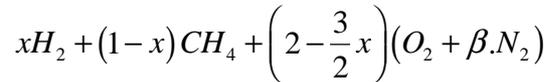
De nombreuses études relatives à la détonation et à la détonabilité des mélanges gazeux ont été réalisées dans ce sens. La majorité d'entre elles ont été effectuées à température ambiante. Elles concernent principalement des mélanges à base d'hydrogène ou d'hydrocarbures et traitent de mélanges réactifs gazeux avec un combustible unique. Les études traitant de l'influence de la température initiale portent principalement sur l'influence de la température sur les caractéristiques de détonation (Pujol (1968)).

Les études de l'influence de la température initiale élevée sur la structure cellulaire des détonations sont plus récentes. Elles concernent les mélanges H_2 -Air dilués éventuellement par de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone (Tieszen et al. (1986), Stamps et al. (1990-1991), Ciccarelli et al. (1994-1997)), quelques mélanges d'hydrocarbures et d'air (Tieszen et al. (1991)) et, enfin, des mélanges stœchiométriques d'hydrocarbures et d'oxygène dilués par 50% d'argon et des mélanges pauvres d'hydrocarbures et d'oxygène (Auffret (1995-1998)).

Les industries chimiques utilisent, dans certains procédés, des mélanges réactifs gazeux à température élevée contenant plusieurs combustibles. Pour limiter les risques d'explosion de tels mélanges, il importe donc d'étudier leur détonabilité dans ces conditions.

Dans ce but, nous avons étudié la détonation de deux mélanges à deux combustibles (H_2-CH_4 et $C_2H_6-CH_4$) stœchiométriques avec l'oxygène et dilués avec de l'azote.

La formulation des deux mélanges type est donnée par :



où x varie de 0 à 1, et β de 0 (oxygène pur) à 3,76 (air).

Nous avons procédé en deux étapes en étudiant successivement la détonation autonome et stationnaire :

- de chaque mélange ne contenant qu'un seul combustible ($x=0$ ou 1) ce qui correspond aux bornes de notre étude ;
- puis des mélanges à deux combustibles hydrogène-méthane et éthane-méthane.

Nous avons systématiquement étudié l'influence sur la détonation de la pression initiale P_0 , de la température initiale T_0 et de la dilution avec l'azote β . Pour le cas particulier de l'hydrogène, nous avons également fait une étude en fonction de la richesse.

Pour cela, nous avons utilisé une installation qui permet de porter les mélanges gazeux à hautes températures (proches de leur limite d'auto-inflammation) en quelques minutes, l'élément chauffant étant le tube à détonation lui-même.

Nous avons caractérisé la détonation autonome stationnaire dans ces différents mélanges en mesurant :

- la célérité locale de la détonation par une méthode non intrusive (interférométrie hyperfréquence à effet Doppler) ;
- la largeur caractéristique λ de la structure cellulaire de la détonation que nous avons recueillie sur des plaques métalliques enduites de noir de carbone placées sur la paroi du tube à détonation.

Parallèlement à ces travaux expérimentaux, nous avons calculé la longueur d'induction chimique L_i de la détonation autonome et stationnaire de ces mélanges en utilisant les hypothèses du modèle ZND et cinq schémas différents de cinétique chimique détaillée. Pour mener à bien ces calculs, nous avons réalisé un code de calcul en Fortran qui résout les équations de conservation de l'énergie (dans le cadre des hypothèses du modèle ZND) et de conservation de la masse, et qui utilise le formalisme de Chemkin II pour évaluer les grandeurs thermodynamiques et les taux de productions chimiques liés au schéma de cinétique chimique choisi.

Nous avons donc étudié, pour les mélanges seuls ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$), d'une part, puis pour les mélanges binaires ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$) d'autre part, l'évolution de :

- 1°) la longueur d'induction L_i en fonction de P_0 , T_0 et β ;
- 2°) la célérité de détonation D et la largeur de cellule λ en fonction de P_0 , T_0 et β ;
- 3°) et celle du rapport $k=\lambda/L_i$ en fonction de P_0 , T_0 et β .

Pour les mélanges à deux combustibles, nous avons également étudié l'évolution de ces grandeurs en fonction du paramètre x .

Ce document se compose de quatre chapitres.

Le chapitre I rappelle les notions fondamentales de la détonation (modèles théoriques, structure tridimensionnelle, notion de détonabilité, ...) et les différents mécanismes de cinétique chimique que nous avons exploités dans ce travail.

Le chapitre II présente une description de l'installation expérimentale et des techniques de mesures utilisées.

Les chapitres III et IV regroupent respectivement les résultats concernant l'étude des mélanges à un combustible et ceux à deux combustibles. Ces deux chapitres s'articulent de la même façon autour de trois parties :

- A- une étude numérique de la longueur d'induction $L_i(x, P_0, T_0, \beta)$ calculée à partir de modèles de cinétique chimique détaillée ;
- B- la présentation des résultats expérimentaux concernant les lois de dépendance de la célérité $D(x, P_0, T_0, \beta)$ et de la largeur cellulaire $\lambda(x, P_0, T_0, \beta)$;
- C- l'analyse et la comparaison des lois $\lambda(x, P_0, T_0, \beta)$ expérimentales avec le calcul de L_i sur la base de la corrélation $\lambda = k L_i$.

Enfin, nous concluons cette étude en résumant les résultats essentiels de l'influence de la température initiale élevée et de l'adjonction d'un deuxième combustible sur la détonabilité des mélanges réactifs gazeux.

Chapitre I

Rappels sur la détonation stationnaire et autonome

Chapitre I

Rappels sur la détonation stationnaire et autonome

I-1. La détonation plane stationnaire : rappels théoriques et modèles

Dans ce qui suit, nous effectuons un rappel des théories simples de l'onde de détonation plane et stationnaire, la théorie de Chapman et Jouguet et le modèle de Zeldovich, Von Neumann et Döring (ZND), et les caractéristiques essentielles de ces modèles. Nous ferons appel régulièrement aux résultats de ces théories dans la suite, et nous exposons maintenant leurs caractéristiques.

I-1-1. La théorie énergétique de Chapman-Jouguet

Les éléments de la théorie la plus simple de la détonation ont été énoncés au début du siècle par Chapman (1899) et Jouguet (1905-1917). Selon cette théorie, l'onde de détonation plane autonome et stationnaire de célérité constante D est assimilée à une discontinuité qui transforme instantanément le mélange réactif (milieu des gaz frais, noté état initial 0) en gaz brûlés (milieu à l'arrière de l'onde de détonation, noté état final CJ).

Les grandeurs thermodynamiques pression, température, densité et vitesse matérielle subissent, au travers de la discontinuité, un saut d'un état initial, avec composition chimique figée et métastable, à un état final chimiquement stable en équilibre thermodynamique et chimique. La figure I-1 représente l'onde de détonation, selon la théorie de Chapman et Jouguet, se propageant dans les gaz frais initialement au repos dans un référentiel lié à l'onde. Les grandeurs P , T , w et ρ représentent la pression, la température, la vitesse particulière par rapport à l'onde et la masse volumique.

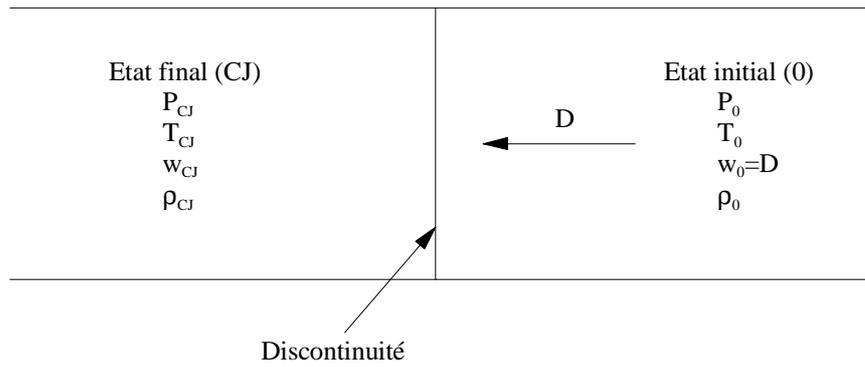


Figure I-1 : Représentation de l'onde de détonation selon la théorie de Chapman-Jouguet se propageant dans les gaz frais initialement au repos dans le référentiel de l'onde.

Les équations de saut des discontinuités stationnaires planes, c'est à dire de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, une fois éliminés les termes de vitesse, permettent d'écrire l'équation d'Hugoniot qui relie l'enthalpie massique h à la pression P et à la masse volumique ρ :

$$h(P, \rho, \alpha = 1) - h(P_0, \rho_0, \alpha = 0) = \frac{1}{2}(p - p_0) \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (\text{I-1})$$

où α est le degré d'avancement énergétique de la réaction ($\alpha=0$ non réagi, $\alpha=1$ réagi). La quantité Q de chaleur libérée par unité de masse au sein de l'onde de détonation $T=T^*$ et la variation d'enthalpie dans l'état de référence $*$ ($T=T^*$) étant liées comme suit :

$$h^*(\alpha = 1) - h^*(\alpha = 0) = -Q \quad (\text{I-2})$$

Dans le cas de la théorie simple de la discontinuité ($\alpha=1$), l'équation I-1 définit la courbe – dite de Crussard – des états d'équilibre possibles des produits de la combustion complète.

L'intersection de la courbe de Crussard avec la droite de Rayleigh–Michelson (simple combinaison de la conservation de la masse et de la quantité de mouvement) issue de l'état 0 :

$$P - P_0 = -\rho_0^2 D^2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (\text{I-3})$$

donne les caractéristiques thermodynamiques de l'état final de l'onde de détonation (figure I-2). Etant donné un état initial 0 au repos, c'est la célérité D de l'onde qui impose la pente de la droite.

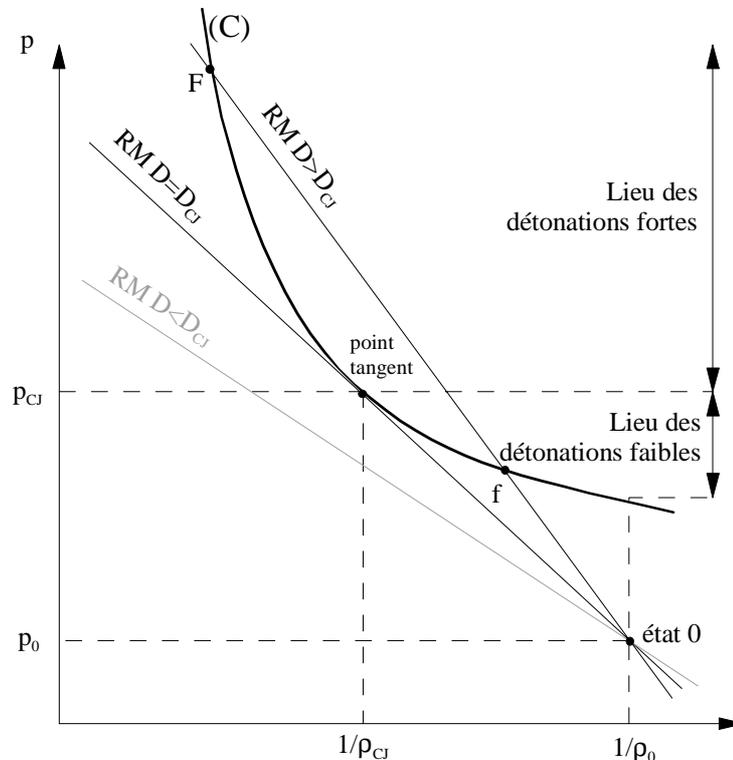


Figure I-2 : Représentation dans le diagramme $(p, 1/\rho)$ des positions de la droite Rayleigh–Michelson (RM) par rapport à l'adiabatique de Crussard (C) selon la célérité D de l'onde de détonation.

Discussion sur la célérité D de l'onde de détonation :

- 1°) La droite de Rayleigh–Michelson ne coupe pas la courbe de Crussard : il n'y a pas de solution, la célérité D est trop faible.
- 2°) La célérité D est telle que la droite de Rayleigh–Michelson est tangente à la courbe de Crussard : Chapman et Jouguet ont montré que ce cas est le seul qui définit les conditions de propagation d'une détonation autonome et stationnaire dite "idéale". La discontinuité a alors une vitesse de propagation constante $D = D_{CJ}$ supersonique par

rapport au gaz frais. Ces auteurs postulèrent l'existence d'une barrière sonique dans les gaz brûlés telle que la vitesse relative de l'onde de détonation par rapport à ces derniers soit égale à la célérité locale du son et posèrent l'égalité suivante :

$$a_{CJ} = w_{CJ} \quad (I-4)$$

où w_{CJ} est la vitesse matérielle des particules dans l'état final par rapport à l'onde et a_{CJ} la célérité locale du son.

Ainsi, toute perturbation faible en aval du front de détonation ne peut rattraper ce dernier et l'affaiblir. La célérité de l'onde de détonation ainsi définie est alors minimale.

3°) La célérité D est telle que la droite de Rayleigh–Michelson coupe l'adiabatique de Crussard en deux solutions possibles (F) et (f). La célérité D est alors supérieure à la célérité D_{CJ} :

- le point (F) se situe sur la branche des détonations fortes de l'adiabatique de Crussard. Sur cette branche, la pression est supérieure à celle de l'état Chapman-Jouguet. Cet état n'est pas autonome et ne peut se maintenir qu'en présence de phénomènes extérieurs soutenant sa propagation (action d'un piston). Cette onde de détonation est subsonique par rapport aux gaz brûlés. En conséquence, dès que ces phénomènes de soutien s'arrêtent, la détonation forte s'affaiblit jusqu'aux conditions de stabilité ;
- le point (f) se situe sur la branche des détonations faibles de l'adiabatique de Crussard. Cette solution n'a jamais été réellement observée.

Nous avons vu que la détonation, d'après la théorie de Chapman-Jouguet, était assimilée à une discontinuité plane parfaite dans laquelle se produit instantanément une transformation chimique. Le modèle décrit simplement le passage de l'état initial des gaz frais à l'état final des gaz brûlés qui satisfont l'équilibre thermodynamique et chimique.

Toutefois, cette théorie n'indique rien sur l'évolution que subit le système entre ces états initial et final.

I-1-2. Le modèle ZND

D'après le mécanisme, déjà avancé en 1900 par Vieille, d'un choc précurseur suivi d'une zone de réaction retardée, Zeldovich (1940), Von Neumann (1942) et Döring (1943), proposent indépendamment un modèle de l'onde de détonation incluant celui de Chapman et Jouguet.

La détonation devient alors un ensemble onde de choc - onde de combustion qui se propage dans un milieu réactif avec une célérité supersonique et induit dans ce milieu de fortes pressions. La détonation est vue comme une auto-inflammation continue engendrée derrière une onde de choc elle-même entretenue par l'énergie libérée par les réactions chimiques.

Zeldovich, Von Neumann et Döring décomposent l'onde de détonation en un choc plan suivi par une zone de transformations physico-chimiques dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur d'induction chimique L_i des réactions. A l'endroit de l'arrêt des réactions chimiques où la chaleur de réaction Q est totalement libérée, l'écoulement est sonique par rapport aux gaz brûlés : c'est l'état CJ dont les caractéristiques sont celles du modèle précédent. L'ensemble constitue le modèle ZND.

Les hypothèses du modèle ZND sont les suivantes :

- l'écoulement engendré par le choc initiateur est mono-dimensionnel et stationnaire dans la zone comprise entre le choc et le lieu sonique ;
- le choc initiateur est considéré comme une discontinuité (on néglige les mécanismes de transport : conduction, radiation, diffusion et viscosité) ;
- l'avancement de la réaction est nul devant le choc initiateur et égal à 1 au plan CJ, la réaction est irréversible ;
- toutes les variables thermodynamiques autres que la composition chimique sont à chaque instant à l'équilibre thermodynamique local.

La figure I-3 donne une représentation schématique de la structure de l'onde de détonation dans le cadre du modèle ZND.

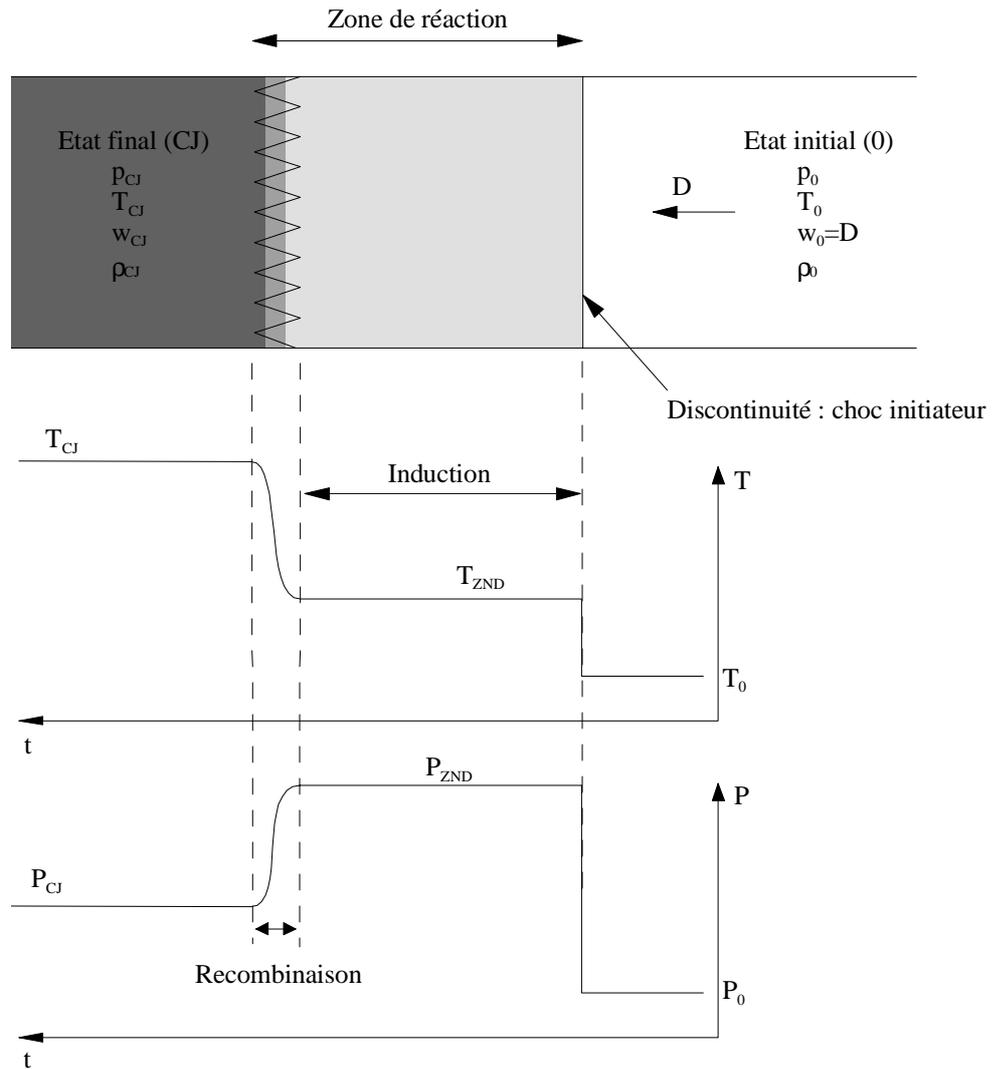


Figure I-3 : Structure de l'onde de détonation dans le modèle ZND.

L'ensemble choc initiateur - zone de réaction bornée par le plan sonique est stationnaire dans le repère lié au choc et se déplace avec une célérité (minimale) égale à D_{CJ} par rapport aux gaz frais (état 0).

Au passage du choc, le milieu réactif est porté quasi-instantanément dans un état, appelé état ZND (pic de Von Neumann), de pression P_{ZND} et de température T_{ZND} très supérieures à la température d'auto inflammation du mélange. Ce pic correspond à l'intersection de la courbe d'Hugoniot (représentation des états pouvant être obtenus à partir de l'état initial 0 lors d'une compression par choc) avec la droite de Rayleigh-Michelson. Très approximativement, on peut considérer que l'on a :

$$P_{ZND} \approx 2P_{CJ} \text{ et } T_{ZND} \approx \frac{1}{2}T_{CJ} \quad (\text{I-5})$$

Dans ces conditions, bien au-dessus des conditions minimales de l'auto inflammation et après le passage de l'onde de choc, on observe une zone de réaction qui amène les gaz choqués (en conservant leur composition chimique initiale) vers l'état final d'équilibre au point CJ.

Dans la zone de réaction, on distingue deux « étapes » successives :

- dans un premier temps, une zone d'induction chimique où les conditions thermodynamiques n'évoluent pratiquement pas et sont celles du pic de Von Neumann, zone dans laquelle sont produits les radicaux libres mais dont la composition des gaz choqués ne varie quasiment pas (le taux d'avancement de la réaction $\alpha \approx 0$) ;
- puis, une zone de recombinaison très exothermique où la quasi totalité de l'énergie chimique est libérée. Cette zone de recombinaison est très peu épaisse devant la zone d'induction. En fin de zone, le taux d'avancement de la réaction est quasi égal à 1 ($\alpha \approx 1$) et les paramètres thermodynamiques atteignent les caractéristiques CJ.

I-1-3. Calcul des paramètres de la détonation plane stationnaire et autonome à l'aide du modèle ZND et d'un schéma de cinétique chimique détaillée

I-1-3-1. Calcul de la pression et de la célérité CJ

Dans l'hypothèse d'une onde de détonation plane mono-dimensionnelle et stationnaire se propageant à la célérité D dans les gaz frais initialement au repos, les équations de conservation entre l'état initial des gaz frais initialement au repos et l'état final des gaz brûlés s'écrivent dans un référentiel lié à l'onde :

$$\rho_0 D = \rho w \quad (\text{I-6})$$

$$P_0 + \rho_0 D^2 = p + \rho w^2 \quad (\text{I-7})$$

$$h_0 + \frac{1}{2} D^2 = h + \frac{1}{2} w^2 \quad (\text{I-8})$$

$$h = \sum_k Y_k h_k \quad (\text{I-9})$$

$$h = (h_k)_0 + \int_{T_0}^T C p_k dT \quad (\text{I-10})$$

Dans les équations précédentes, l'indice (0) se rapporte aux gaz frais. Les grandeurs h , ρ et p sont respectivement l'enthalpie par unité de masse de mélange, la masse volumique et la pression. Le terme w est la vitesse matérielle des gaz par rapport au choc et D la célérité de l'onde de détonation par rapport aux gaz frais initialement au repos. L'indice k se rapporte aux différentes espèces chimiques présentes et Y_k représente la fraction massique de l'espèce k .

En combinant les équations I-6, I-7 et I-8, on obtient l'équation de l'adiabatique dynamique d'Hugoniot, lieu des états stationnaires derrière l'onde de détonation :

$$h - h_0 - \frac{1}{2}(P - P_0) \cdot \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_0} \right) = 0 \quad (\text{I-11})$$

$$h = h\left(P, \frac{1}{\rho}, \alpha\right) \quad (\text{I-12})$$

$$h_0 = h\left(P_0, \frac{1}{\rho_0}, \alpha = 0\right) \quad (\text{I-13})$$

où α représente le degré d'avancement de la réaction chimique globale variant de 0 à 1 pour une cinétique chimique sans réversibilité.

Sur la figure I-4 sont représentées l'adiabatique dynamique (H) des gaz choqués dans l'état figé de la composition initiale hors d'équilibre chimique ($\alpha=0$) et l'adiabatique dynamique de Crussard (C) correspondant aux gaz brûlés ($\alpha=1$).

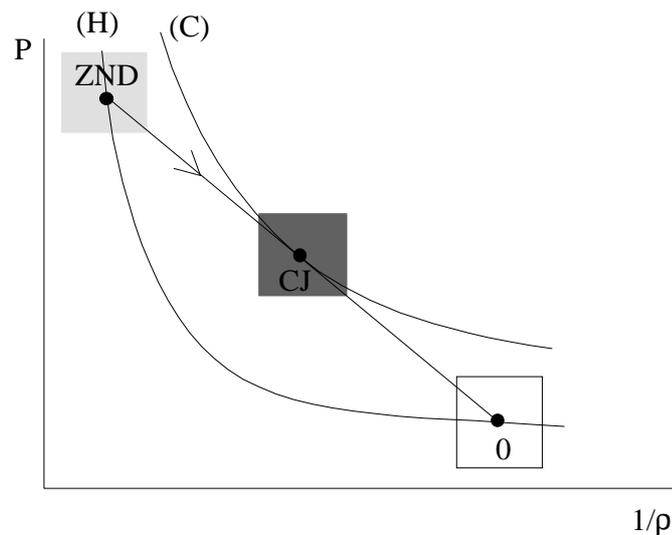


Figure I-4 : Représentation de l'adiabatique d'Hugoniot (H) et de Crussard (C).

L'onde de choc fait passer les gaz frais dans un temps infiniment court de l'état (0) (cf. figure I-4) à l'état ZND de la même adiabatique dynamique H (gaz figés dans la composition initiale) sans réaction chimique. Après un temps correspondant au délai d'induction chimique, l'énergie chimique du milieu réactif est progressivement libérée jusqu'à la combustion complète. Les gaz évoluent alors de l'état ZND vers l'état CJ de l'adiabatique de Crussard (C) en passant successivement par un ensemble d'états thermodynamiques situés sur la même droite de Rayleigh et donc caractérisés par la même célérité. La droite de Rayleigh, passant par l'état CJ, est tangente à l'adiabatique de Crussard. L'équation de cette droite s'obtient à partir des équations I-6 et I-7 en éliminant la vitesse particulière.

La célérité D_{CJ} et les caractéristiques des gaz brûlés derrière l'onde de détonation CJ, en particulier la pression P_{CJ} , sont déterminées à partir de la résolution des trois équations de bilan I-6, I-7, I-8, des équations d'état énergétique I-9 et thermodynamique I-14 (basée sur l'équation des gaz parfaits) et de la condition de sonicité (équation I-15) de l'onde par rapport aux gaz brûlés.

$$P = \rho \frac{RT}{W} \quad (\text{I-14})$$

avec W représentant la masse molaire,

$$w_{CJ} = a_b \quad (\text{I-15})$$

où a_b est la vitesse du son calculée à l'équilibre thermodynamique dans les gaz brûlés dans l'état CJ.

L'ensemble de ces équations est intégré à l'aide du code de calcul d'équilibre thermochimique STANJAN.

I-1-3-2. Calcul des paramètres derrière l'onde de choc

On choisit un schéma de cinétique chimique détaillée caractérisant les étapes successives du processus de transformation chimique. On a donc un système de K espèces chimiques ; les espèces sont liées par I réactions chimiques (dont les vitesses de réaction sont données par le schéma de cinétique chimique).

Dans les hypothèses du modèle ZND, l'équation de la conservation de l'énergie prend la forme (cf. *Ficket-Davis, Chap. 4, page 91*) :

$$\frac{dP}{dt} - a^2 \frac{d\rho}{dt} = \rho a^2 \vec{\sigma} \cdot \vec{\omega} \quad (\text{I-16})$$

$$\text{avec } \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \dots \\ \sigma_k \\ \dots \\ \sigma_K \end{pmatrix} \text{ et } \vec{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \dots \\ \omega_k \\ \dots \\ \omega_K \end{pmatrix} \text{ où } a = \sqrt{\gamma \frac{R}{W} T} \text{ est la célérité du son figée et } \sigma_k \text{ est le}$$

coefficient de thermicité de la $k^{\text{ième}}$ espèce chimique et ω_k le taux de production molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce chimique.

Le délai d'induction τ_i est alors déterminé à partir de la résolution des équations de conservation d'énergie (I-16) et des K équations de conservation de la masse (I-17) :

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{1}{\rho} \omega_k W_k \quad (\text{I-17})$$

où Y_k représente la fraction massique de l'espèce k .

Le détail complet du formalisme mathématique pour l'établissement de ces deux équations ainsi que le calcul de ω_k est fourni en annexe B.

La procédure de résolution de ces équations consiste à choisir a priori une célérité de détonation. Le choix de la célérité basée sur des concepts purement énergétiques, c'est à dire la célérité D_{CJ} , fournit une excellente évaluation.

A partir de cette célérité, à l'aide des équations I-6 et I-7, on calcule les conditions du pic de Von Neumann. Ces conditions servent ensuite de conditions initiales pour la résolution des équations I-16 et I-17. L'ensemble de ces équations est intégré à l'aide du code de calcul CHEMKIN-II. On obtient finalement le profil de l'ensemble des grandeurs (pression, température, composition...) derrière l'onde de choc.

On vérifie, a posteriori, à la fin de l'intégration numérique, la pertinence du choix de la célérité de détonation :

1°) si l'intégration s'arrête avec le nombre de Mach inférieur à 1 et si toute l'énergie a été libérée, on est alors dans le cas d'une détonation forte. La célérité de détonation a été surévaluée, il faut recommencer le calcul avec une célérité plus faible ;

2°) si l'intégration s'arrête avec le nombre de Mach égal à 1, deux cas sont envisageables :

- soit toute l'énergie n'a pas été libérée, on est dans le cas non physique avec une célérité inférieure à la célérité minimale qui correspond au blocage sonique pour le schéma de cinétique chimique choisi. La célérité de détonation a été sous évaluée, et il faut recommencer le calcul avec une célérité plus élevée,
- soit toute l'énergie a été libérée, on est alors dans le cas de la célérité minimale qui correspond au blocage sonique pour le schéma de cinétique chimique choisi, c'est la solution pour la détonation autonome et stationnaire.

On constate que la valeur de la célérité D_{CJ} , qui correspond au blocage sonique avec une célérité du son calculée à l'équilibre thermodynamique et chimique est, la plupart du temps, très proche de celle correspondant au blocage sonique pour le schéma de cinétique chimique choisi avec une célérité du son calculée à composition fixée (l'écart relatif entre les deux célérités est inférieur à 1 pour mille).

I-1-4. Définition de la longueur d'induction

Dans la zone de réaction, les réactions libérant l'énergie chimique démarrent après un délai τ_i , appelé temps d'induction chimique. On définit le délai d'induction chimique comme le temps entre le passage du choc initiateur et le point d'inflexion du profil temporel de température pour un observateur placé sur le choc, c'est à dire là où $\frac{dT}{dt}$ est maximum, ce qui correspond à peu de chose près au taux de libération d'énergie maximum. Ce point est situé dans la zone de recombinaison.

Au délai d'induction τ_i correspond une longueur L_i appelée longueur d'induction (cf. figure I-5). Cette longueur est habituellement assimilée à l'épaisseur de la zone de réaction. Sous l'effet de la libération d'énergie, la température augmente et la pression diminue jusqu'à atteindre, en fin de zone de réaction, la pression P_{CJ} et la température T_{CJ} correspondant à l'état sonique.

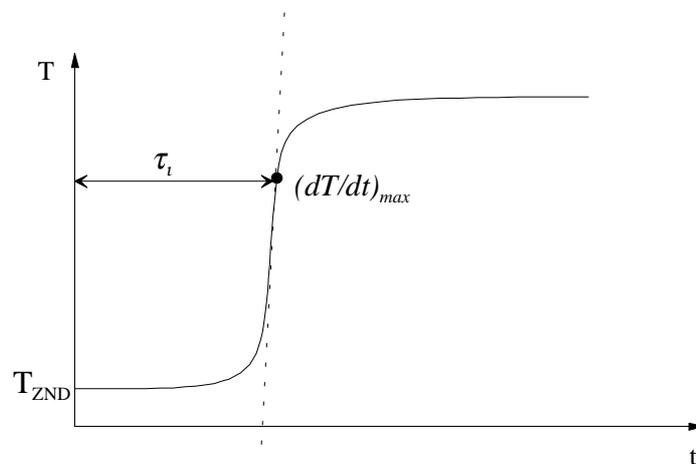


Figure I-5 : Evolution de la température derrière le choc.

La longueur d'induction L_i est déduite du délai d'induction par la relation $L_i = \int w \cdot \tau_i dt$ (où w est la vitesse des particules derrière le choc).

La longueur d'induction L_i tient compte à la fois du processus dynamique (par l'intermédiaire de w) et du processus chimique (par l'intermédiaire de τ_i) engendrés par l'onde de détonation.

La détermination de L_i peut être effectuée :

- à partir d'expériences réalisées en tube à choc permettant d'établir des lois globales de cinétique chimique,
- à partir de modèles de cinétique chimique détaillée.

I-1-5. Détermination de la longueur d'induction chimique L_i à partir d'une cinétique globale

Grâce à la technique du tube à choc, des lois empiriques globales de type Arrhénius ont été établies pour différents mélanges réactifs gazeux constitués d'un combustible (C) hydrocarbure ou hydrogène, d'un oxydant (O_2) l'oxygène, et d'un diluant (DI) généralement monoatomique.

La réaction globale s'écrit :



où P représente les produits résultant de la combustion.

L'expression du délai d'induction est alors donnée sous la forme :

$$\ln (\tau [C]^{(-\alpha)} [O_2]^{(-\beta)} [DI]^{(-\gamma)}) = A' + \frac{Ea}{RT_C} \quad (I-18)$$

ce qui peut aussi s'écrire :

$$\tau = A [C]^\alpha [O_2]^\beta [DI]^\gamma \exp \left(\frac{Ea}{RT_C} \right) \quad (I-19)$$

où les termes entre crochets représentent respectivement la concentration molaire en combustible, oxygène, diluant et T_C la température dans les conditions du choc. La valeur Ea représente l'énergie d'activation du mélange gazeux considéré. Les coefficients α , β , γ et la constante A sont des valeurs propres à chaque mélange, la somme $\alpha+\beta+\gamma$ représente l'inverse de l'ordre global de la réaction.

En exprimant les concentrations molaires par $\frac{X_i P_C}{RT_C}$ (où X_i est la fraction molaire de l'espèce i) on obtient pour L_i :

$$L_i(P_0, T_0) = w_C \tau = A D \frac{\rho_0}{\rho_C} \left(\frac{P_C}{RT_C} \right)^{\alpha+\beta+\gamma} X_C^\alpha X_{Ox}^\beta X_{DI}^\gamma \exp\left(\frac{Ea}{RT_C} \right) \quad (I-20)$$

Dans le cas d'une onde de détonation idéale $D=D_{CJ}$, l'indice C correspondant au choc est alors remplacé par l'indice ZND dans les expressions ci-dessus.

Cette formulation a l'avantage d'être simple à utiliser et permet d'obtenir, en général, des résultats satisfaisants. Cependant, les conditions initiales de pression, température et concentration des espèces chimiques peuvent modifier les valeurs des coefficients existant dans ces relations globales.

I-1-6. Détermination de la longueur d'induction L_i à partir de modèles de cinétique chimique détaillée

Comme l'ont souligné Westbrook (1982) et Westbrook et Urtiew (1982), la plupart des expériences en tube à choc sont réalisées avec un fort taux de dilution par un inerte tel que l'argon, l'hélium ou l'azote. Le taux de dilution est souvent supérieur à 90% du volume total du mélange. Par conséquent, les concentrations en combustible et en oxygène sont très faibles et souvent éloignées des conditions d'étude de la détonation. Il est donc difficile de savoir, a

priori, lequel des modèles est le mieux adapté aux conditions de détonation d'un mélange gazeux.

Un modèle de cinétique chimique détaillée a pour vocation d'être général et il prend en considération l'ensemble des réactions élémentaires pouvant se produire lors de l'oxydation d'un hydrocarbure considéré. Il peut être adapté (schéma cinétique réduit) aux conditions spécifiques d'études (flammes, détonations). Il permet, de surcroît, d'établir des lois de cinétique chimique globale comme celles utilisées précédemment dans un domaine de pression et de température.

En utilisant le modèle ZND et un schéma de cinétique chimique détaillée, on calcule les conditions derrière le choc précurseur (cf. paragraphe I-1-3-2) et on obtient un profil de température du type de celui représenté sur la figure I-5.

Les mécanismes d'oxydation de l'hydrogène, du méthane et de l'éthane que nous avons utilisés dans cette étude sont les suivants :

- le schéma de cinétique chimique de Baulch et al. (1994) : les données publiées ont été directement utilisées. On note cependant que dans nombre de réactions consommant les mêmes réactifs et produisant une liste de produits différents, la constante de vitesse de réaction est donnée de façon globale pour toute la liste. Dans ces cas, la constante globale de vitesse a été répartie uniformément pour chaque élément de la liste. Dans les cas où les taux de réaction unidirectionnels ne sont pas spécifiés séparément, la réaction est supposée bidirectionnelle ;

- le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995) (communément nommé GRI-Mech 2.11) : c'est l'avant-dernière version du mécanisme créé, validé et maintenu par le Gas Research Institute (GRI) pour modéliser l'oxydation des hydrocarbures légers type gaz naturel ;

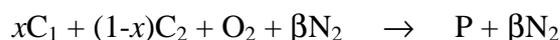
- le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1999) (GRI-Mech 3.0) : c'est la dernière version du mécanisme créé, validé et maintenu par le GRI. Les deux mécanismes du GRI peuvent être obtenus directement à l'adresse électronique http://www.me.berkeley.edu/gri_mech ;

- le schéma de cinétique chimique de Miller et Bowman (1989) : deux mécanismes d'oxydation des hydrocarbures et de l'ammoniaque ont été publiés. Nous avons seulement utilisé les données relatives à l'oxydation des hydrocarbures ;

- le schéma de cinétique chimique de Westbrook (1982) : ce mécanisme a été élaboré pour l'oxydation du méthane, du méthanol et de l'éthylène. Il a aussi été utilisé pour l'oxydation de l'éthane dans des tubes à choc. Les taux de réaction unidirectionnels sont spécifiés séparément pour chaque réaction. Nous avons directement utilisé le mécanisme publié.

I-1-7. Détermination d'une loi de cinétique chimique globale à partir du calcul de L_i réalisé avec des schémas de cinétique chimique détaillée

Rappelons que notre étude englobe des mélanges constitués de deux combustibles C1 et C2, d'un oxydant (O₂) l'oxygène, et d'un diluant (N₂) dont la réaction globale s'écrit :



où P représente les produits résultant de la combustion.

Afin de comprendre l'évolution des longueurs d'induction L_i en fonction des différents paramètres de notre étude (P_0 , T_0 et β), par analogie avec les lois empiriques globales de type Arrhénius qui ont été établies pour différents mélanges réactifs gazeux constitués d'un combustible, d'un oxydant et d'un diluant, nous avons essayé de représenter, pour chaque schéma de cinétique chimique et pour un x donné, l'ensemble des longueurs d'induction L_i calculées pour les différentes valeurs de P_0 , T_0 et β par une loi globale de la forme suivante :

$$L_i = A(x) \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha(x)} \exp\left(\frac{Ea(x)/R}{T_{ZND}}\right) \quad (I-21)$$

avec $[O_2] = X_{O_2} \frac{P_{ZND}}{R T_{ZND}}$, où X_{O_2} est la fraction molaire de O_2 dans le mélange initial,

$\frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} = w_{ZND}$, ρ_{ZND} , P_{ZND} et T_{ZND} sont la vitesse particulaire, la masse volumique, la pression et la température immédiatement derrière le pic ZND.

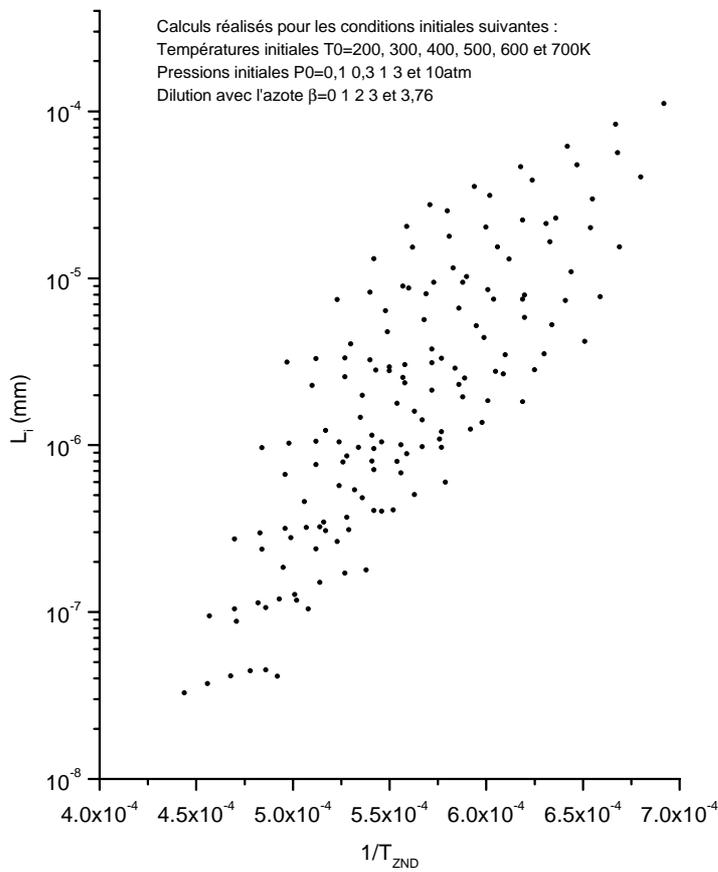
Dans cette loi, nous avons ajusté les paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour chaque valeur de x .

Cette loi ne fait pas apparaître les termes de concentration des combustibles C_1 et C_2 et du diluant N_2 . Nous avons vérifié, d'une part, que le terme de concentration du diluant n'intervient pas dans cette loi. D'autre part, la proportion relative des deux combustibles étant fixée (pour une valeur de x donnée) et restant fixe par rapport à l'oxydant (mélanges stœchiométriques) le terme de concentration des combustibles n'apparaît pas explicitement. Il est évident qu'une étude paramétrique en richesse aurait nécessité la prise en compte de ces différents termes de concentration.

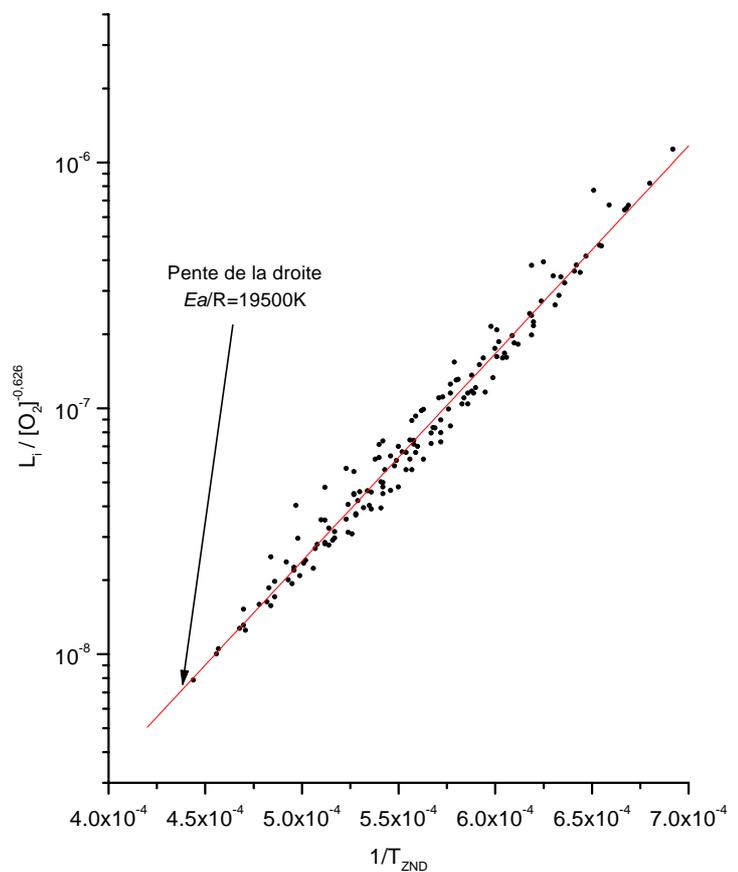
Typiquement, pour un mélange donné, par exemple un mélange $0,5C_2H_6 + 0,5CH_4 + 2,75(O_2 + \beta N_2)$ avec $x=0,5$, nous obtenons, pour un schéma de cinétique chimique donné, une répartition des longueurs d'inductions comme le montre la figure I-6 (a).

Calcul des longueurs d'induction L_i du mélange
 $0,5C_2H_6+0,5CH_4+2,75(O_2+\beta N_2)$ ($x=0,5$)

Représentation du terme $L_i / [O_2]^{-0,626}$
 pour le mélange $0,5C_2H_6+0,5CH_4+2,75(O_2+\beta N_2)$ ($x=0,5$)



(a)



(b)

Figure I-6 : Exemple de représentation de l'ensemble des valeurs de longueur d'induction L_i calculées avec le schéma de cinétique chimique de Westbrook pour le mélange $x C_2H_6 + (1-x)CH_4 + (2+0,5x)(O_2 + \beta N_2)$ avec $x=0,5$ par une loi globale représentant l'ensemble des résultats.

(a) L_i calculées pour les conditions initiales $200 \leq T_0 \leq 700K$, $0,1 \leq P_0 \leq 10atm$ et $0 \leq \beta \leq 3,76$.

(b) Représentation de l'ensemble des valeurs de L_i par une loi globale.

Après ajustement des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ (cf. figure I-6 (b) ; $A=1,43 \cdot 10^{-12}$; $\alpha = -0,626$; $Ea/R=19500K$) nous pouvons représenter l'ensemble des calculs de longueur

d'induction par une loi unique : $L_i = 1,43 \cdot 10^{-12} \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-0,626} \exp\left(\frac{19500}{T_{ZND}}\right)$, c'est à dire

la droite sur la figure I-6 (b).

Dans la loi globale d'évolution de L_i , Ea est définie comme une énergie d'activation globale « équivalente » pour les mélanges binaires qui se comportent alors comme des combustibles simples.

I-2. Structure réelle de l'onde de détonation

I-2-1. Structure cellulaire

Dans la réalité, la transformation des gaz frais en gaz brûlés dans le processus de détonation est un phénomène complexe. Les observations expérimentales révèlent une structure réelle du front de la détonation tridimensionnelle et instationnaire constituée de motifs périodiques dont l'élément est la cellule (Denisov et Troshin (1962)).

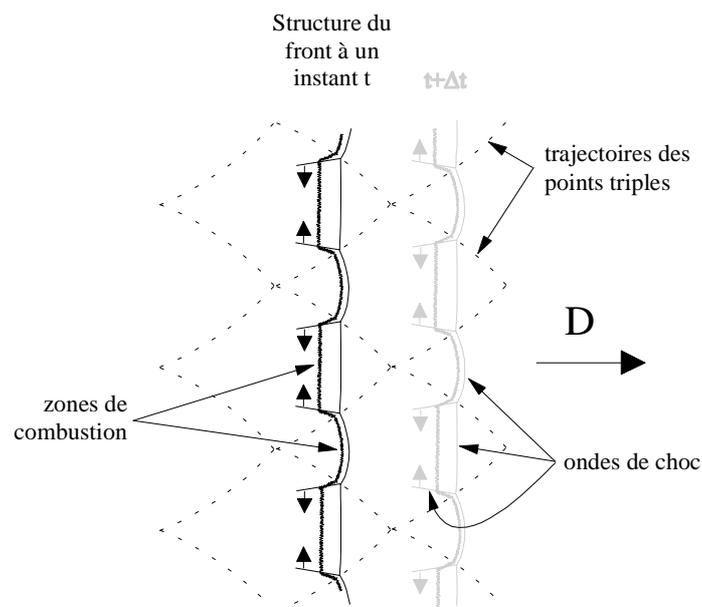


Figure I-7 : Structure tridimensionnelle de l'onde de détonation.

La structure cellulaire du front de détonation résulte de l'interaction entre les ondes de choc à propagations longitudinales et les ondes de choc à propagations transversales avec formation de points triples et réflexion de Mach (cf. figure I-7). Ces ondes sont toutes suivies de zones de combustion.

L'ensemble des chocs de tête se déplace en moyenne dans le sens longitudinal avec une célérité moyenne proche de la valeur D_{CJ} , bien que sur l'axe longitudinal d'une cellule élémentaire, la célérité du choc puisse varier de $1,6/1,8D_{CJ}$ à $0,8/0,6 D_{CJ}$ (Takaï et al. (1974), Dormal et al. (1983)) (cf. figure I-8).

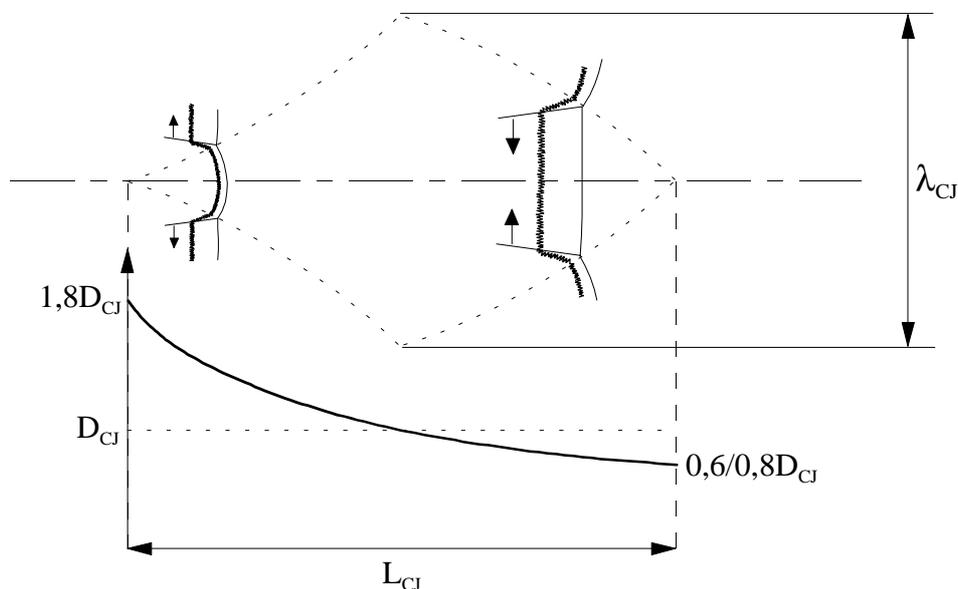


Figure I-8 : Variation de la célérité de l'onde de détonation sur l'axe longitudinal de la cellule élémentaire.

I-2-2. Caractéristiques de l'onde réelle de détonation

Les grandeurs mesurables et caractéristiques de la détonation réelle sont les dimensions transversale λ_{CJ} et longitudinale L_{CJ} de la cellule élémentaire (cf. figure I-8). La régularité de ces dernières dépend de la nature du système chimique supportant la détonation, de la pression initiale P_0 et de la température initiale T_0 .

Les valeurs généralement observées de λ_{CJ} vont d'une fraction de millimètre jusqu'au mètre. Néanmoins, quel que soit le mélange considéré, le rapport de la longueur à la largeur de la cellule λ_{CJ}/L_{CJ} reste constant et égal à 0,6 environ.

Les valeurs de L et λ dépendent en général de la nature du combustible et de l'oxydant, de la richesse, des pression et température initiales, de la dilution et de la nature du diluant et du degré de force de la détonation (D/D_{CJ}).

I-2-3. Méthodes de mesure de la taille de cellule

La technique généralement utilisée pour mettre en évidence la structure cellulaire d'un front de détonation est la méthode des traces sur suie. Elle consiste à mettre une surface rigide lisse couverte de noir de carbone, soit parallèlement, soit perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde de détonation. La collision des chocs constituant la structure de l'onde de détonation avec la surface arrache les particules de suie et laisse des traces (cf. figure I-9).

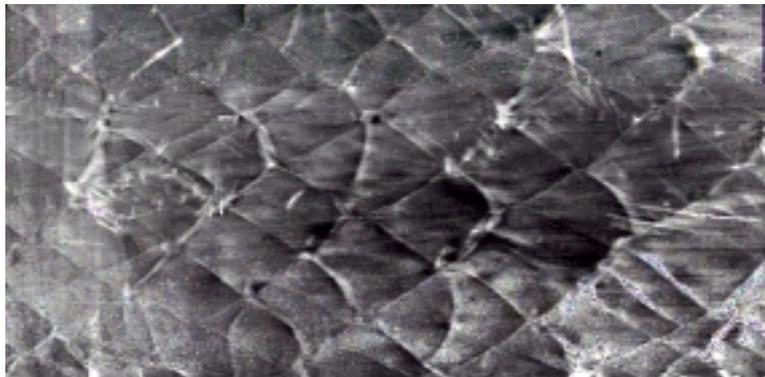


Figure I-9 : Enregistrement de cellules de détonation sur une plaque enduite de noir de carbone.

La taille λ_{CJ} est déduite de ces traces, perpendiculairement au sens de propagation de la détonation.

Dans les paragraphes suivants, nous allons voir comment la taille des cellules élémentaires de détonation d'un mélange réactif détonant est liée à la notion de détonabilité de ce mélange.

I-3. Corrélation taille de cellule λ_{CJ} - longueur d'induction L_i :

$$\lambda_{CJ} = k L_i$$

Ce sont Schelkhin et Troshin (1963) qui proposèrent pour la première fois une relation de proportionnalité entre λ_{CJ} , d'une part, et l'épaisseur de la zone de réaction chimique, d'autre part. Strehlow et Engel (1969) ont montré que la longueur caractéristique de la zone de réaction est la longueur incluant l'induction L_i et la recombinaison L_r , $\lambda_{CJ} \propto (L_i + L_r)$. Cependant, lorsque la zone d'induction devient très grande devant la zone de recombinaison, la longueur d'induction reste la seule longueur caractéristique de la chimie et la taille de la cellule devient effectivement directement proportionnelle à L_i . Les coefficients de proportionnalité proposés par ces auteurs varient en fonction de la dilution mais restent pratiquement indépendants de la pression initiale.

La démarche classique adoptée jusqu'ici pour rechercher la corrélation entre la taille de la cellule λ et la longueur d'induction L_i consiste à calculer L_i à partir d'un calcul monodimensionnel plan, d'une part (cf. paragraphe I-1-3), et à mesurer λ pour les mélanges réactifs, d'autre part. Les évolutions de L_i et de λ_{CJ} sont ensuite comparées.

Dans l'état actuel des connaissances, il reste encore impossible de prédire la taille de la cellule à partir du seul calcul de la longueur de la zone de réaction. Le coefficient k dépend de la nature du combustible, du diluant, de la richesse et des conditions initiales P_0 , T_0 (Strehlow et Engel (1969), Westbrook et Urtiew (1982), Plaster et al. (1989)).

On note cependant que λ_{CJ} est généralement corrélée à L_i par une constante k lorsqu'on fait varier certains facteurs physiques du mélange (pression et température initiales, dilution) par la relation :

$$\lambda_{CJ} = k L_i \tag{I-22}$$

I-4. Notion de détonabilité

La sensibilité à la détonation ou détonabilité d'un mélange réactif gazeux peut être jugée sur son aptitude à résister à l'expansion derrière l'onde de tête, en particulier en propagation sphérique divergente de l'onde, en l'absence de paroi de confinement.

De nombreux auteurs ont étudié des situations représentatives de cette aptitude :

- 1°) l'amorçage direct de la détonation sphérique divergente par une source ponctuelle d'énergie ;
- 2°) la transmission critique en espace libre de la détonation plane (CJ) ou forte, débouchant d'un tube rigide de diamètre d ;
- 3°) la propagation critique d'une détonation plane (CJ) débouchant d'un tube rigide dans un tube à parois pouvant subir une expansion latérale sous l'effet de la pression des produits de détonation.

I-4-1. Conditions d'existence critique de la détonation autonome à front courbe

En ce qui concerne l'amorçage direct de la détonation sphérique divergente par une source ponctuelle d'énergie, Taylor et Sedov ont montré indépendamment, dans les années 1940, la forme de l'atténuation du choc sphérique engendré par le dépôt ponctuel et instantané d'une énergie au sein d'un gaz inerte. Tant que le choc reste suffisamment fort, la loi de décroissance de vitesse du choc D en fonction du rayon R est obtenue, pour une énergie déposée E_0 , par une analyse dimensionnelle :

$$E_0 \cong \rho_0 D^2 R^3 \quad (\text{I-23})$$

Dans un mélange réactif gazeux, le critère d'initiation de la détonation par le dépôt d'une source ponctuelle de grande énergie a été proposé pour la première fois par Zeldovich et

al. en 1956 : le rayon de courbure de l'onde de choc engendré lorsque le saut de pression P_C au travers du choc est voisin de P_{CJ} , est de l'ordre de l'épaisseur de la détonation CJ, c'est à dire environ L_i . L'énergie critique d'amorçage de la détonation sphérique E_c est alors donnée par la relation :

$$E_c \cong P_C L_i^3 \quad (\text{I-24})$$

Cependant, dès que les données de cinétique chimique furent suffisamment précises, l'analyse des résultats expérimentaux a montré que ce critère sous-estimait l'ordre de grandeur de l'énergie critique d'un facteur important (10^7 à 10^9) (Edwards, Hooper et Morgan (1976), Vasiliev et Grigoriev (1980), Bull (1979 et 1982), Lee (1984), Benedick et al. (1986), ...). Il a été montré, en particulier, que la détonation CJ se forme à une distance beaucoup plus grande que L_i (Desbordes (1986)), de 300 à 700 fois plus grande. En fait, les conditions critiques de l'initiation de la détonation correspondent à un rayon de courbure critique R_C et à un saut de pression P_C minimal de l'ordre de grandeur de P_{ZND} ou P_{CJ} tel que :

$$R_C \cong 20 \lambda_{CJ} \quad (\text{I-25})$$

$$P_C \sim P_{CJ} \quad (\text{I-26})$$

L'énergie critique de la source idéale variant comme le cube du rayon, ces résultats confirment ceux obtenus expérimentalement sur cette énergie d'amorçage direct de la détonation, cette dernière étant donnée par l'expression :

$$E_C \sim A \rho_0 D_{CJ}^2 \lambda_{CJ}^3 \quad (\text{I-27})$$

Zeldovich et al. (1956) ont également établi expérimentalement les conditions critiques de transmission dans l'espace libre de la détonation se propageant dans un tube de diamètre d et ont ainsi défini pour la première fois le diamètre critique d_C tel que :

$$d_C = 15 \Delta \quad (\text{I-28})$$

où Δ représentait, à l'époque, l'épaisseur de la transformation chimique.

Dans le cas de la diffraction de l'onde de détonation plane CJ (phénomène autosemblable rapporté au rayon du tube), Mitrofanov et Soloukhin (1965) ont établi la relation générale :

$$d_c = 13\lambda_{CJ} \quad (I-29)$$

Elle est similaire à la relation précédente obtenue par Zeldovich et al. et permet d'avoir accès à l'énergie critique d'amorçage de la détonation (Matsui et Lee (1979), Edwards et al. (1979), Knystautas et al. (1982 et 1984), Lee (1984), Benedick et al. (1986)). La valeur du coefficient de proportionnalité égal à 13 est généralement obtenue pour la plupart des mélanges C_nH_m/O_2 ou Air et H_2/O_2 ou Air. Cette relation traduit également lors de la diffraction de la détonation CJ plane débouchant du tube dans l'espace libre, l'existence d'un rayon critique R_C de l'onde de choc diffractée (Desbordes (1990)) :

$$R_C \approx 1,6d_c = 20\lambda_{CJ} \quad (I-30)$$

Plus récemment, il a été montré que cette valeur dépend de la régularité de la structure cellulaire du front de détonation. Dans le cas d'une dilution progressive par un gaz monoatomique inerte (He, Ar, Kr, ...) rendant la structure progressivement régulière, d_c peut varier de 13 à 26 λ_{CJ} (Moen et al. (1986), Desbordes et al. (1989)). Desbordes et Vachon (1986) ont observé, dans le cas des détonations fortes ($D/D_{CJ} > 1,1/1,2$), des transmissions de détonation pour des diamètres d de tubes inférieurs à d_c ($d_c = 13\lambda_{CJ}$), mais vérifiant la relation $d = 13\lambda$, la valeur λ représentant ici la taille de la structure cellulaire du front de la détonation forte.

Enfin, concernant la propagation critique d'une détonation plane (CJ) débouchant d'un tube rigide dans un tube à paroi pouvant subir une expansion latérale, Murray et Lee (1986) ont clairement montré, pour plusieurs mélanges réactifs, que la détonation pouvait poursuivre sa propagation autonome et stationnaire tant que le rayon de courbure R de l'onde (rendu courbe par l'expansion latérale des produits de détonation) restait supérieur à un rayon critique R_C tel que :

$$R_C \sim 16 \lambda_{CJ} \quad (I-31)$$

Par ailleurs, He et Clavin (1994) ont montré de manière analytique que l'existence de la détonation autonome n'est possible que si son rayon de courbure est suffisamment grand devant la longueur d'induction chimique (calculée dans l'état ZND), i.e. : $R \geq R_C \sim 600-900L_i$.

Ces relations d'existence critique de la détonation ont été validées pour un certain nombre de compositions réactives. Cependant, les paramètres de corrélation entre R_C et λ_{CJ} ne sont pas universels comme il a pu être montré pour des mélanges fortement dilués par des inerts monoatomiques (Moen et al. (1984 et 1986), Desbordes et al. (1989 et 1995)).

I-4-2. Notion de détonabilité et taille de cellule

Les corrélations entre des conditions d'amorçage de la détonation stationnaire et autonome et la taille de cellule λ_{CJ} ont été résumées dans le paragraphe précédent. Elles montrent que taille λ_{CJ} de la structure cellulaire sert de base à l'établissement des critères d'existence critique de la détonation en espace libre, à savoir le diamètre critique d_C et l'énergie critique E_C .

Plus généralement, ces corrélations traduisent toutes la même réalité : l'onde autonome ne peut être obtenue que si sa courbure (rayon critique R_C) est suffisamment faible devant la longueur caractéristique de la chimie (L_i ou λ_{CJ}).

Tant que le rapport $\frac{R_C}{\lambda_{CJ}} = K_1$ reste une constante (cas de la plupart des mélanges exceptés ceux fortement dilués par un gaz monoatomique), la taille de la cellule λ_{CJ} peut servir d'échelle de sensibilité à la détonation.

De faibles valeurs de λ_{CJ} entraînent de faibles énergie critique ou diamètre critique, la détonation est alors « facile » à amorcer et le mélange est très détonant. A contrario, de fortes valeurs de λ_{CJ} entraînent de grandes énergie critique ou diamètre critique, la détonation est alors « difficile » à amorcer et le mélange est peu détonant.

Chapitre II

Dispositif expérimental

Chapitre II

Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, nous décrivons l'installation expérimentale que nous avons utilisée et qui avait été mise au point par Auffret (1998), ainsi que les modifications que nous y avons apportées pour étudier la détonation des mélanges gazeux $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ à température initiale élevée.

Dans son mémoire, Auffret avait décrit les différentes techniques utilisées jusqu'à maintenant pour chauffer un mélange réactif gazeux contenu dans un tube à détonation. On en compte essentiellement trois qui font appel soit à des résistances électriques, soit à un fluide chauffé, soit à une technique de passage de courant (TPC). Nous en présentons une synthèse sous la forme du tableau II-1 où sont indiquées les caractéristiques géométriques des tubes à détonation utilisés, les températures maximales atteintes ainsi que le temps de chauffage nécessaire.

Technique de chauffage	Caractéristiques du tube à détonation	Température maximale	Temps de chauffage
Stainnack, Pujol, Johnson (1966-1968) résistances chauffantes	Longueur 17,5m Diamètre intérieur 52mm	500 à 600K	20 à 30 min
Tieszen et al. (1986-1987) résistances chauffantes	Longueur 13,2m Diamètre intérieur 430mm	473K	Plusieurs heures
Cicarelli et al. (1994-1997) résistances chauffantes	Longueur 6,1m Diamètre intérieur 100mm	700K	3 heures
Cicarelli et al. (1994-1997) résistances chauffantes	Longueur 21,35m Diamètre intérieur 271mm	700K	4 heures
Presles et al. (1995) Bain d'huile chaude	Longueur 6m Diamètre intérieur 53mm	450K	1 heure
Auffret et al. (1998) TPC	Longueur 7,2m Diamètre intérieur 53mm	900 à 1000K	10 min (~100K/min)

Tableau II-1 : Comparaison des différentes techniques de chauffage.

La technique du TPC consiste à intégrer le tube à détonation dans un circuit électrique basse tension de forte puissance. Le tube est traversé par un courant continu de forte intensité et sa résistance électrique propre permet alors de dissiper l'énergie électrique qui le traverse par effet Joule.

Cette nouvelle technique de chauffage présente des avantages intéressants par rapport aux autres :

- la température est quasi uniforme tout le long du tube,
- la valeur de la température est facilement réglée et peut atteindre des niveaux très élevés (de l'ordre de 1000K),
- la montée en température peut être rapide, de l'ordre d'une centaine de Kelvin par minute.

L'alimentation électrique utilisée fournit un courant continu d'intensité maximale de 1700A sous une tension de 18,6V. Il faut noter que la résistance électrique du tube qui dépend à la fois de ses caractéristiques géométriques et de la qualité de l'acier utilisé ne doit pas être inférieure à une valeur limite de 11m Ω . Une résistance trop faible entraînerait une chute de la tension aux bornes de l'alimentation et pourrait endommager celle-ci.

De plus, pour des raisons de sécurité, le tube à détonation doit pouvoir résister à des contraintes liées aux effets de pression produits par la détonation du mélange réactif qu'il contient. Ces contraintes imposent une épaisseur de paroi minimale pour le tube.

Tous ces paramètres ont donc été pris en compte pour dimensionner le tube à détonation.

II-1. Le tube à détonation

II-1-1. Caractéristiques du tube

Compte tenu des contraintes électriques et mécaniques présentées dans le paragraphe précédent, nous avons utilisé un tube en acier inoxydable étiré sans soudure 304L (Z2-CN 18-10) de 7,2 m de longueur, 53 mm de diamètre intérieur et de 3 mm d'épaisseur de paroi. Le rapport de longueur sur diamètre supérieur à 100 permet l'établissement de l'onde de détonation stationnaire et autonome tant que la taille λ de sa structure cellulaire reste inférieure ou égale au diamètre du tube. Le diamètre intérieur du tube a été choisi de manière à être identique à celui d'autres tubes à détonation existant au laboratoire ce qui permet une comparaison directe des résultats obtenus au moyen de ces diverses installations.

Le tube est muni d'une bride soudée à chaque extrémité. Les arrivées de courant sont réalisées avec des plaques métalliques massives (nickel pur) soudées sur le tube à 15 cm de chaque extrémité, ce qui limite la partie du tube chauffé électriquement à une longueur de 6,9 mètres. Pour compenser le transfert de chaleur qui s'effectue naturellement en direction des brides (dont la température est proche de la température ambiante), chaque extrémité du tube (comprise entre la bride et l'arrivée de courant) a été entourée d'une résistance chauffante d'une puissance de 500W.

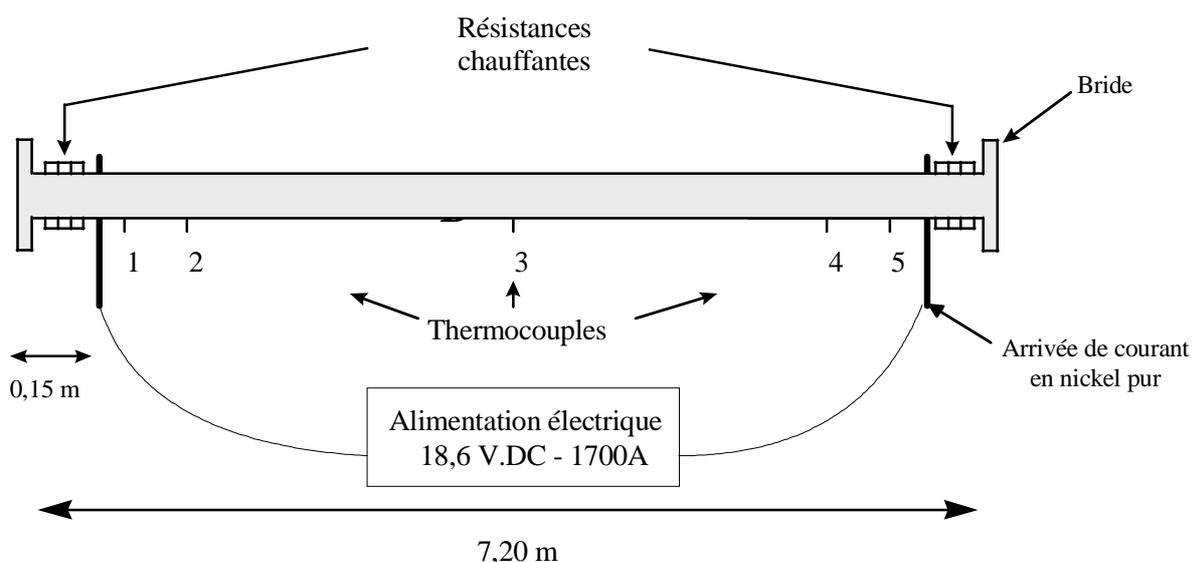


Figure II-1 : Schéma du tube à détonation.

Aucun usinage n'a été réalisé le long du tube de façon à maintenir une température la plus uniforme possible. Une grille de protection placée autour du tube à détonation, à une distance de 20 centimètres, permet d'éviter tout contact avec le tube lorsqu'il est chaud.

II-1-2. Chauffage du tube à détonation et régulation de sa température

L'installation de puissance permet l'utilisation de différents régimes de montée en température (pleine puissance, palier, rampe, ...). Les différents régimes peuvent être programmés à l'aide d'un automate.

Les cinq thermocouples de type *K* positionnés le long du tube à détonation (figure II-1) servent à contrôler et à réguler sa température. Ils sont placés sur la paroi extérieure du tube. L'un est situé au milieu du tube (n°3 sur la figure), les quatre autres sont répartis de manière symétrique à 25 cm et 35 cm des extrémités du tube.

Le thermocouple central n°3 est connecté à un régulateur Série (Eurotherm 902) qui pilote l'ensemble de l'installation électrique de puissance servant au chauffage du tube. Ce régulateur peut être programmé pour imposer diverses conditions de montée en température. Afin d'obtenir une montée en température la plus rapide possible, l'installation est programmée pour débiter le maximum de puissance jusqu'à une température de 50K inférieure à celle choisie. Un gradient de puissance est alors imposé par le régulateur à l'installation électrique afin d'atteindre le plus rapidement possible la température d'étude avec un "over-shoot" maximum d'un degré.

Les thermocouples des extrémités (n°1 et n°5) sont connectés à deux autres régulateurs (West modèle 6100) ayant à peu près les mêmes propriétés que l'Eurotherm 902. Ils contrôlent les deux résistances chauffantes indépendantes placées à chaque extrémité du tube (cf. figure II-1). Ces éléments de chauffage n'engendrent pas localement des températures plus élevées (points chauds) que la température d'étude choisie.

Les thermocouples n°2 et n°4 sont reliés à deux enregistreurs Vulcanic 30640. Leur indication est utilisée comme consigne de sécurité en provoquant un arrêt d'urgence du chauffage de l'installation s'ils détectent un dépassement de la température limite programmée.

Au cours d'essais préliminaires, Auffret a montré que lors du chauffage, les températures des parois interne et externe sont identiques sur une même section et que pour une température de consigne de 500K au milieu du tube, l'écart maximal de température est de 5 K entre le thermocouple central et ceux des extrémités et de 10 K pour une température de consigne de 700K.

Par ailleurs, l'installation de chauffage crée un champ électromagnétique important lors de son fonctionnement, il est donc indispensable de l'arrêter avant chaque tir pour éviter de perturber les appareils de mesure. La consigne de température est donc augmentée d'un degré par rapport à celle souhaitée. Une fois la température atteinte, le tir est effectué après un délai systématique de 30 secondes après l'arrêt du chauffage. Pendant ce temps, la diminution de température est d'environ un degré.

II-1-3. Le dispositif d'amorçage de la détonation dans les mélanges à étudier

II-1-3-1 Amorçage par la technique du tube à choc

Pour initier la détonation dans les mélanges à étudier, nous avons utilisé la technique classique du tube à choc. Un tube en acier inoxydable 310 (Z2-CN 25 20) de 50 cm de longueur et 53 mm de diamètre intérieur, appelé préchambre, est raccordé au tube à détonation dans son prolongement au moyen de brides (cf. figure II-2). Au sein de cette préchambre est injecté un mélange explosif gazeux très sensible à la détonation. Dans notre étude, nous avons utilisé un mélange C_2H_4/O_2 stœchiométrique. L'onde de détonation de ce mélange induit un choc dans le mélange d'étude contenu dans le tube à détonation et y provoque une transition choc-détonation.

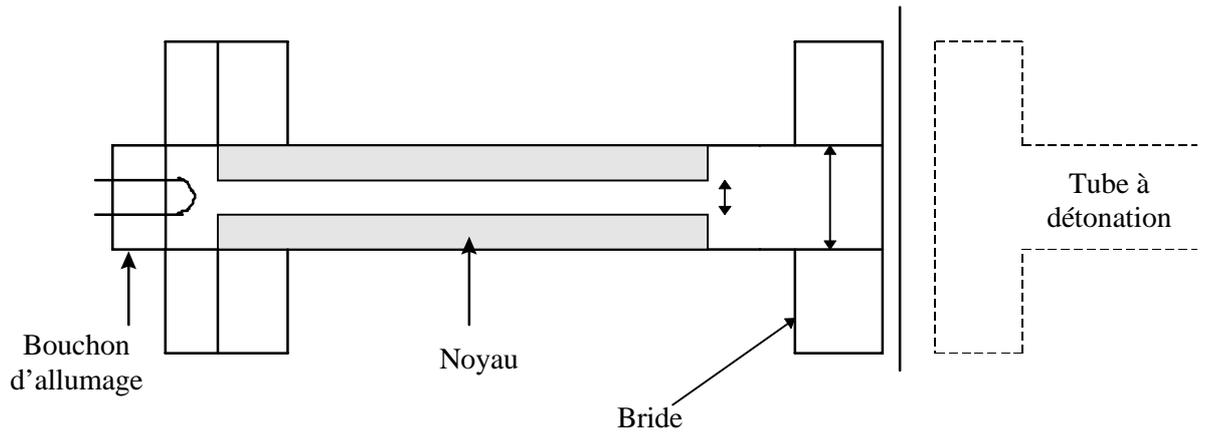


Figure II-2 : Schéma de la préchambre d'allumage.

La longueur utile de la préchambre, qui mesure au maximum 50 cm, peut être modulée pour modifier le temps de maintien de l'onde de choc induite dans les mélanges d'étude en fonction de leur sensibilité. En jouant sur le volume de la préchambre (à l'aide d'un système de noyaux de différentes longueurs) on peut, tout en conservant l'intensité du choc transmis, en modifier l'amortissement.

La préchambre et le tube à détonation sont séparés par une membrane en Mylar maintenue entre deux joints toriques qui assurent l'étanchéité du système. L'épaisseur de la membrane est comprise entre 23 μm et 75 μm en fonction de la différence de pression existant entre les mélanges gazeux situés de part et d'autre du tube.

II-1-3-2 Initiation de la détonation dans le mélange contenu dans la préchambre à l'aide d'un fil explosé

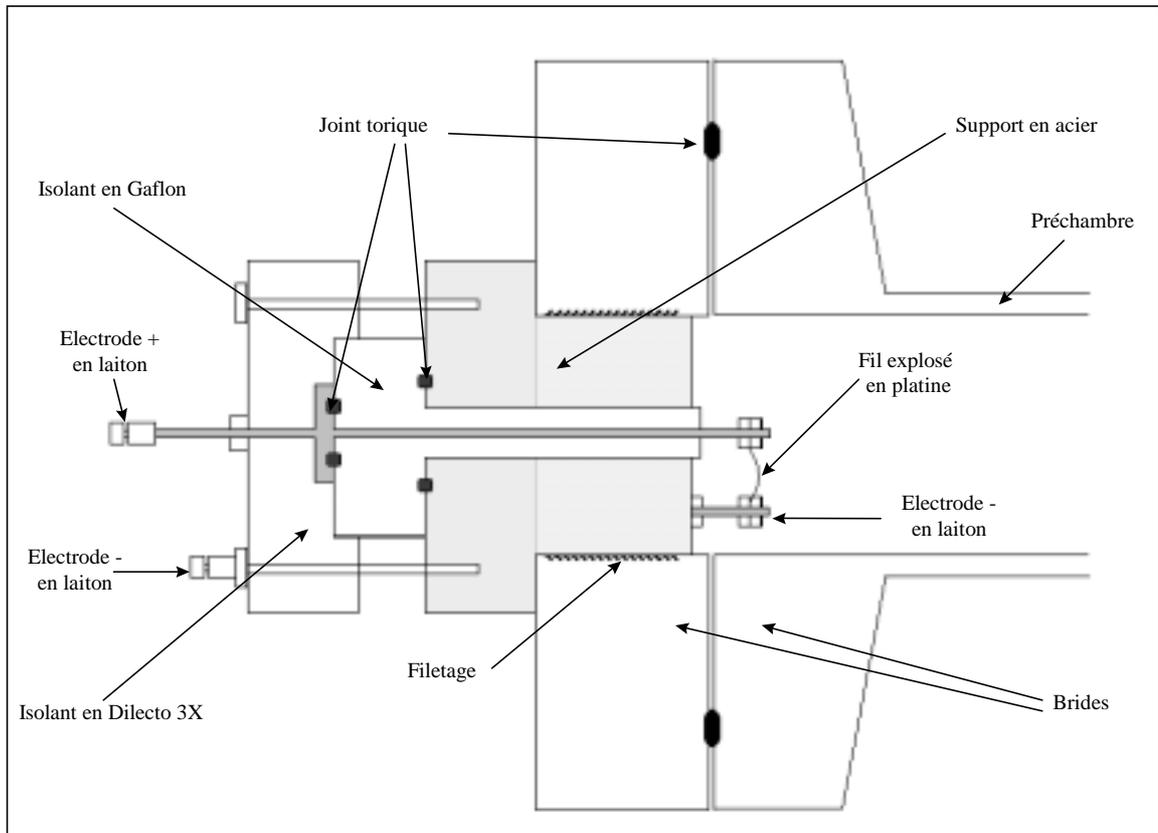


Figure II-3 : Schéma du bouchon d'allumage.

L'amorçage de la détonation du mélange gazeux contenu dans la préchambre est réalisé par la technique du fil explosé.

Un fil de platine pur d'un diamètre de 0,1 mm est maintenu entre deux électrodes situées à l'intérieur d'un bouchon d'allumage (cf. figure II-3). L'électrode centrale est isolée électriquement, la seconde étant reliée à la masse de l'installation. Le bouchon d'allumage est vissé dans la bride de la préchambre. Des joints toriques placés entre le corps en acier du système d'allumage, l'isolant et l'électrode centrale assurent l'étanchéité du bouchon.

Les deux électrodes sont reliées à une batterie de capacité ($C=3 \times 2,2 \mu\text{F}$) chargée sous 4 kV (Desbordes (1973)). La décharge électrique se produit par la commande d'un éclateur

déclenché haute tension. L'énergie électrique nominale ($1/2CV^2$) est de 52,8 Joules ce qui permet d'amorcer directement la détonation dans le mélange gazeux utilisé.

II-2. Préparation et stockage des mélanges

Les mélanges étudiés sont préparés à température ambiante par la méthode des pressions partielles et stockés dans des bouteilles en acier d'une capacité de 50 litres (type B50 de la société Galex). Ces bouteilles reposent horizontalement sur un ensemble de roulement à billes. Elles peuvent tourner sur elles-mêmes par rapport à leur axe longitudinal, ce qui permet d'homogénéiser rapidement les mélanges explosifs gazeux qu'elles contiennent. Pour des raisons de sécurité, la pression maximale des mélanges explosifs ainsi préparés est limitée à 4bar. La pureté des gaz utilisés est supérieure à 99,4% (cf. tableau II-2).

Gaz	Qualité (Air Liquide)	Pureté
C ₂ H ₄	N25	Δ 99,5%
C ₂ H ₆	N24	Δ 99,4%
CH ₄	N35	Δ 99,95%
H ₂	I ou C	Δ 99,995%
O ₂	C	Δ 99,5%
N ₂	I, U ou C	Δ 99,995%

Tableau II-2 : Pureté et référence des gaz utilisés.

II-3. Conditions opératoires

Le tube à détonation et la préchambre sont mis sous vide (pression résiduelle $\sim 10^{-4}$ bar) avant l'injection des mélanges gazeux à l'aide d'une pompe à vide Leybold-Heraeus D-30A (volume de pompage de 30 m³/h). Les pressions sont mesurées avec un manomètre capacitif

(Baraton MKS 220CA). Son domaine d'application est compris entre 10^{-3} et 10bar avec une précision de mesure de 0,15% de la lecture.

Pour les tirs à température T_0 initiale élevée et pour des raisons de sécurité, les mélanges à étudier sont injectés dans le tube à détonation à la température ambiante T_{inj} . Sachant que le tube se dilate lorsque sa température augmente, nous avons, pour une pression initiale donnée à la température ambiante P_{inj} , déterminé la pression finale P_0 en fonction de la température par une étude préalable au moyen d'un gaz inerte (N_2 ; O_2). Pour des conditions initiales données, l'évolution de la pression du gaz à l'intérieur du tube à détonation lors de la montée en température est représentée sur la figure II-4.

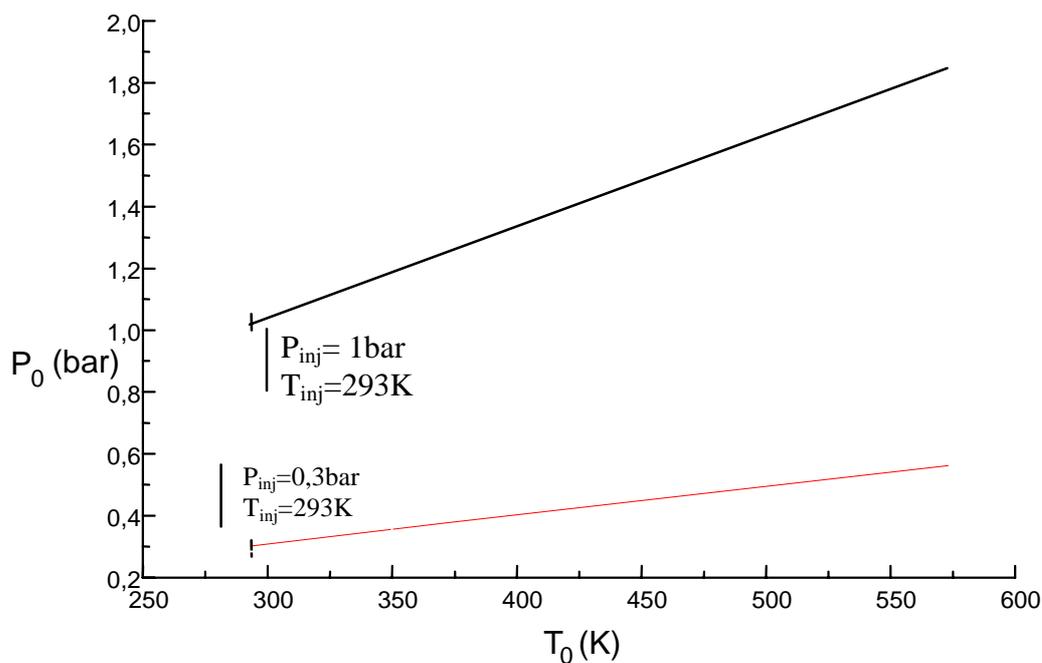


Figure II-4 : Evolution de la pression dans le tube à détonation en fonction de la température pour deux pressions initiales P_{inj} de 0,3bar et 1bar à la température $T_{inj}=293\text{K}$.

On note alors que les courbes obtenues sont linéaires mais que le coefficient directeur de ces droites varie en fonction de la pression initiale injectée à température ambiante. Nous

avons donc déterminé une relation qui, prenant en compte les conditions initiales d'injection P_i et T_i , permet de déterminer, pour une température d'étude donnée T_0 , la pression P_0 correspondante (P_0 et T_0 étant les conditions initiales de l'étude) :

$$P_o = A N_i (T_0 - T_i) + P_i$$

où $A = 4,79 \cdot 10^2$ Pa/mol/K est une constante déterminée expérimentalement, et N_i le nombre de moles du mélange gazeux dans le tube à détonation de volume $V_i = 15,519 \cdot 10^{-3}$ m³.

Cette relation a été validée à 0,1% près avec le mélange $C_2H_4 + 3O_2 + 4Ar$ dont on a mesuré la pression en fonction de la température.

II-4. Problème de catalyse des mélanges à base d'hydrogène dans le tube à détonation à températures élevées

Auffret a montré que la composition des mélanges peut évoluer avec la température sous l'action catalytique d'atomes tels que le nickel et le chrome qui entrent dans la composition de l'acier inoxydable dont est constitué le tube à détonation.

Par l'analyse chromatographique de prélèvements de mélanges réactifs soumis à des températures croissantes, il a déterminé, pour la plupart des hydrocarbures classiques, une température initiale maximale d'étude. A cette température, la composition des mélanges n'a pratiquement pas varié.

Ainsi, les mélanges réactifs à base d'éthane et de méthane peuvent être étudiés respectivement à une température initiale de 500K et 600K.

En revanche, même pour une température de 450K, la composition des mélanges réactifs à base d'hydrogène évolue rapidement comme le montre la figure II-5 (Auffret 1998) sur laquelle est représentée l'évolution de la pression initiale de plusieurs mélanges en fonction du temps.

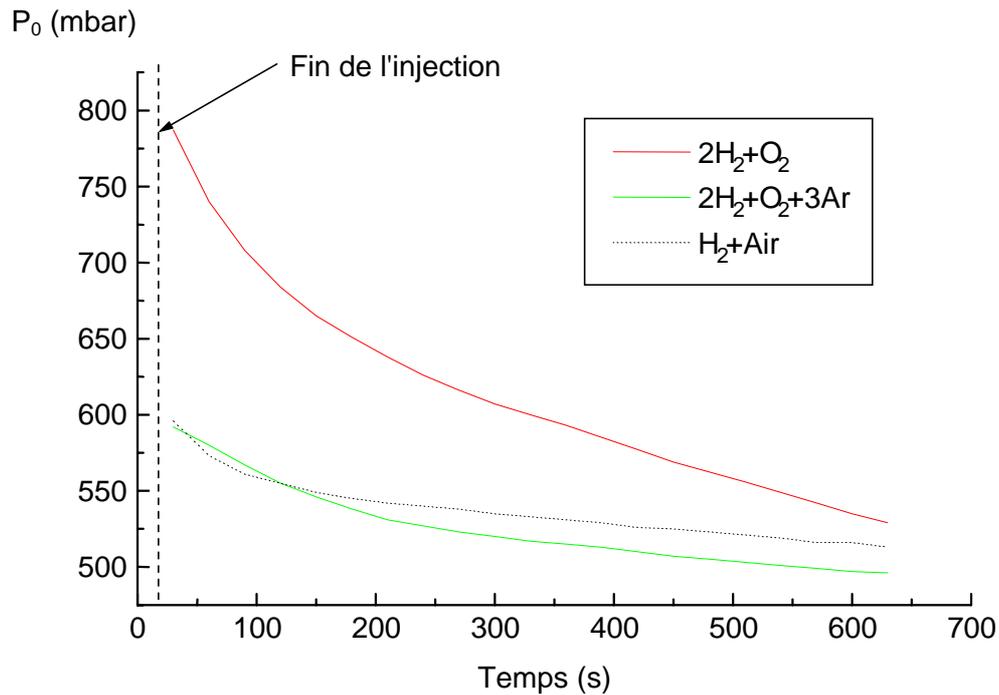


Figure II-5 : Evolution de la pression initiale des mélanges à base d'hydrogène pour une température initiale $T_0=450\text{K}$.

Pour éliminer ce problème, nous avons isolé les mélanges gazeux du tube à détonation en plaçant, à l'intérieur, un tube en aluminium AG3 de 40 mm de diamètre intérieur et de 5mm d'épaisseur de paroi. Afin de préserver le circuit de puissance du TPC qui ne tolère pas une résistance électrique inférieure à $11\text{m}\Omega$, ce tube a été isolé électriquement du tube à détonation par un revêtement de Téflon. Dans ces conditions, il s'avère que la pression initiale P_0 du mélange H_2+2O_2 soumis à 500K ne varie pas en fonction du temps sur une période de plus de 10 min (cf. figure II-6). Ce résultat montre l'efficacité de l'opération effectuée sur l'installation. Toutefois, le revêtement Téflon ne pouvant pas supporter une température supérieure 250°C , nous nous sommes limités à une température de 473K dans cette configuration.

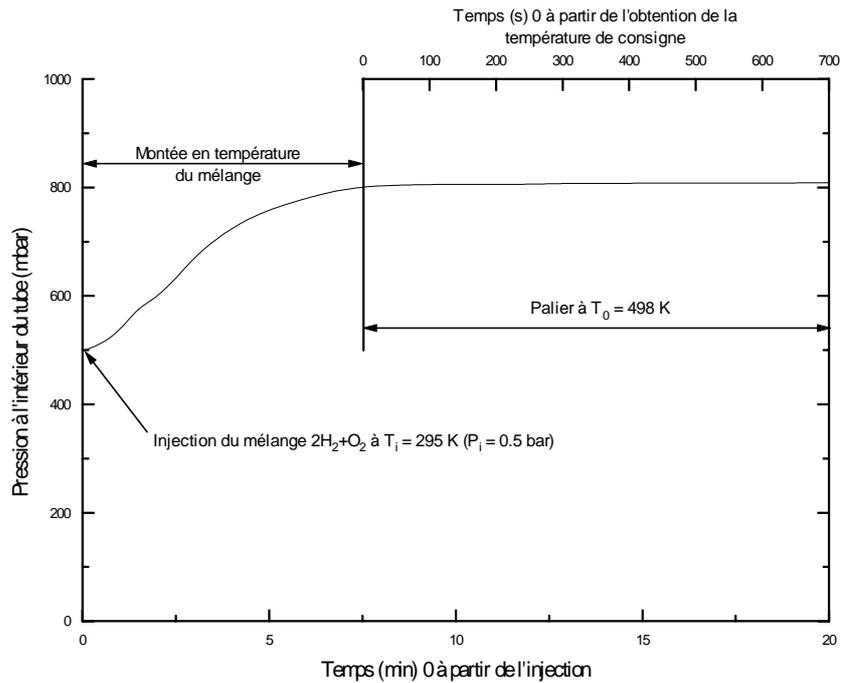


Figure II-6 : Evolution de la pression initiale du mélange $2\text{H}_2+\text{O}_2$ pour une température initiale $T_0=500\text{K}$ dans le montage modifié.

II-5. Mesure de la célérité du front de détonation

La mesure de la célérité de l'onde de détonation stationnaire repose en général sur le repérage du front en deux points espacés d'une distance connue, le long d'une génératrice du tube à détonation. Différentes techniques permettent d'effectuer ce repérage. Ce sont par exemple :

- les sondes d'ionisation dont le fonctionnement est basé sur la variation brutale de conductivité électrique inter-électrodes au passage du front de détonation ;
- les capteurs de pression qui répondent à la variation rapide de pression induite au passage de l'onde de détonation ;
- les cellules photoélectriques sensibles au rayonnement émis par le front de détonation.

Toutes ces techniques permettent d'effectuer des mesures moyennes de célérité. Leur mise en place nécessite d'usiner le tube à détonation et notamment de percer sa paroi pour mettre en contact ces différents types de jauge avec l'onde de détonation. Afin de maintenir une température uniforme le long du tube à détonation, nous avons choisi d'utiliser une technique non intrusive basée sur la réflexion sur le front de détonation d'ondes électromagnétiques dans la gamme des hyperfréquences et utilisant l'effet Doppler. Cette méthode consiste à analyser la variation de fréquence de battement (appelée fréquence Doppler) de l'onde électromagnétique réfléchi par le front de détonation en interaction avec une onde incidente. De plus, cette technique présente l'avantage, par rapport aux précédentes, de fournir une valeur locale de la célérité de détonation quel que soit son régime (détonations autonomes stationnaires, détonations instationnaires, détonations marginales, ...) (Edwards (1962-1974), Brossard et al. (1967), Bull et al. (1978) Lee et al. (1995)). Cette technique peut, de surcroît, être utilisée non seulement pour des détonations se propageant dans des tubes (circulaires ou rectangulaires) servant de guide d'onde (Pelhate (1966), ...), mais aussi dans des enceintes de grand volume servant à l'étude des détonations sphériques (Brossard (1970), Desbordes (1973)).

II-5-1. Dispositif hyperfréquence à effet Doppler

Nous avons utilisé une installation de mesure (cf. figure II-7) similaire à celle mise au point par Pelhate (1966), puis par Brossard (1967), avec une longueur d'onde de l'ordre de 3 cm (domaine des hyperfréquences en bandes X). Dans ces conditions, l'intensité du rayonnement réfléchi sur l'onde de détonation est suffisante pour être mesurable (à l'exception toutefois de quelques cas particuliers).

Le système hyperfréquence à effet Doppler étant placé dans l'axe du tube à détonation à une de ses extrémités, il est nécessaire de protéger ce dernier des effets de la détonation tout en laissant les ondes électromagnétiques pénétrer à l'intérieur du tube. C'est pourquoi un hublot en Nylon d'une épaisseur de 30 mm prévu pour résister aux effets de pression de la détonation et transparent aux fréquences utilisées a été installé au bout du tube à détonation et fixé sur la bride terminale.

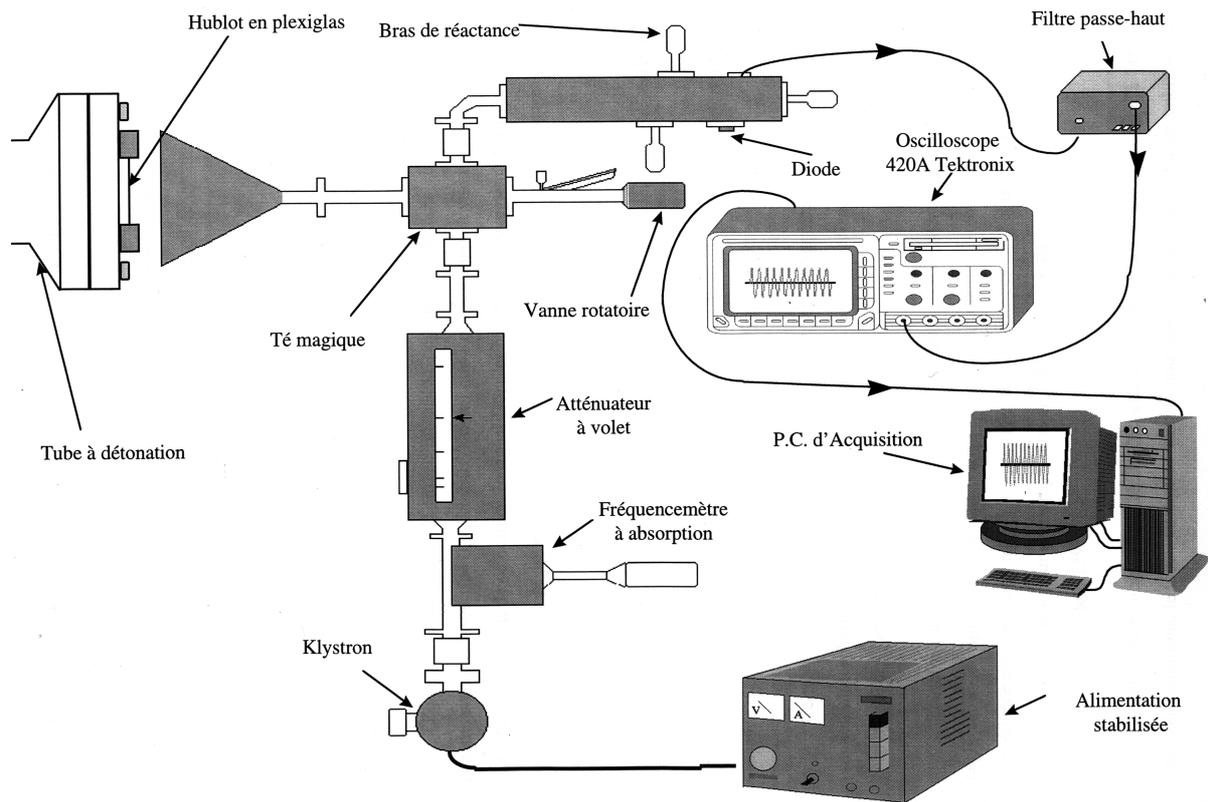


Figure II-7 : Schéma du dispositif hyperfréquence utilisé pour la mesure de la célérité de détonation.

II-5-2. Détermination de la longueur d'onde λ_g dans le tube à détonation

Pour déterminer la vitesse de déplacement du front de détonation qui joue le rôle de réflecteur sans épaisseur pour ce type d'onde (bande X), on utilise la relation existante entre la fréquence Doppler f et la célérité D de déplacement de la surface réfléchissante :

$$D = \frac{\lambda_g}{2} f \quad (\text{II-1})$$

dans laquelle λ_g (fonction du diamètre d du tube à détonation) est la longueur d'onde de l'émission hyperfréquence dans le tube à détonation.

Pour la détermination de la valeur λ_g dans notre installation, on utilise un piston pouvant se déplacer sur une distance L connue avec précision ($L = 0,9775 \pm 0,0005$ m) que l'on positionne à une extrémité du tube. Lors du déplacement de ce dernier, le signal Doppler

résultant est enregistré. Il suffit alors de compter le nombre de périodes n émises par le déplacement du piston sur la distance L pour obtenir λ_g :

$$\lambda_g = \frac{2L}{n} \quad (\text{II-2})$$

Cette expérience a été répétée dix fois, ce qui nous a permis de déterminer une valeur moyenne $n_{\text{moy}}=57,33 \pm 0,02$ pour $L=0,9775\text{m}$ et $\lambda_g=3,409 \pm 0,002$ cm. Cette valeur de λ_g a été obtenue dans le cas où le tube à détonation est rempli d'air à la pression atmosphérique, mais reste néanmoins valable avec les mélanges réactifs gazeux, la permittivité des gaz utilisés étant toujours proche de l'unité.

Toutefois, lorsqu'on chauffe le tube à détonation, ce dernier se dilate de façon non négligeable, ce qui provoque une variation de son diamètre. Nous avons donc effectué l'expérience avec le piston à températures initiales élevées (500 et 600K). Il apparaît que λ_g diminue légèrement pour une température de 600K ($\lambda_g=3,404 \pm 0,002$ cm), soit un écart relatif par rapport à la température ambiante de 0,15%.

Parallèlement, nous avons réalisé un calcul moyen de la dilatation du tube à 600K. Dans ces conditions, le tube s'allonge de 4,2 cm (pour une longueur à température ambiante de 7,2m) et son diamètre extérieur augmente de 0,31 mm (il est de 60,3 mm à température ambiante).

Enfin, dans le but de vérifier la valeur de λ_g déterminée à la température ambiante, nous avons comparé la valeur de la célérité de détonation mesurée, au moyen de l'appareillage à hyperfréquence, d'une part, et au moyen de capteurs de pression et de sondes à ionisation, d'autre part, dans le cas du mélange $\text{C}_2\text{H}_6+3,5\text{O}_2+4,5\text{Ar}$ (à $P_0=0,5\text{bar}$ et $T_0=293\text{K}$) contenu dans un tube à détonation identique. Une excellente concordance a été obtenue entre ces deux techniques puisque l'on a mesuré respectivement 1923 et 1927 m/s, ce qui confirme la valeur mesurée de λ_g soit $\lambda_g=3,402$ cm.

On note, enfin, que pour les études utilisant le tube en aluminium de diamètre intérieur de 40 mm, nous avons répété la mesure de λ_g dans les mêmes conditions. Dans ce cas, nous obtenons une longueur d'onde égale à $\lambda_g = 3,584 \pm 0,005$ cm.

II-6. Procédure d'exploitation d'un tir

II-6-1. Mesure de la célérité de l'onde de détonation

Lors de la propagation de la détonation dans le tube, le signal Doppler est recueilli sur un oscilloscope Tektronix 420A puis transmis sur ordinateur, via une carte d'acquisition GPIB. On obtient alors un interférogramme de 30000 points avec un pas de temps de $0,2\mu\text{s}$ soit un signal de 6ms qui couvre toute la durée de la propagation de l'onde de détonation (cf. figure II-8).

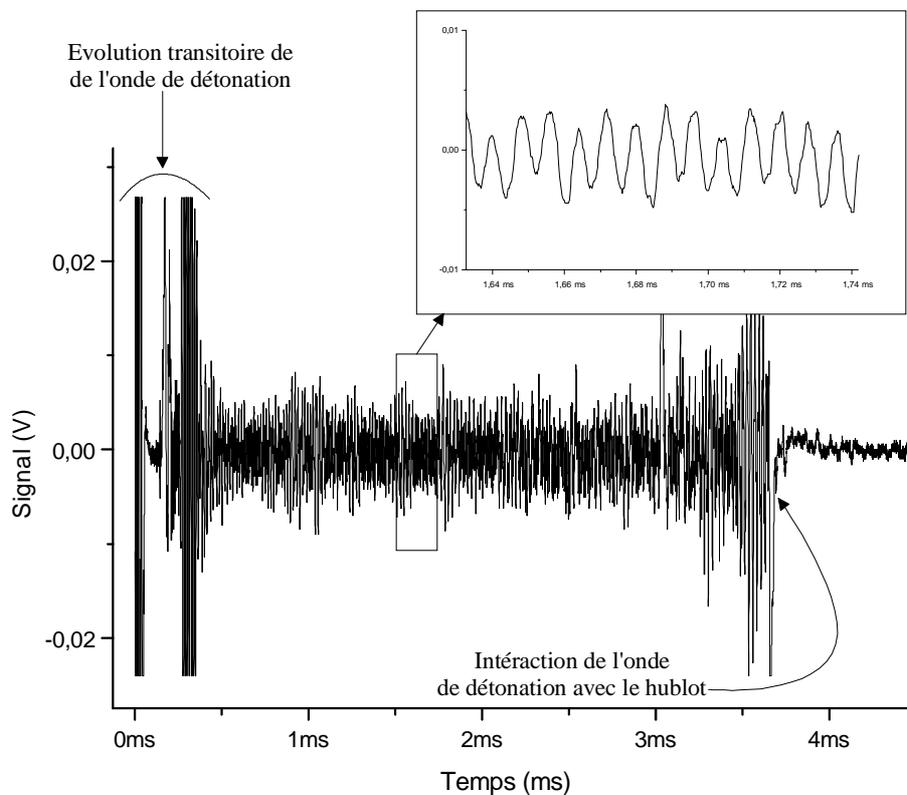


Figure II-8 : Signal interférométrique Doppler obtenu dans le cas de la détonation du mélange $\text{CH}_4+2\text{O}_2+2\text{N}_2$ avec $P_0=1\text{bar}$ et $T_0=293\text{K}$.

Le dépouillement de ce signal interférométrique est réalisé à l'aide d'une analyse de Fourier sur une fenêtre de 1024 points (correspondant à une durée d'environ 0,2ms) que l'on déplace le long du signal. On assigne le pic du spectre de fréquence au centre de la fenêtre. On obtient donc l'histoire de la fréquence du signal interférométrique de laquelle on peut déduire une loi d'évolution $D(t)$ (cf. figure II-9). Le palier de vitesse correspond à la propagation autonome et stationnaire de la détonation.

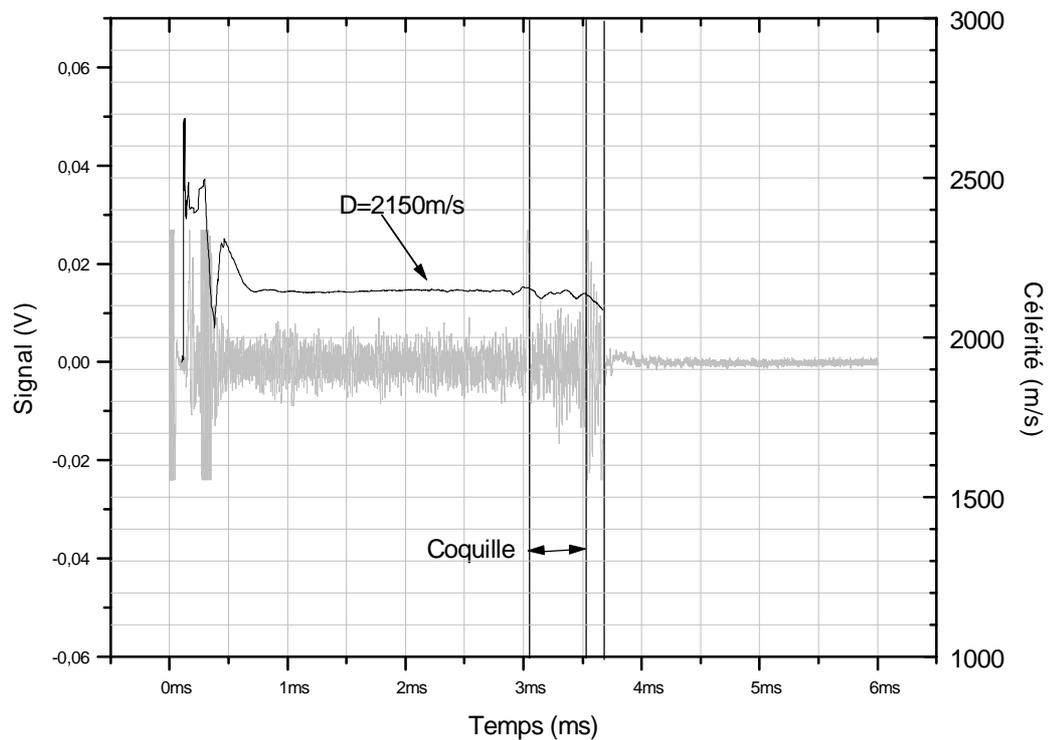


Figure II-9 : Détermination expérimentale de la célérité locale de l'onde de détonation au cours de sa propagation dans le tube (mélange $\text{CH}_4+2\text{O}_2+2\text{N}_2$ avec $P_0=1\text{bar}$ et $T_0=293\text{K}$).

Typiquement, les valeurs de fréquence sont proches de 130kHz et la résolution en fréquence, compte tenu de la taille de la fenêtre que nous avons choisie, est de 1kHz. Par conséquent, l'erreur sur la largeur de bande du spectre pour une telle fenêtre est d'environ 2kHz. L'estimation de l'erreur sur la mesure locale de la célérité de détonation D est donc de l'ordre de 1%.

Toutefois, si l'on souhaite accéder à une valeur moyenne et non plus instantanée de la célérité, un traitement du signal dans son intégralité fournit une valeur moyenne de la fréquence plus précise. En effet, en augmentant l'échantillon sur lequel on pratique la transformation de Fourier jusqu'à 2ms, l'imprécision sur la mesure de la fréquence est réduite d'un facteur 10 et devient inférieure à un pour cent.

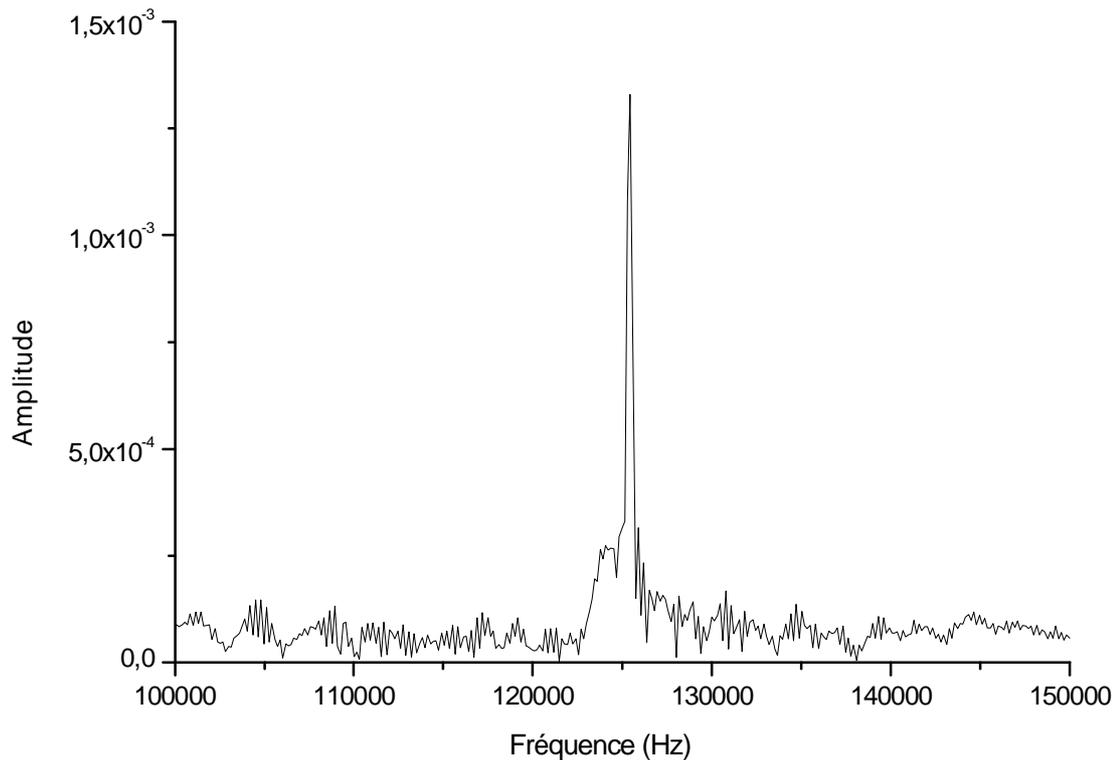


Figure II-10 : Exemple de transformation de Fourier du signal Doppler précédent pour le mélange $\text{CH}_4+2\text{O}_2+2\text{N}_2$ avec $P_0=1\text{bar}$ et $T_0=293\text{K}$.

II-6-2. Enregistrement des cellules de détonation

La technique habituellement utilisée pour étudier la structure instationnaire tridimensionnelle des détonations consiste à placer des plaques métalliques recouvertes de noir de carbone sur la paroi interne du tube à détonation et dans la direction de propagation de l'onde afin de ne pas perturber l'écoulement.

Dans ce but, nous avons recouvert une partie de la paroi interne du tube à détonation avec une feuille métallique préformée appelée "coquille". La face libre de cette plaque est recouverte de noir de carbone produit par combustion d'acétone. Les coquilles ont une épaisseur de 0,5 ou 1 mm et une longueur comprise entre 20 et 100 cm. Elles sont soit en acier inoxydable soit en aluminium recuit. Ce dernier matériau est utilisé lorsque la pression de détonation est inférieure à 10bar ou lorsqu'il y a des risques de catalyse avec l'acier inoxydable.

De plus, les coquilles en aluminium pouvant être remises sous forme plane après chaque expérience, il est plus aisé, dans ces conditions, d'enregistrer les traces laissées par la détonation. Enfin, à haute température, la qualité des traces laissées sur ces plaques est meilleure que celle offerte par les plaques en acier inoxydable.

Les traces obtenues ont été systématiquement photographiées à l'aide d'un appareil photo numérique Sony MSAC-PR1 ou directement numérisées avec un scanner dans le cas des plaques en aluminium.

II-6-3. Analyse et procédure de dépouillement des traces, mesure de la taille de cellule

La qualité de la mesure de la taille moyenne λ des cellules de détonation dépend essentiellement de la régularité de la structure tridimensionnelle de l'onde de détonation. En conséquence, et pour minimiser l'erreur de mesure, nous avons systématiquement :

- 1°) recherché sur chaque plaque des zones où la structure est la plus régulière,
- 2°) mesuré dans ces zones ainsi définies une largeur Λ d'un ensemble de bandes de cellules,
- 3°) déterminé la taille moyenne λ de la cellule élémentaire en divisant la largeur Λ par le nombre de cellules incluses (cf. figure II-11).

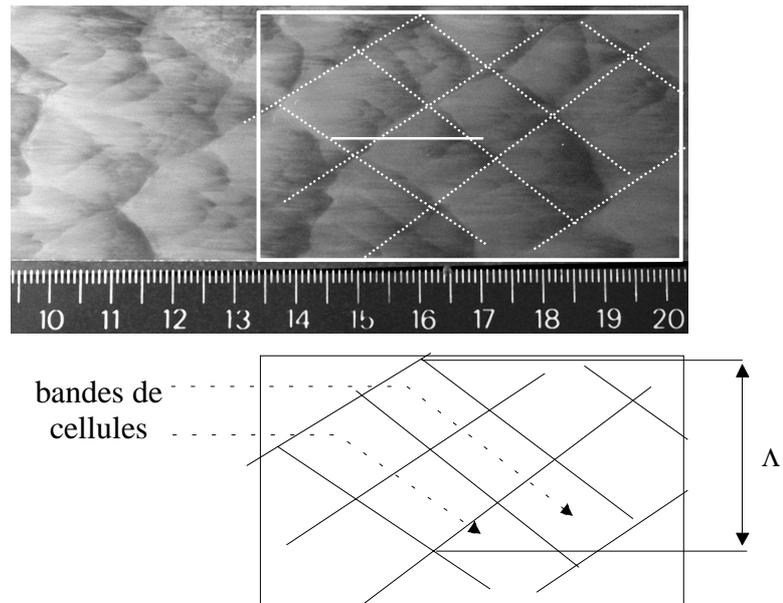


Figure II-11 : Exemple de mesure de la largeur Λ relative à la mesure de la taille de cellule λ .

Deux erreurs sont à prendre en compte dans la détermination de λ :

- l'erreur sur la mesure estimée inférieure à 0,5 mm,
- l'erreur due à la dispersion des tailles. Cette dernière est beaucoup plus importante et dépend de la régularité de la structure.

Des exemples d'enregistrement de traces sont présentés en annexe G.

Préambule aux Chapitres III et IV

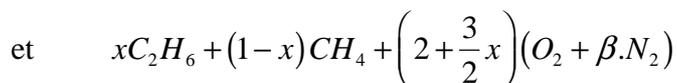
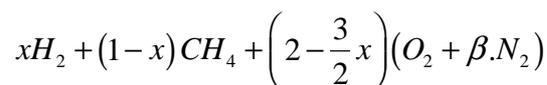
Préambule aux chapitres III et IV

Rappelons que l'objectif principal de l'étude est de déterminer l'influence des températures initiales élevées sur la détonabilité des mélanges réactifs gazeux constitués de deux combustibles ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$) et (CH_4/H_2) en diverses proportions en composition stœchiométrique avec l'oxygène et dilués avec de l'azote.

Nous présentons, dans les deux chapitres suivants, les résultats numériques et expérimentaux que nous avons obtenus pour les mélanges précités. Le chapitre III traite des mélanges à un combustible unique qui bornent notre domaine d'étude, et le chapitre IV des mélanges binaires (à deux combustibles). Pour chaque cas, nous exposons les résultats de l'étude numérique de la longueur d'induction L_i de ces mélanges, puis les résultats de l'étude expérimentale sur la largeur λ de la cellule de détonation, et nous terminons par une comparaison des résultats obtenus au cours de ces deux études par une analyse des coefficients k ($k=\lambda/L_i$).

P-1. Mélanges étudiés

La formulation des deux mélanges type est donnée par :



où x varie de 0 à 1, et β de 0 (oxygène pur) à 3,76 (air).

Pour les valeurs de $x=0$ et $x=1$, les mélanges ne contiennent qu'un seul combustible : CH_4 , C_2H_6 ou H_2 . Les résultats obtenus avec ces mélanges sont exposés au chapitre III. Pour les mélanges binaires correspondant à $0 < x < 1$, les résultats sont exposés au chapitre IV.

P-2. Conditions initiales de l'étude numérique

P-2-1. Domaine de variation des paramètres de l'étude numérique de la longueur d'induction L_i

Pour chaque type de mélange, nous avons fait varier indépendamment les coefficients x , β , ainsi que la température et la pression initiale T_0 et P_0 . Les valeurs que nous avons donné à ces quatre paramètres sont regroupées dans le tableau suivant :

x	0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1
β	0 1 2 3 3,76
T_0 (K)	200 300 400 500 600 700
P_0 (atm)	0,1 0,3 1 3 10

Tableau 1 : Domaine de variation des paramètres de l'étude numérique de la longueur d'induction.

P-2-2. Mode opératoire

Rappelons que dans les hypothèses du modèle ZND, la détonation autonome et stationnaire est modélisée comme une onde de choc non réactive se propageant dans le mélange gazeux à la célérité Chapman-Jouguet (CJ) suivie d'une zone de réaction globalement exothermique.

Pour chaque mélange, le calcul a consisté à évaluer les caractéristiques CJ à l'aide du code de calcul énergétique STANJAN. Les caractéristiques thermodynamiques des mélanges évaluées derrière le pic de Von Neumann, pour la valeur de la célérité de détonation obtenue D_{CJ} , servent ensuite de conditions initiales pour calculer la zone de réaction chimique au moyen d'une cinétique chimique (utilisant le formalisme du code CHEMKIN II) le long de la droite de Rayleigh-Michelson. Le calcul est arrêté lorsque le nombre de Mach de 0,9999 est

atteint ($M_{CJ} \approx 1$). La longueur d'induction L_i est évaluée comme la distance entre l'onde de choc et l'endroit dans la zone de réaction où $\frac{dT}{dt}$ est maximum (cf. paragraphe I-1-6).

P-2-3. Modèles de cinétique chimique

Les mécanismes d'oxydation de l'hydrogène, du méthane et de l'éthane que nous avons utilisés sont les suivants.

- Le modèle de Baulch et al. (1994) :

Le modèle est accessible dans la littérature scientifique et les données publiées ont été directement utilisées. On note, cependant, que dans bon nombre de réactions consommant les mêmes réactifs et produisant une liste de produits différents, la constante de vitesse de réaction est donnée de façon globale pour toute la liste. Dans ces cas, la constante globale de vitesse a été répartie uniformément pour chaque élément de la liste. On note également que dans les cas où les taux de réaction unidirectionnels ne sont pas spécifiés séparément, la réaction est supposée bidirectionnelle.

- Le modèle de Frenklach et al. (1995) (ou GRI-Mech 2.11) :

Ce modèle est l'avant-dernière version du mécanisme créé, validé et maintenu par le Gas Research Institute (GRI) pour modéliser l'oxydation des hydrocarbures légers type gaz naturel.

- Le modèle de Frenklach et al. (1999) (ou GRI-Mech 3.0) :

Ce modèle est la dernière version du mécanisme créé, validé et maintenu par le GRI. (Les deux mécanismes du GRI peuvent être obtenus directement à l'adresse électronique http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.)

- Le modèle de Miller et Bowman (1989) :

Deux modèles d'oxydation des hydrocarbures et de l'ammoniac ont été publiés. Nous avons utilisé uniquement les données relatives à l'oxydation des hydrocarbures.

- Le modèle de Westbrook (1982) :

Ce modèle a été élaboré pour l'oxydation du méthane, du méthanol et de l'éthylène. Il a aussi été utilisé pour l'oxydation de l'éthane dans des tubes à choc. Les taux de réaction unidirectionnels sont spécifiés séparément pour chaque réaction. Nous avons directement utilisé le mécanisme publié.

Ensuite, les variations des valeurs de L_i en fonction des paramètres initiaux T_0 , P_0 , β et x sont discutés selon les schémas de cinétique chimique utilisés. Lorsque les résultats de toutes les cinétiques chimiques utilisées n'apparaissent pas dans le corps principal de la thèse (chapitres III et IV), ils sont présentés dans les annexes C et D respectivement pour les mélanges à un seul et à deux combustibles.

P-3. Conditions initiales de l'étude expérimentale

Les résultats expérimentaux présentés sont relatifs à la détonation autonome stationnaire dans ces mélanges et concernent :

- la célérité moyenne D ,
- la largeur moyenne λ de la cellule élémentaire de la structure tridimensionnelle de la détonation,

en fonction des conditions initiales de pression P_0 et de température T_0 , de la proportion relative x des combustibles et de la dilution par l'azote β .

P-3-1. Domaine de variation de la dilution avec l'azote β et du paramètre x

Nous avons étudié les mélanges pour β variant entre 0 (oxygène pur) et 3,76 (air), et x entre 0 et 1 pour la richesse 1 (pour les mélanges $H_2/N_2/O_2$, nous avons également fait varier la richesse).

On rappelle qu'il existe un régime limite de propagation autonome de la détonation dans un tube de diamètre d . Il s'agit du régime hélicoïdal dont la taille de la cellule λ est exprimée par la relation $\lambda = \pi d$. En conséquence, pour les deux valeurs de d utilisées, soit 53mm et 40mm, les valeurs limites de λ observables sont respectivement de 167mm et 126mm.

Pour $x=0$ ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$), à cause de cette limite, nous ne pouvons pas, à la pression ambiante, évaluer les tailles de cellules au delà d'une dilution avec l'azote β égale à environ 2,5. Pour des valeurs de β supérieures, nous utilisons des largeurs de cellule de détonation issues de la littérature scientifique ainsi que des résultats obtenus pour des pressions initiales plus élevées et extrapolés pour la pression ambiante.

Pour $x=1$ ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$), les tailles de cellules de ces mélanges restent inférieure à $\pi \cdot d$ à la pression ambiante quelle que soit la valeur de β comprise entre 0 et 3,76. Pour l'hydrogène, nous avons, de plus, dans le cadre de notre étude expérimentale, fait varier la richesse entre 0,21 et 2.

Pour $0 < x < 1$ ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$), nous avons étudié trois dilutions ($\beta=0$; 2 et 3,76). Pour $\beta=3,76$, à la pression ambiante, notre étude se limite à x supérieur à 0,5. Pour des valeurs de x inférieures, la largeur λ des cellules ne peut pas être mesurée dans notre tube à détonation.

P-3-2. Domaine de pression initiale P_0

La pression initiale P_0 constitue un paramètre systématique dans l'étude de la détonation des mélanges gazeux. La valeur maximale de P_0 admissible dans le tube à détonation est de 3bar. Dans ces conditions, la largeur de cellules des mélanges étudiés reste

supérieure à 0,5mm. Cette valeur constitue une limite inférieure encore assez facilement mesurable.

En ce qui concerne la limite supérieure de λ , nous avons considéré que dans un tube à détonation de 53 mm de diamètre intérieur, des cellules de détonation d'une largeur moyenne de 20 mm sont relativement peu influencées par la présence des parois du tube à détonation et sont donc représentatives du mélange étudié.

La valeur minimum de la pression initiale P_0 est donc obtenue lorsque λ est voisin de 20mm. Les limites inférieures de pression initiale pour les mélanges $x=0$ et $x=1$ sont regroupées dans le tableau 2.

Mélange	Dilution	$P_{0\min}$ tel que $\lambda < 20\text{mm}$
$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\beta=0$	0,2bar
	$\beta=2$	2bar
	$\beta=3,76$	$\gg 3\text{bar}$
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\beta=0$	0,1bar
	$\beta=2$	0,5bar
	$\beta=3,76$	2bar
$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\beta=0$	0,1bar
	$\beta=2$	0,3bar
	$\beta=3,76$	0,6bar

Tableau 2 : Pression initiale P_0 minimale de l'étude expérimentale des mélanges pour chaque valeur de dilution.

Cependant, afin de conserver un domaine de variation de la pression initiale tel qu'il existe au minimum un facteur 5 entre les pressions minimale et maximale, nous avons effectué des expériences pour des pressions inférieures à celles décrites dans le tableau 2.

P-3-3. Domaine de température initiale T_0

La température d'auto inflammation de chaque mélange indiquée dans la littérature (Van Tiggelen et al. (1968)) constitue globalement la limite théorique supérieure du domaine de variation de la température initiale. Ces valeurs (tableau 3) constituent un repère car elles sont sensibles à de nombreux facteurs tels que la richesse du mélange, sa pression initiale, la nature du confinement, la présence d'impuretés, etc.

Température d'auto inflammation (K)		
Combustibles	Oxygène	Air
H ₂	833	843
CH ₄	828	853
C ₂ H ₆	-	763

Tableau 3 : Température d'auto-inflammation de différents combustibles en proportion stœchiométrique avec de l'oxygène ou de l'air pour une pression initiale de 1bar (Van Tiggelen et al. (1968)).

De plus, le tube à détonation étant en acier inoxydable, il contient des éléments tels que le chrome, le nickel, etc. susceptibles de catalyser une oxydation lente des mélanges à température initiale élevée (Dumas et al. (1986)). Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre II et à la suite du travail d'Auffret (1998), la température initiale T_0 maximale d'étude a été fixée à 600K. Pour les mélanges à base d'hydrogène, la valeur maximale de T_0 a été fixée à 473K en raison d'une dégradation trop rapide de l'hydrogène au dessus de cette température (cf. chapitre II).

Chapitre III

Mélanges à un seul combustible

Chapitre III

Mélanges à un seul combustible

Nous présentons d'abord les résultats que nous avons obtenus avec les hydrocarbures CH_4 et C_2H_6 , puis ceux obtenus avec H_2 à cause de l'existence, dans ce cas, du phénomène appelé seconde limite d'explosion. Pour une plus grande clarté, nous ne présentons dans ce chapitre que les résultats numériques les plus représentatifs, l'ensemble des résultats du calcul de L_i pour les mélanges à un seul combustible est fourni en annexe C.

III-1. Les hydrocarbures CH_4 et C_2H_6

III-1-A. Etude numérique

Les résultats des calculs de la longueur d'induction L_i sont présentés successivement en fonction de P_0 , de β et de T_0 .

III-1-A-1. Longueur d'induction en fonction de la pression initiale

La longueur d'induction L_i des mélanges, contenant soit du méthane soit de l'éthane, calculée avec le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995) est représentée respectivement sur les figures III-1 et III-2 en fonction de la pression initiale P_0 pour cinq valeurs de β (0 ; 1 ; 2 ; 3 et 3,76) et deux valeurs de T_0 (300K et 600K). Une synthèse des résultats obtenus avec les différents schémas de cinétique chimique est présentée sur les figures III-3 et III-4. L'évolution linéaire de $\log(L_i)$ en fonction de $\log(P_0)$ permet d'exprimer la variation L_i en fonction de P_0 par la relation :

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

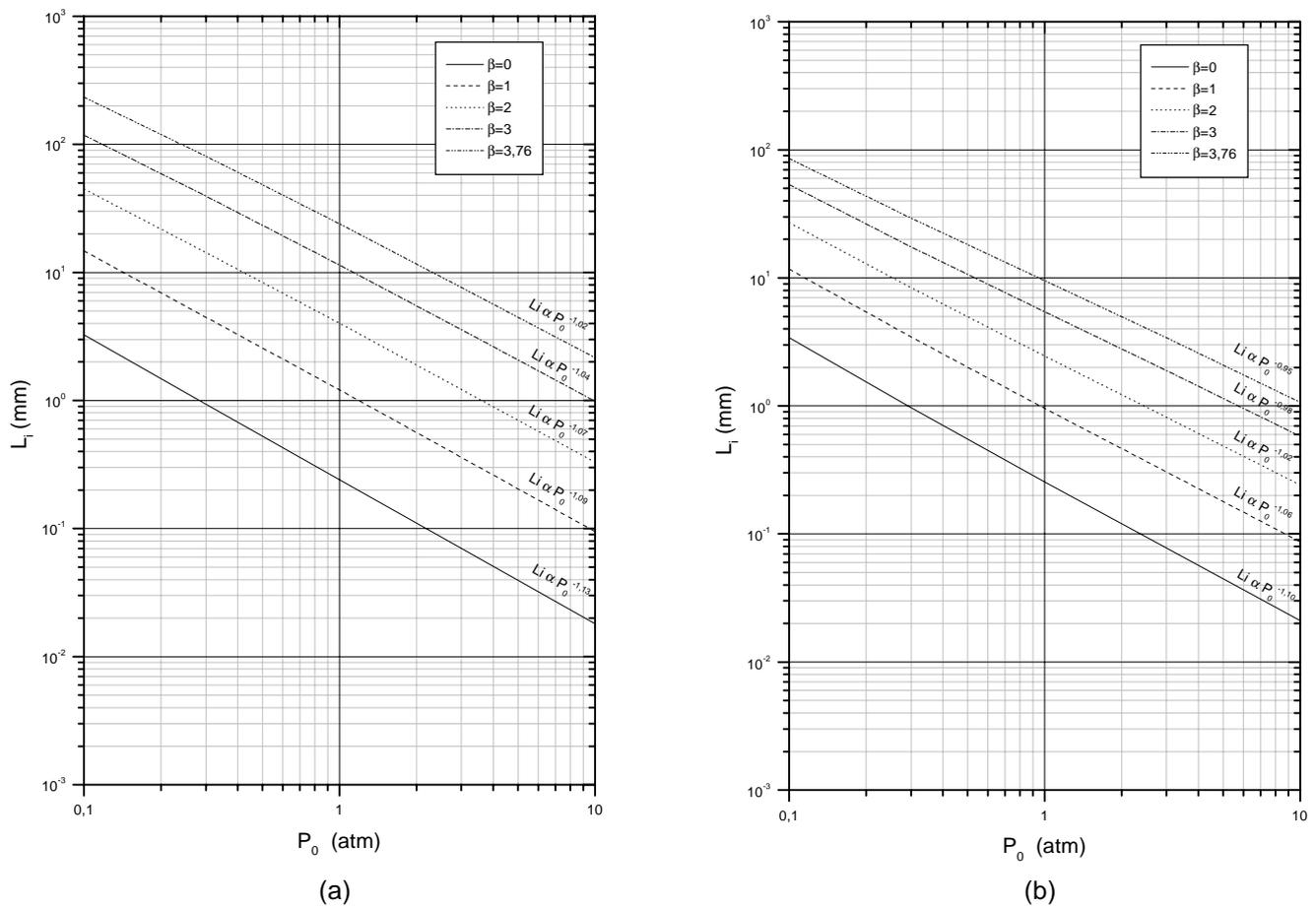


Figure III-1 : Variation de la longueur d'induction L_i en fonction de P_0 pour différentes valeurs de β et deux températures initiales T_0 (300K (a) et 600K (b)) pour le mélange $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

Pour le méthane, les valeurs de n en fonction des conditions initiales sont comprises, selon les schémas de cinétique chimique utilisés, entre 0,95 et 1,2 (cf. tableau III-1). Tous les schémas fournissent les mêmes tendances, à savoir que n diminue très légèrement avec l'augmentation de β ou avec l'augmentation de T_0 . Pour les mêmes conditions initiales, les différents schémas de cinétique chimique conduisent à des valeurs de n très proches.

Schéma de cinétique		$T_0=300K$	$T_0=600K$
Baulch et al.	$\beta=0$	$n=1,14$	$n=1,14$
	$\beta=1$	$n=1,10$	$n=1,10$
	$\beta=2$	$n=1,06$	$n=1,07$
	$\beta=3$	$n=1,01$	$n=1,03$
	$\beta=3,76$	$n=0,98$	$n=1,00$
Frenklach et al. (GRI-mech 2.11)	$\beta=0$	$n=1,13$	$n=1,10$
	$\beta=1$	$n=1,09$	$n=1,06$
	$\beta=2$	$n=1,07$	$n=1,02$
	$\beta=3$	$n=1,04$	$n=0,98$
	$\beta=3,76$	$n=1,02$	$n=0,95$
Frenklach et al. (GRI-mech 3.0)	$\beta=0$	$n=1,13$	$n=1,10$
	$\beta=1$	$n=1,12$	$n=1,08$
	$\beta=2$	$n=1,11$	$n=1,05$
	$\beta=3$	$n=1,10$	$n=1,02$
	$\beta=3,76$	$n=1,09$	$n=1,00$
Miller et Bowman	$\beta=0$	$n=1,17$	$n=1,12$
	$\beta=1$	$n=1,16$	$n=1,10$
	$\beta=2$	$n=1,15$	$n=1,08$
	$\beta=3$	$n=1,14$	$n=1,06$
	$\beta=3,76$	$n=1,12$	$n=1,04$
Westbrook	$\beta=0$	$n=1,20$	$n=1,17$
	$\beta=1$	$n=1,19$	$n=1,16$
	$\beta=2$	$n=1,17$	$n=1,13$
	$\beta=3$	$n=1,15$	$n=1,10$
	$\beta=3,76$	$n=1,13$	$n=1,08$

Tableau III-1 : Récapitulatif des valeurs de n calculées au moyen des différents schémas de cinétique chimique pour le mélange $CH_4+2(O_2+\beta N_2)$.

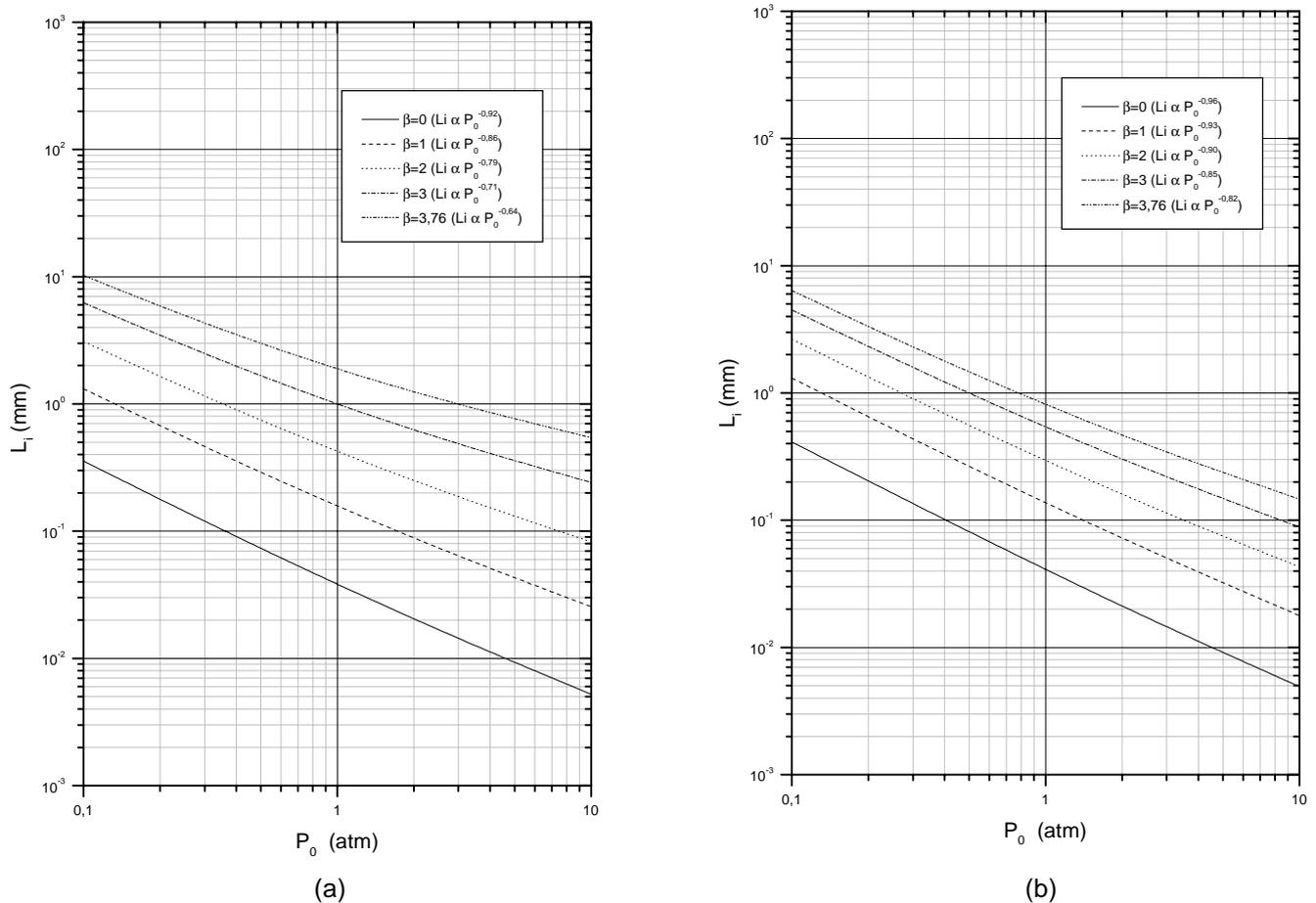


Figure III-2 : Variation de la longueur d'induction L_i en fonction de P_0 pour différentes valeurs de β et deux températures initiales T_0 (300K (a) et 600K (b)) pour le mélange $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

Pour l'éthane, à l'exception du schéma de cinétique chimique de Miller et Bowman, les autres schémas donnent des valeurs de n équivalentes. Les valeurs de n calculées sont regroupées dans le tableau III-2. Elles sont comprises entre 0,60 et 0,92 pour $T_0=300\text{K}$ et entre 0,77 et 0,97 pour $T_0=600\text{K}$. Tous les schémas de cinétique chimique donnent les mêmes tendances à savoir que n diminue sensiblement avec l'augmentation de β (la diminution est accentuée quand T_0 est faible) et n augmente avec T_0 . Le schéma de Miller et Bowman donne, lui, des pentes plus faibles.

Schéma de cinétique		$T_0=300K$	$T_0=600K$
Frenklach et al. (GRI-mech 2.11)	$\beta=0$	$n=0,86$	$n=0,92$
	$\beta=1$	$n=0,80$	$n=0,88$
	$\beta=2$	$n=0,73$	$n=0,84$
	$\beta=3$	$n=0,66$	$n=0,80$
	$\beta=3,76$	$n=0,60$	$n=0,77$
Frenklach et al. (GRI-mech 3.0)	$\beta=0$	$n=0,86$	$n=0,92$
	$\beta=1$	$n=0,80$	$n=0,88$
	$\beta=2$	$n=0,73$	$n=0,84$
	$\beta=3$	$n=0,66$	$n=0,80$
	$\beta=3,76$	$n=0,60$	$n=0,77$
Miller et Bowman	$\beta=0$	$n=0,80$	$n=0,91$
	$\beta=1$	$n=0,72$	$n=0,88$
	$\beta=2$	$n=0,64$	$n=0,84$
	$\beta=3$	$n=0,54$	$n=0,80$
	$\beta=3,76$	$n=0,46$	$n=0,76$
Westbrook	$\beta=0$	$n=0,90$	$n=0,97$
	$\beta=1$	$n=0,87$	$n=0,94$
	$\beta=2$	$n=0,82$	$n=0,90$
	$\beta=3$	$n=0,77$	$n=0,86$
	$\beta=3,76$	$n=0,73$	$n=0,83$

Tableau III-2 : Récapitulatif des valeurs de n calculées au moyen des différents schémas de cinétique chimique pour le mélange $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$.

La comparaison des résultats obtenus au moyen des différents schémas de cinétique chimique pour les deux valeurs extrêmes de β (0 et 3,76) et deux valeurs de T_0 (300 et 600K) est donnée sur la figure III-3, pour le méthane, et sur la figure III-4, pour l'éthane.

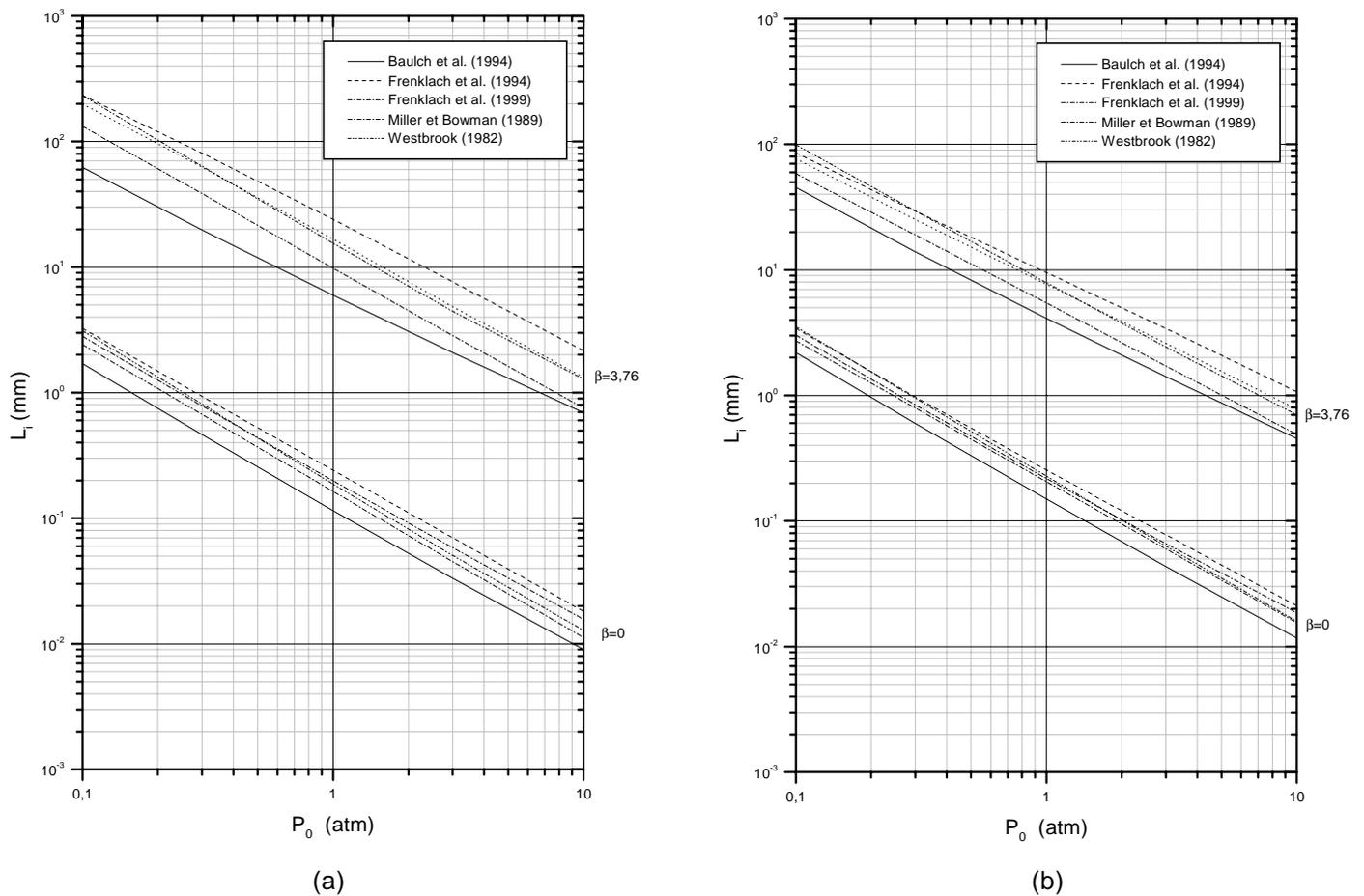


Figure III-3 : Comparaison en fonction du schéma de cinétique chimique de l'évolution de la longueur d'induction L_i en fonction de P_0 pour deux valeurs de β (l'oxygène pur $\beta=0$ et l'air $\beta=3,76$) et deux températures initiales T_0 (300K (a) 600K (b)) pour le mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

Dans le cas du méthane, la figure III-3 montre que la valeur absolue de L_i est dépendante du schéma choisi. Pour $\beta=0$, les valeurs de L_i sont très voisines sauf pour le schéma de Baulch et al. où L_i est plus faible. En augmentant β , les valeurs de L_i se dispersent.

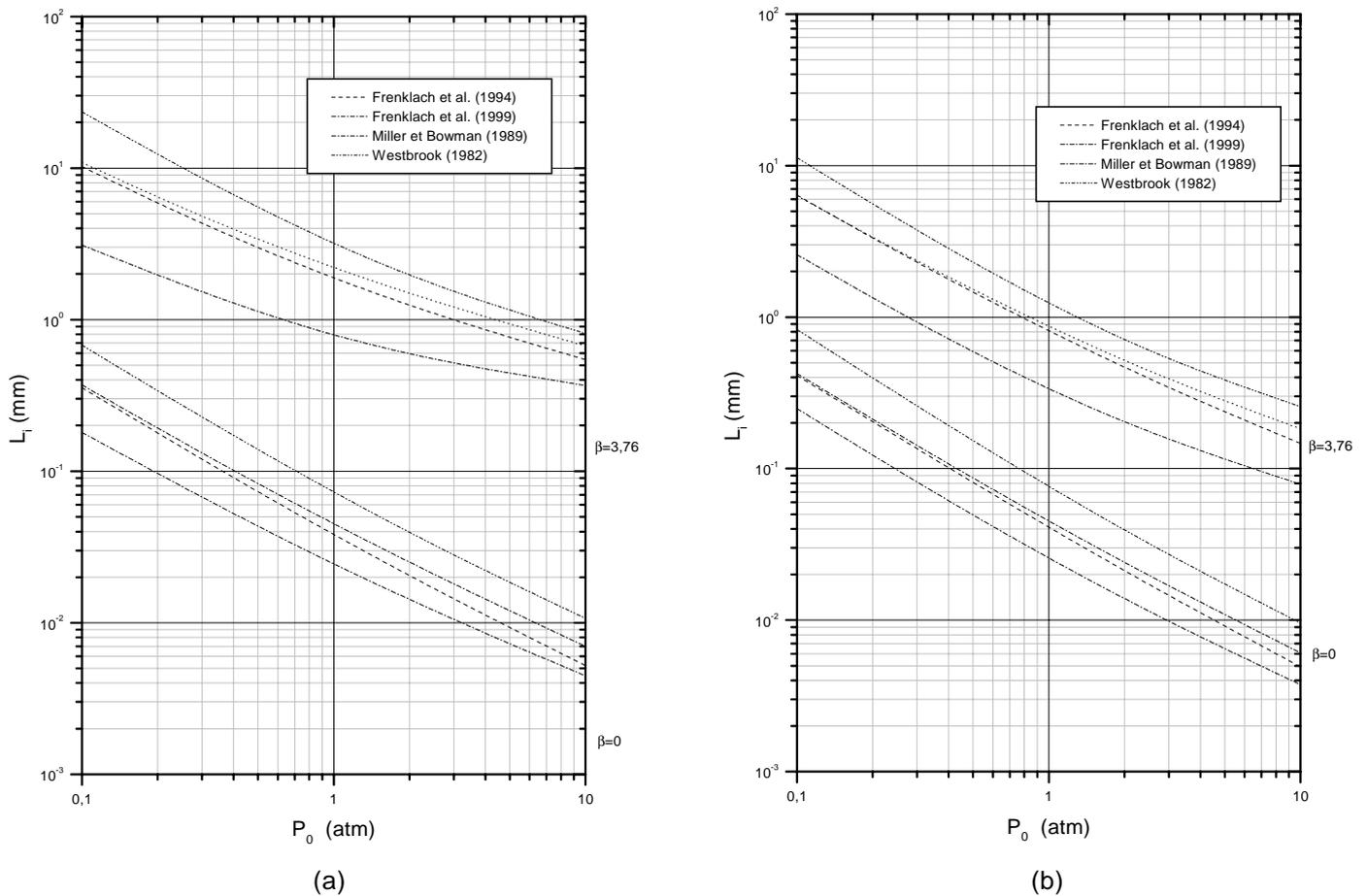


Figure III-4 : Comparaison en fonction du schéma de cinétique chimique de l'évolution de la longueur d'induction L_i en fonction de P_0 pour deux valeurs de β (l'oxygène pur $\beta=0$ et l'air $\beta=3,76$) et deux températures initiales T_0 (300K (a) et 600K (b)) pour le mélange $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

Pour l'éthane, les deux schémas du GRI donnent des valeurs de L_i comparables, le schéma de Miller et Bowman des valeurs inférieures d'un facteur 1,5 et le schéma de Westbrook des valeurs supérieures d'un facteur 1,5 à 2.

Toutes les courbes présentent une variation de pente d'autant plus grande que β est élevée.

III-1-A-2. Passage à une cinétique globale

Comme nous l'avons décrit au chapitre I, nous pouvons représenter l'ensemble des longueurs d'inductions chimiques calculées à l'aide d'une cinétique chimique détaillée par une loi « globale » du type Arrhenius.

Nous avons pu représenter avec un très bon accord, pour un mélange donné (x fixé), l'ensemble des longueurs d'induction calculées précédemment pour CH_4 et C_2H_6 par une loi globale indépendante des paramètres β , T_0 et P_0 sur le domaine d'étude fixé ($0 \leq \beta \leq 3,76$; $0,1 \leq P_0 \leq 10$ et $200 \leq T_0 \leq 700$). Cette loi est de la forme de la forme (cf. paragraphe I-1-7) :

$$L_i = A \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$

Les coefficients de chaque loi globale ainsi obtenus sont regroupés dans les tableaux III-3 et III-4.

Schéma de cinétique chimique	A	α	Ea/R
Baulch	$1,09 \cdot 10^{-12}$	-0,883	18100
Frenklach et al. (1995)	$1,45 \cdot 10^{-13}$	-0,813	23600
Frenklach et al. (1999)	$2,12 \cdot 10^{-13}$	-0,855	22200
Miller et Bowman	$6,07 \cdot 10^{-13}$	-0,901	19500
Westbrook	$2,09 \cdot 10^{-13}$	-0,913	21900

Tableau III-3 : Coefficients de la loi de cinétique chimique globale ajustés sur les valeurs calculées de L_i pour chaque schéma de cinétique chimique détaillée pour le mélange $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta \text{N}_2)$.

Schéma de cinétique chimique	A	α	Ea/R
Frenklach et al. (1995)	$8,08.10^{-13}$	-0,622	19400
Frenklach et al. (1999)	$8,93.10^{-13}$	-0,571	19900
Miller et Bowman	$1,88.10^{-12}$	-0,563	17500
Westbrook	$1,43.10^{-12}$	-0,626	19500

Tableau III-4 : Coefficients de la loi de cinétique chimique globale ajustés sur les valeurs calculées de L_i pour chaque schéma de cinétique chimique détaillée pour le mélange $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$.

Les valeurs Ea que nous avons ajustées sur les valeurs calculées sont comprises entre 36kcal/mol et 47kcal/mol pour le méthane, et entre 35kcal/mol à 39kcal/mol pour l'éthane.

Comparées aux valeurs d'énergies d'activation proposées par différents auteurs pour déterminer le délai d'induction, de l'ordre de 50-55kcal/mol pour le méthane et 30-35kcal/mol pour l'éthane (cf. annexe F, tableaux F-1 et F-2), les valeurs que nous trouvons sont légèrement plus faibles pour CH_4 et plus forte pour C_2H_6 .

Les valeurs déduites des deux schémas de cinétique chimique du GRI ainsi que de celui de Westbrook sont les plus proches des ordres de grandeur précités. Celles déduites des schémas de cinétique chimique de Baulch et al. ainsi que de Miller et Bowman sont plus faibles.

III-1-A-3. Longueur d'induction en fonction de la dilution avec l'azote

Nous ne montrons ici qu'un comportement caractéristique pour chacun des hydrocarbures étudiés. L'ensemble des résultats est regroupé dans les annexes C-1-2, pour le méthane, et C-2-2, pour l'éthane.

Les résultats obtenus avec le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995) sont présentés sur la figure III-5 pour le méthane et sur la figure III-6 pour l'éthane.

Chacune de ces figures est constituée de deux parties : sur la partie gauche (a), nous présentons l'évolution de L_i en fonction de β paramétrée par la température initiale, et sur la partie droite (b), la variation des différents paramètres présents dans la formule globale

$$L_i = A \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$
 adimensionnés par les valeurs à $\beta=0$ pour $T_0=300K$ et $600K$.

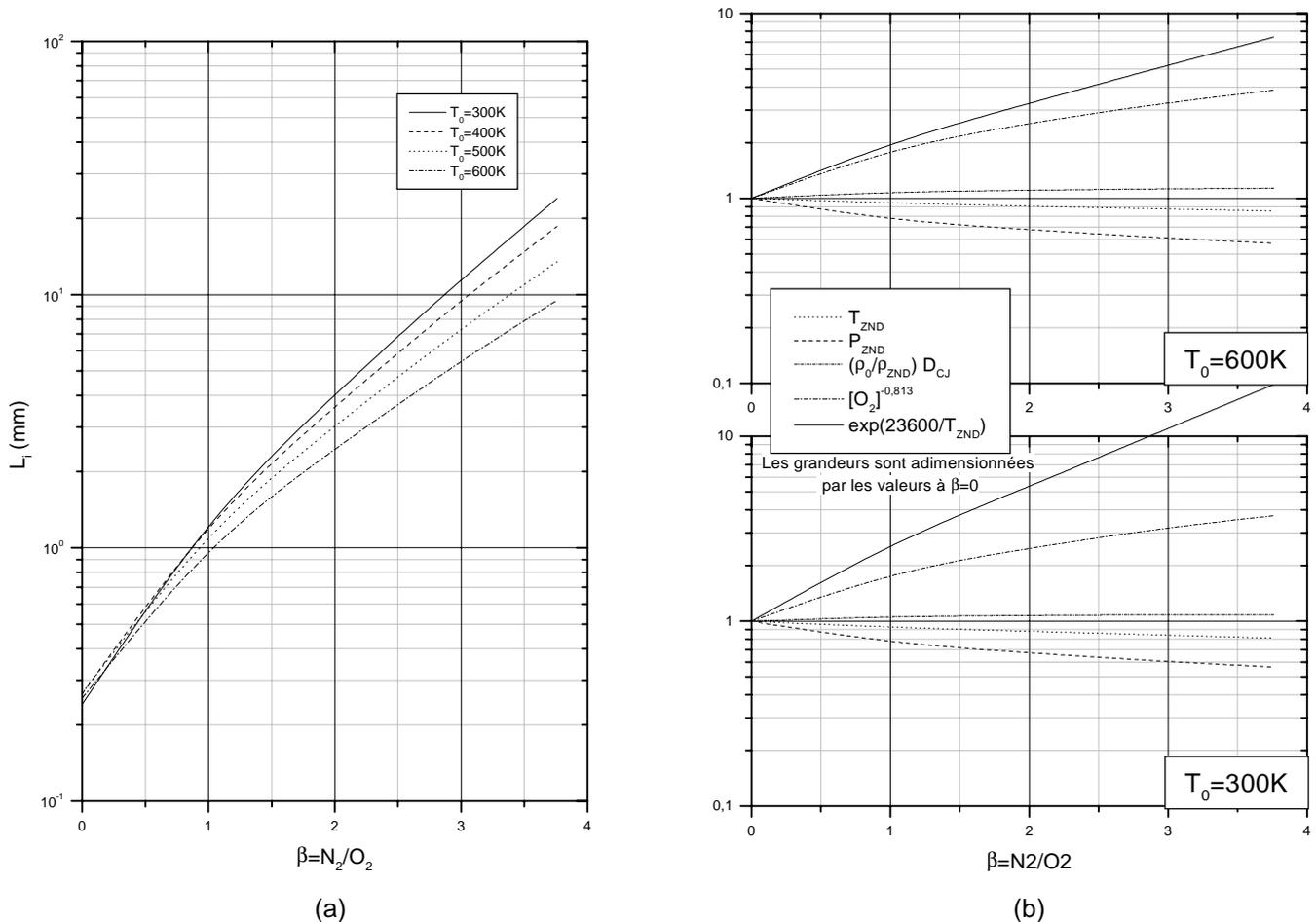


Figure III-5 : Variation de L_i en fonction de β avec $P_0=1atm$ pour le mélange $CH_4+2(O_2+\beta N_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

(a) Variation de L_i en fonction de β pour différentes températures initiales T_0 (300, 400, 500 et 600K).

(b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale adimensionnés par les valeurs à $\beta=0$ pour $T_0=300$ et 600K.

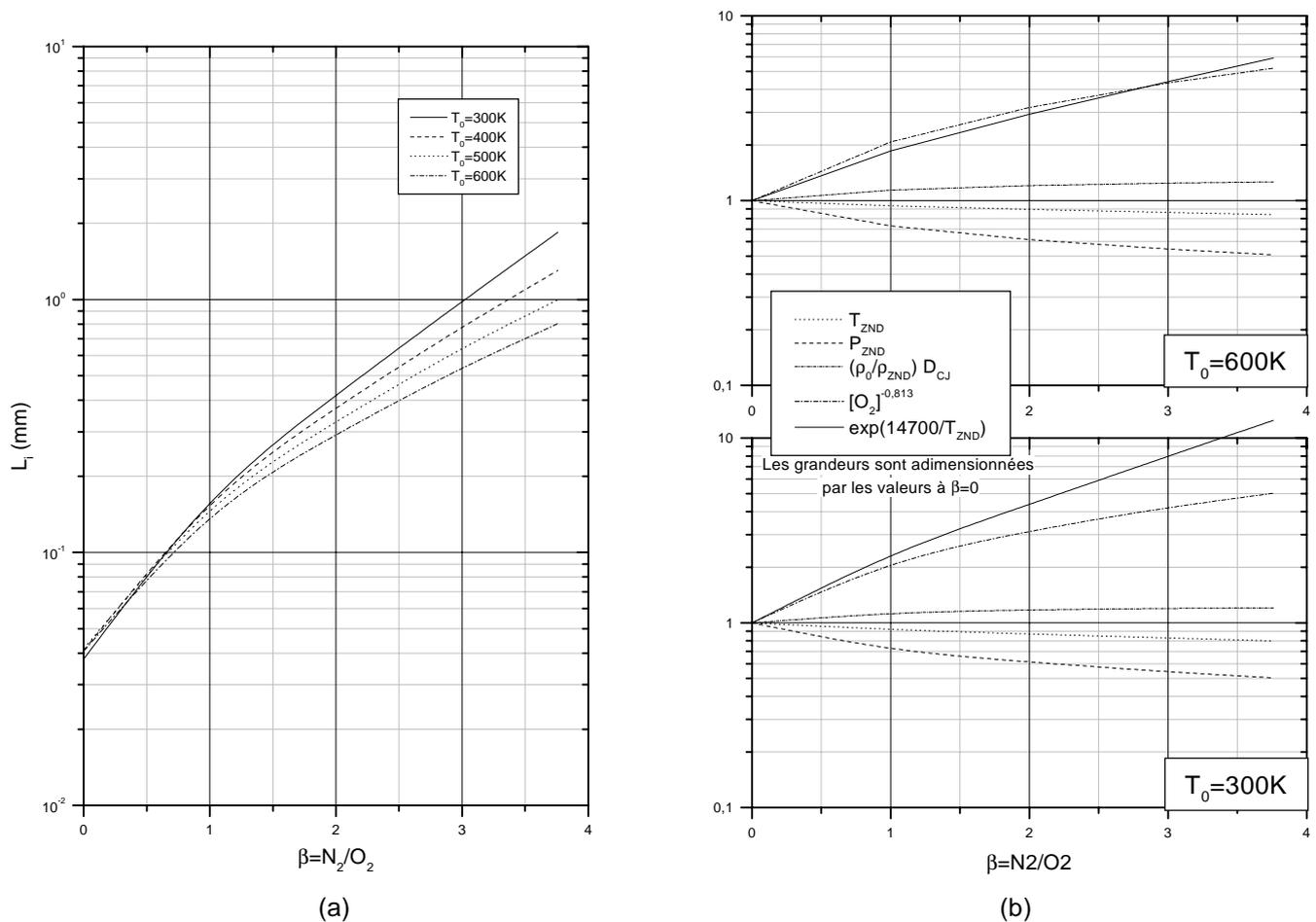


Figure III-6 : Variation de L_i en fonction de β à $P_0=1\text{atm}$ pour le mélange $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

(a) Variation de L_i en fonction de β pour différentes valeurs de température initiale T_0 (300, 400, 500 et 600K).

(b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale par les valeurs à $\beta=0$ pour $T_0=300$ et 600K.

Les résultats présentés sur les figures III-5 (a) et III-6 (a) montrent que le méthane et l'éthane présentent le même type d'évolution. La valeur de la longueur d'induction est très fortement croissante en fonction de β , et ce, d'autant plus que la température initiale T_0 est petite.

L'analyse des figures III-5 (b) et III-6 (b) montre que le terme de vitesse $\frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ}$ reste quasiment constant quelle que soit β . L'évolution de la longueur d'induction L_i en fonction de β peut donc s'écrire :

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

On observe également sur ces figures qu'en fonction de β :

- 1°) le terme de concentration $[O_2]^{-\alpha}$ croît dans les mêmes proportions quelle que soit la température initiale ;
- 2°) le terme exponentiel croît plus vite à $T_0=300K$ qu'à $T_0=600K$.

C'est donc le terme exponentiel qui gouverne la croissance plus forte de L_i en fonction de β pour les températures initiales plus basses.

En effet, ce terme est d'autant plus sensible à une variation de T_{ZND} que l'énergie d'activation réduite $\frac{Ea}{R T_{ZND}}$ est faible.

D'une part, la valeur de la température T_{ZND} décroît fortement en fonction de β . L'énergie d'activation réduite est donc plus grande lorsque la valeur de β est élevée, le terme exponentiel est donc plus sensible à une variation de T_{ZND} pour des valeurs de β élevées.

D'autre part, la valeur de la température T_{ZND} étant légèrement croissante en fonction de T_0 , la croissance du terme exponentiel en fonction de T_0 est donc plus forte lorsque les valeurs de β sont élevées.

III-1-A-4. Longueur d'induction en fonction de la température initiale

Les résultats caractéristiques sont regroupés sur la figure III-7 pour le méthane et sur la figure III-8 pour l'éthane. Nous présentons sur la partie gauche de la figure (a), l'évolution de L_i en fonction de T_0 paramétrée en fonction de β ; et, sur la partie droite (b), la variation des différents paramètres adimensionnés présents dans la formule globale par les valeurs obtenues pour la température initiale la plus basse $T_0=200\text{K}$.

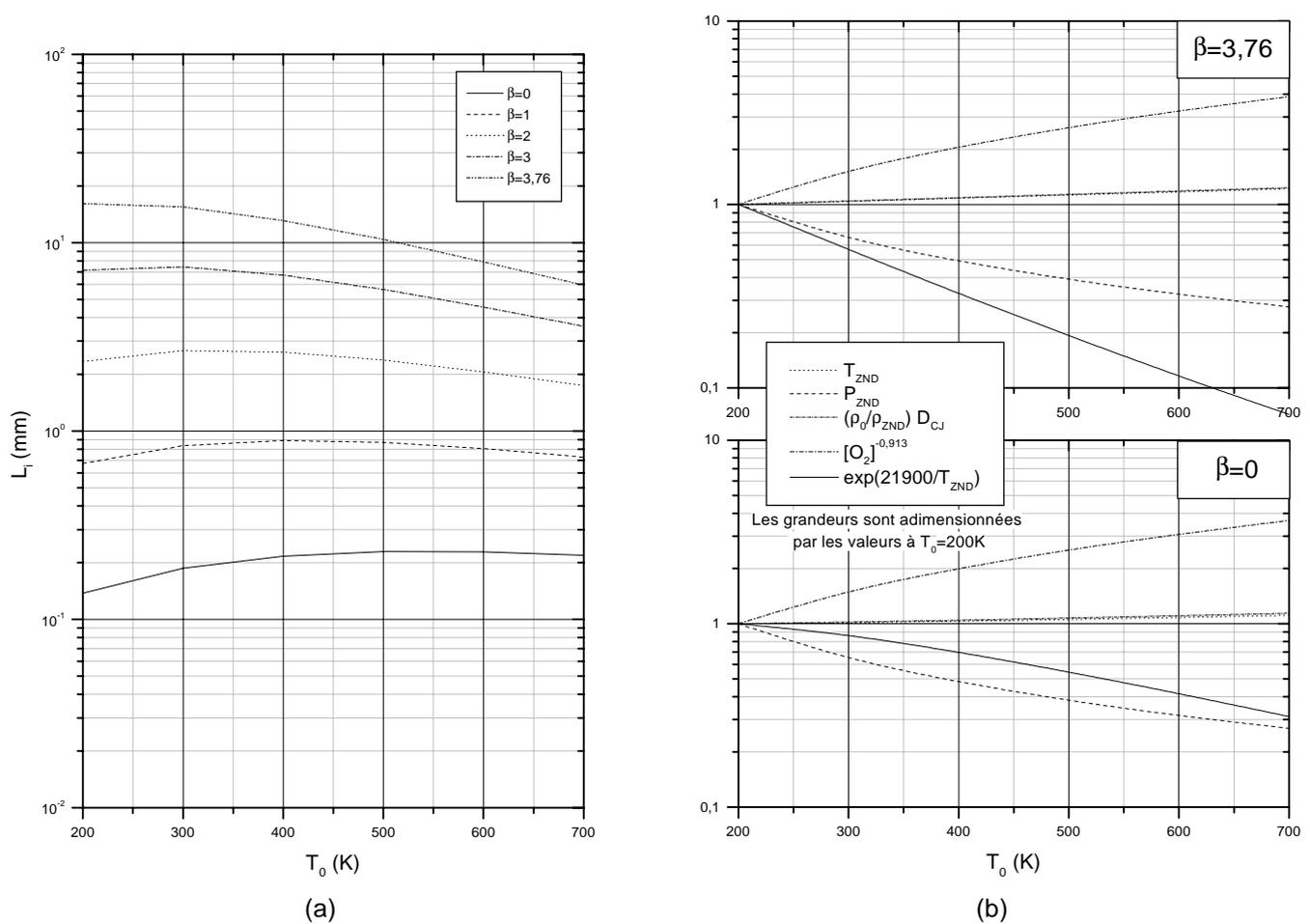


Figure III-7 : Variation de L_i en fonction de T_0 à $P_0=1\text{atm}$ pour le mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Westbrook.

(a) Variation de L_i en fonction de T_0 pour différentes dilutions β .

(b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale adimensionnés par les valeurs à $T_0=200$ pour $\beta=0$ et $\beta=3.76$.

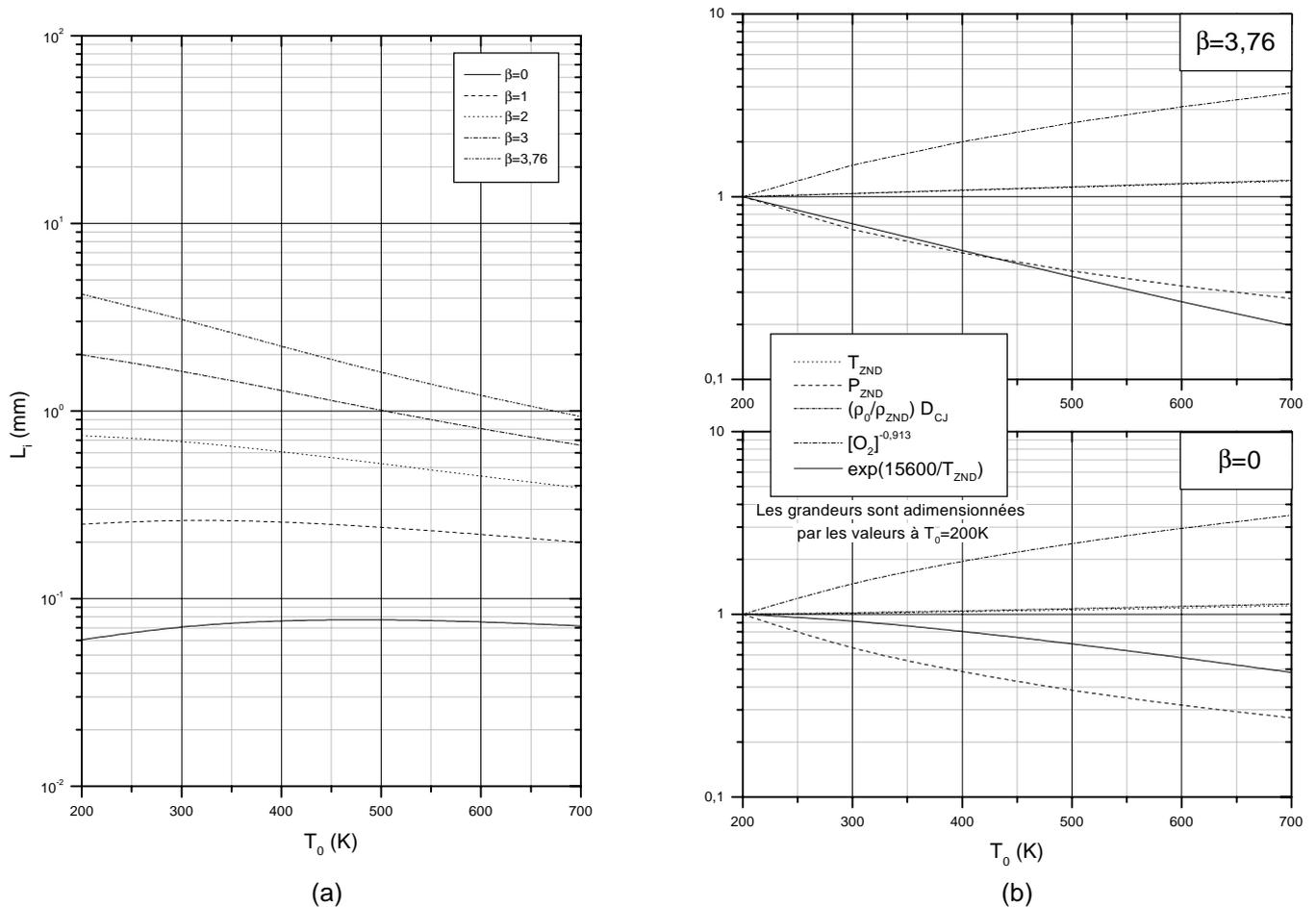


Figure III-8 : Variation de L_i en fonction de T_0 à $P_0=1\text{atm}$ pour le mélange $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Westbrook.

(a) Variation de L_i en fonction de T_0 pour différentes dilutions β .

(b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale adimensionnés par les valeurs à $T_0=200$ pour $\beta=0$ et $\beta=3,76$.

Les figures III-7 (a) et III-8 (a) montrent que la variation de L_i en fonction de T_0 dépend de la dilution β :

1°) pour $0 \leq \beta \leq 3$ pour le méthane, et pour $0 \leq \beta \leq 1$ pour l'éthane, on observe trois zones différentes :

- une première zone où L_i croît avec T_0 ,
- une deuxième zone où la température T_0 n'a pas d'influence sur L_i ,

- une troisième zone où L_i décroît avec T_0 .

Ces trois zones se déplacent vers les températures basses lorsque β augmente.

2°) pour $\beta=3,76$ pour le méthane, et pour $2 \leq \beta \leq 3,76$ pour l'éthane, la valeur de L_i décroît en fonction de T_0 .

L'analyse des figures III-7 (b) et III-8 (b) montre que le terme de vitesse $\frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ}$ reste quasiment constant quel que soit T_0 . L'évolution de la longueur d'induction L_i en fonction de β peut donc s'écrire :

$$L_i(T_0) \propto [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{R T_{ZND}}\right)$$

On observe également sur ces figures que :

1°) en première approximation, le terme $[O_2]^{-\alpha} = \left(X_{O_2} \frac{P_{ZND}}{R T_{ZND}}\right)^{-\alpha}$ varie comme

$P_{ZND}^{-\alpha}$. En effet, pour une courbe donnée, X_{O_2} est constant et la variation de T_{ZND} est négligeable par rapport à celle de P_{ZND} . Le terme $[O_2]^{-\alpha}$ augmente donc en fonction de T_0 ;

2°) le terme $\exp\left(\frac{Ea}{R T_{ZND}}\right)$ est décroissant avec T_0 croissante car T_{ZND} augmente très

légèrement avec cette grandeur. L'amplitude de la décroissance dépend de la valeur de l'énergie d'activation réduite $\frac{Ea}{R T_{ZND}}$. En effet, une faible variation de

T_{ZND} a une influence d'autant plus forte que $\frac{Ea}{R T_{ZND}}$ est grand. La décroissance du

terme exponentiel s'accélère lorsque T_0 ou β augmente.

Pour les deux hydrocarbures étudiés, l'évolution de L_i est donc le résultat d'une compétition entre les termes $[O_2]^{-\alpha}$ et $\exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$.

Dans la première zone citée précédemment, c'est le terme de concentration qui l'emporte sur le terme exponentiel, puis dans la deuxième zone, les deux termes se compensent, et dans la troisième, c'est le terme exponentiel qui est prépondérant.

Enfin, la décroissance du terme exponentiel s'accélérant lorsque T_0 ou β augmentent, les trois domaines de température ainsi définis se déplacent vers les températures basses lorsque β augmente et vers les hautes températures pour des valeurs croissantes de l'énergie d'activation.

III-1-A-5. Influence de la valeur de la célérité de détonation sur la valeur de L_i

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la valeur de la célérité de détonation mesurée D est toujours voisine mais inférieure à la valeur théorique D_{CJ} correspondante. Bien qu'à la valeur théorique ou à la valeur expérimentale de la célérité de détonation correspondent des états thermodynamiques derrière le choc de la détonation très peu différents, les valeurs de L_i calculées peuvent varier sensiblement car elles dépendent exponentiellement de la température derrière le choc.

En première approximation, on peut considérer qu'une faible diminution des conditions de pression et de température derrière le choc (i.e. $P_C < P_{ZND}$ et $T_C < T_{ZND}$) ne modifie pratiquement pas la densité, le rapport $P_C/T_C = \rho_C$ restant pratiquement constant et proche de $P_{ZND}/T_{ZND} = \rho_{ZND}$. On peut donc, en première approximation, réduire l'expression de L_i à son terme exponentiel, soit :

$$L_i \sim \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right)$$

Dans ces conditions, nous allons examiner comment une petite diminution de célérité modifie la valeur calculée de L_i .

Si l'on pose $\frac{\Delta D}{D_{CJ}} = \frac{D_{CJ} - D}{D_{CJ}} = \varepsilon$ la variation relative de la température derrière le choc est : $\frac{\Delta T}{T_{ZND}} = \frac{T_{ZND} - T}{T_{ZND}} \approx 2\varepsilon$ (car : $T_{ZND} \sim D_{CJ}^2$).

Et la variation correspondante de la longueur d'induction s'écrit :

$$\frac{\Delta L_i}{L_i} = \frac{L_{iZND} - L_i}{L_{iZND}} = 1 - \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}} \frac{T_{ZND} - T}{T}\right)$$

soit, au premier ordre, puisque l'on suppose que $T \sim T_{ZND}$

$$\frac{\Delta L_i}{L_i} \sim 1 - \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}} \frac{T_{ZND} - T}{T_{ZND}}\right) \sim 1 - \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}} 2\varepsilon\right).$$

Dans ces conditions, il apparaît clairement qu'une petite variation relative ε de célérité peut entraîner une modification importante de la valeur de L_i , cette dernière étant étroitement liée à la valeur de l'énergie d'activation réduite Ea/RT_{ZND} du mélange considéré.

L'influence au premier ordre d'un déficit de célérité de détonation par rapport à la célérité théorique sur le calcul de la longueur d'induction L_i est représentée sur la figure III-9 pour trois valeurs d'énergie d'activation globale $Ea/R=23600K$, $19400K$ et $9140K$ et deux températures $T_{ZND}=1500K$ et $1700K$ représentatives des mélanges stœchiométriques CH_4+Air , C_2H_6+Air et H_2+Air respectivement pour $T_0=300K$ et $600K$.

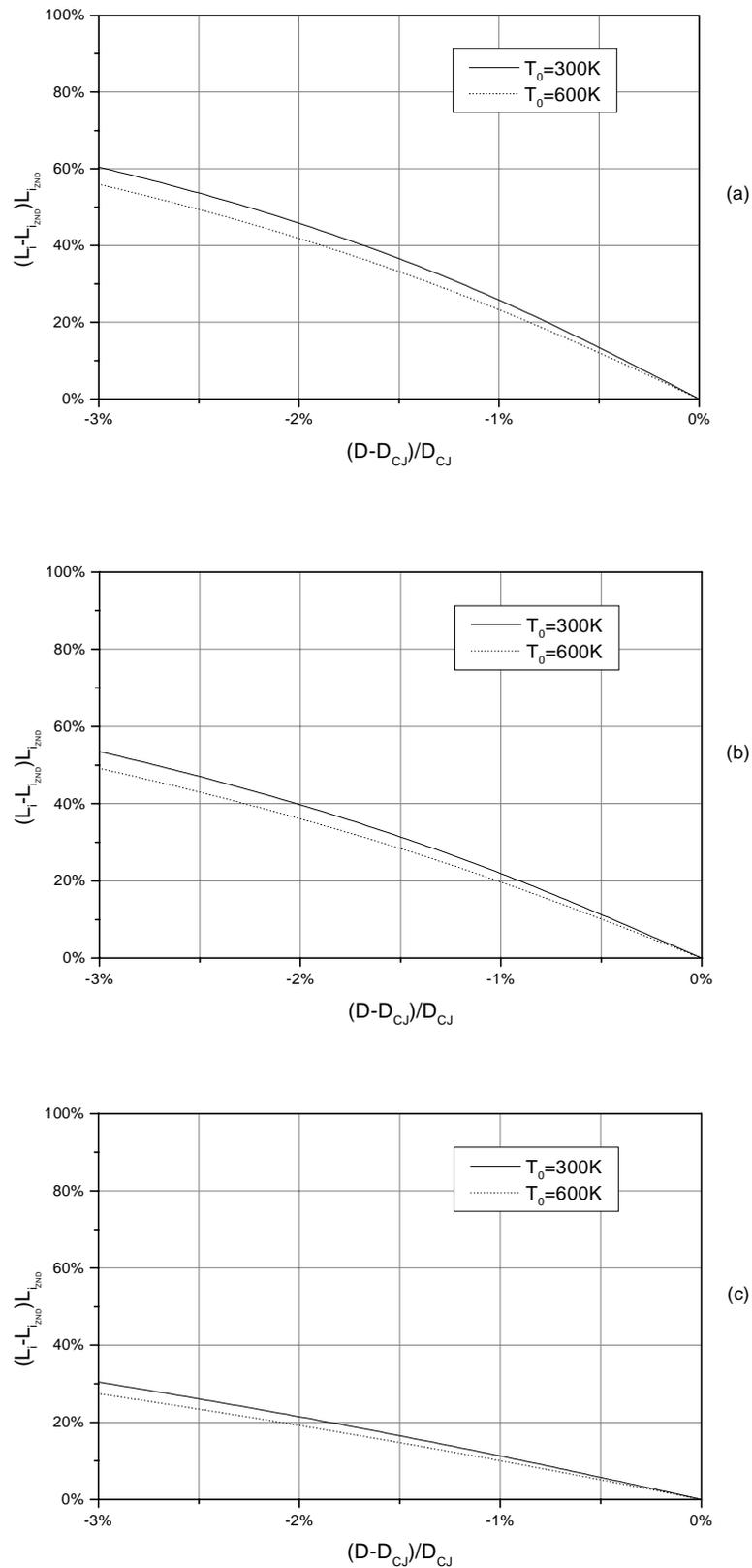


Figure III-9 : Influence d'une petite variation relative de célérité de détonation sur la valeur de L_i pour les trois mélanges stœchiométriques $\text{CH}_4 + \text{Air}$ (a), $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Air}$ (b) et $\text{H}_2 + \text{Air}$ (c).

On peut en déduire que les valeurs mesurées de la largeur λ de la cellule de détonation seront, pour des conditions initiales données, surévaluées par rapport au régime de propagation théorique correspondant puisque la célérité de détonation mesurée D est toujours inférieure à la célérité théorique D_{CJ} .

Pour les mélanges dont l'énergie d'activation réduite est grande ($\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ et $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, où Ea/R_{TZND} vaut entre 12 et 15), un écart de célérité de 3% entraîne une augmentation de la valeur de L_i de 50 à 60%.

L'effet sera moins prononcé pour les mélanges dont l'énergie d'activation réduite est plus faible ($\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, où $Ea/R_{TZND}\approx 5,5$ à température initiale élevée) où un déficit de 3% entraîne une augmentation de L_i de l'ordre de 30%.

Observons sur la figure III-10 l'influence d'une petite variation relative de célérité sur l'allure des courbes $L_i=L_i(P_0)$. A température initiale constante, dans le plan (P_0, L_i) , en considérant qu'à P_0 on a $D=D_{CJ}$ et qu'à $P_0/10$ l'écart relatif entre les valeurs théoriques et expérimentales de D est égal à ε , on obtient deux droites de pentes légèrement différentes selon que l'on utilise $D=(1-\varepsilon)D_{CJ}$ ou $D=D_{CJ}$ pour calculer L_i .

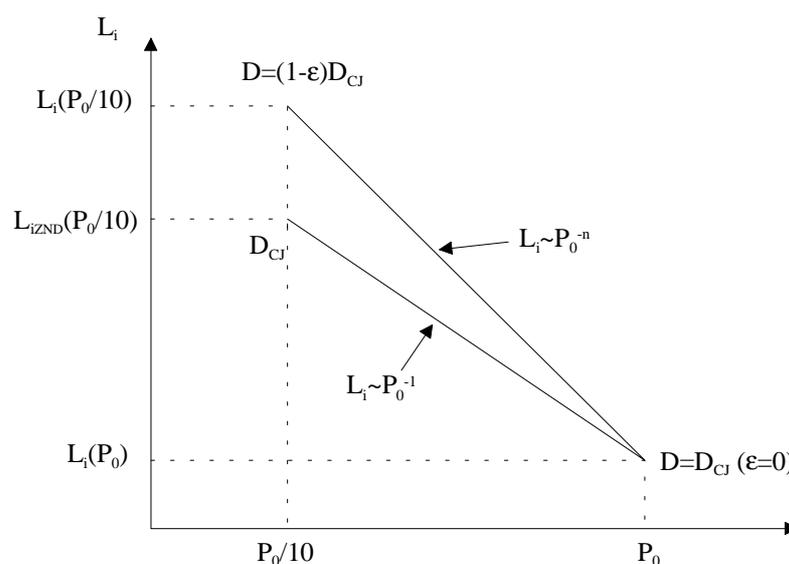


Figure III-10 : Influence qualitative de la valeur de D sur l'allure des courbes $L_i=L_i(P_0)$.

Par exemple, si $\varepsilon=2\%$ pour des mélanges ayant une forte énergie d'activation, $\Delta L_i/L_i$ peut atteindre 60%, ce qui se traduit par une augmentation de la pente de la courbe $L_i=L_i(P_0)$ de $P_0^{-1,0}$ à $P_0^{-1,2}$.

III-1-B. Etude expérimentale

Pour chaque hydrocarbure étudié, nous comparons, en fonction de la pression initiale P_0 , les valeurs mesurées de la célérité de détonation D avec celles calculées à l'aide du code de calcul d'équilibre thermochimique STANJAN.

Nous présentons ci-après les résultats de la mesure de λ en fonction de P_0 . Puis nous discutons l'influence de la célérité mesurée sur la largeur λ de la cellule de détonation.

III-1-B-1. Mélanges méthane-oxygène-azote

B-1-1. Célérité de détonation

Les figures III-11 et III-12 présentent, pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, la comparaison entre les résultats de la mesure de la célérité de détonation D (symboles) et les valeurs théoriques D_{CJ} calculées à l'aide du code de calcul STANJAN (courbes).

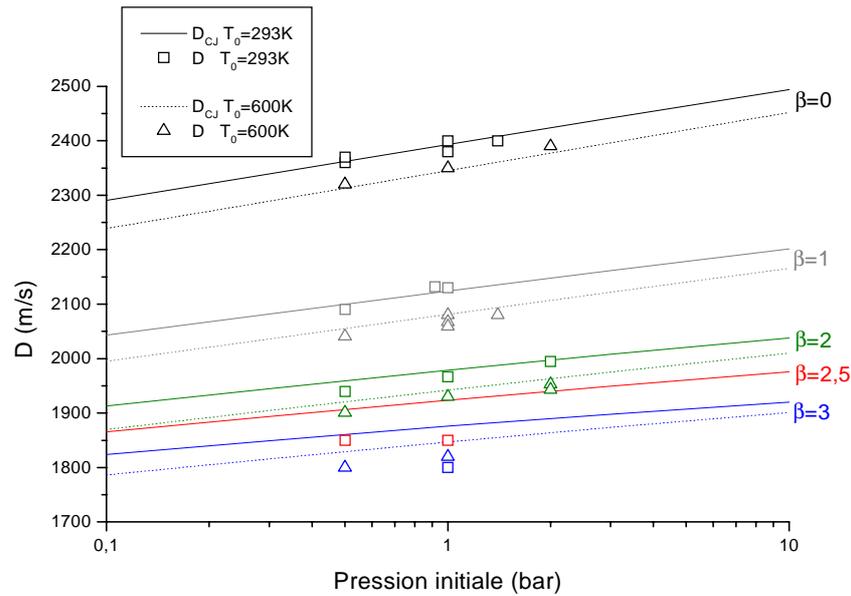


Figure III-11 : Célérité de détonation du mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale pour deux températures initiales ($T_0=293$ et 600K) et plusieurs dilutions β .

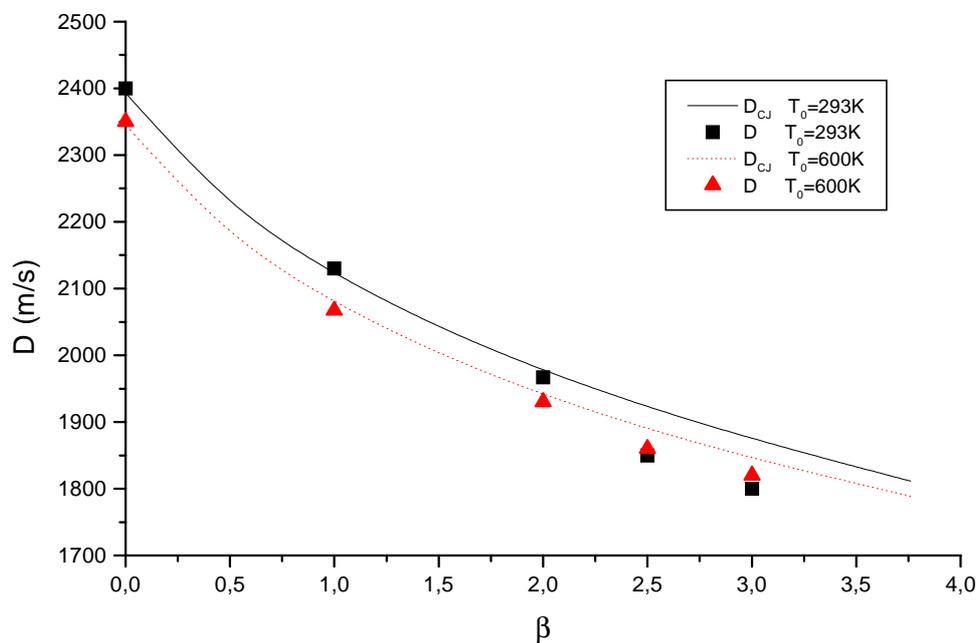


Figure III-12 : Célérité de détonation du mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la dilution β pour deux températures initiales ($T_0=293$ et 600K) et une pression initiale $P_0=1\text{bar}$.

La valeur de la célérité de détonation mesurée est toujours voisine mais inférieure à la valeur théorique correspondante.

L'écart entre les deux valeurs n'évolue pas en fonction de la pression initiale tant que la largeur de cellule de détonation reste suffisamment petite par rapport au diamètre du tube.

Cet écart dépend principalement de la dilution avec l'azote β (cf. figure III-12). D'une manière générale, lorsque β est inférieur à 2, l'écart n'excède pas 1%. En revanche, pour les dilutions plus élevées, l'écart augmente très nettement et atteint 2% à 3,5%.

Le déficit de célérité (supérieur à 1%) apparaît dès que la largeur de la cellule de détonation devient de l'ordre de la taille du diamètre du tube à détonation. Ce déficit de célérité peut être imputé aux pertes thermiques (système non adiabatique) et aux frottements de l'écoulement sur la paroi.

B-1-2. Etude de la variation de λ en fonction de la pression initiale

Les valeurs mesurées de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ ont été reportées en fonction de la pression initiale sur la figure III-13 pour deux températures initiales T_0 (293K et 600K) et pour des dilutions β compatibles avec des tailles de cellules mesurables dans notre tube à détonation ($0 \leq \beta \leq 2,5$). Certains résultats de la littérature ont également été reportés pour comparaison. La ligne horizontale en traits interrompus définit la taille maximale des cellules observables dans notre tube.

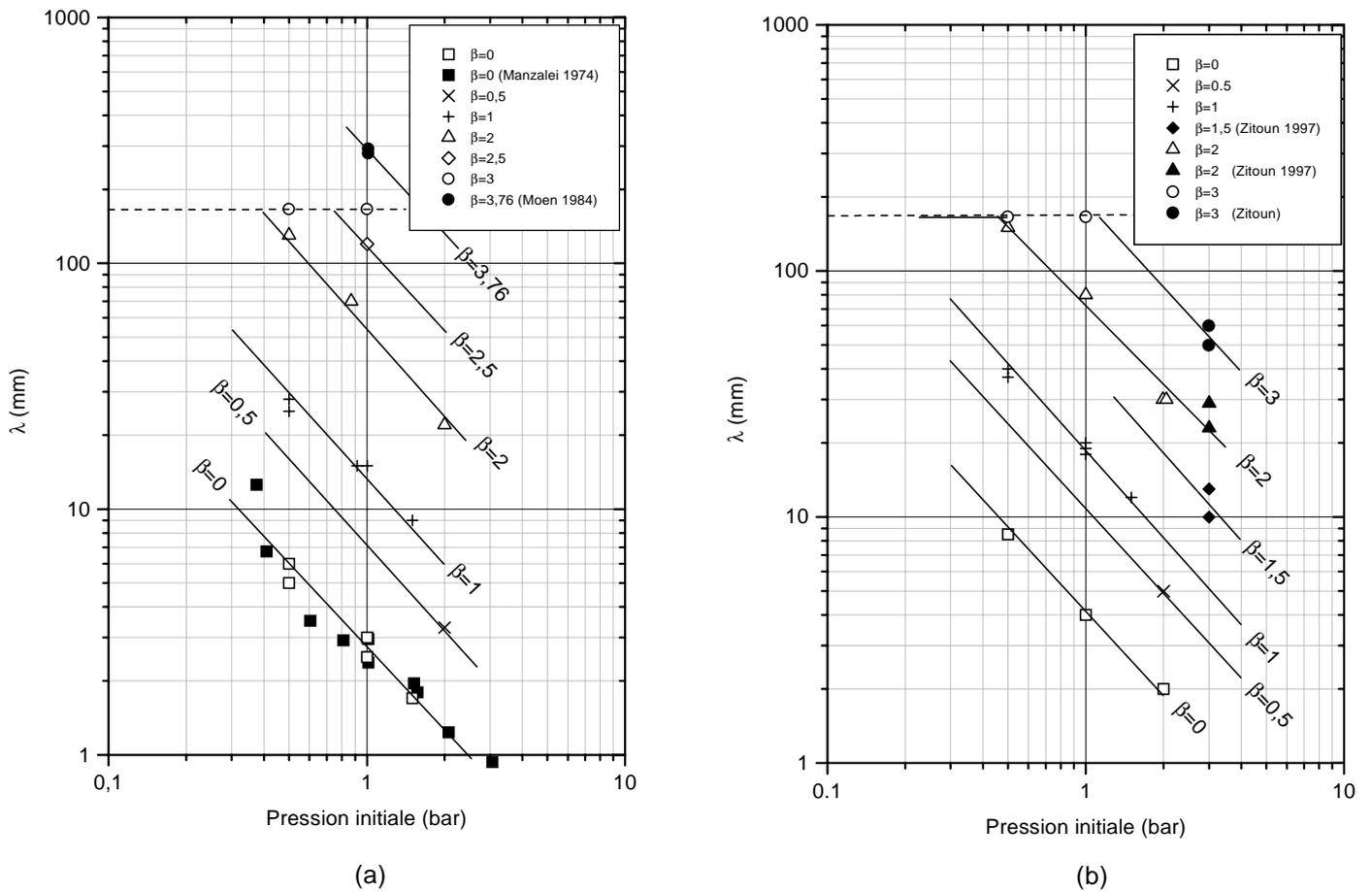


Figure III-13 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale P_0 pour différentes valeurs de β et pour une température initiale T_0 de 293K (a) et 600K (b).

La figure III-13 montre que les valeurs de λ que nous obtenons sont cohérentes avec celles issues de la littérature (Manzalei (1974), Moen (1984) et Zitoun (1997)). Toutefois, le régime marginal de propagation hélicoïdale de la détonation ayant été atteint à partir d'une dilution avec l'azote correspondant environ à $\beta=2,5$ à la pression ambiante, nous nous limiterons à ne commenter ici que les résultats obtenus avec $\beta \leq 2,5$.

L'analyse de la figure III-13 montre que la variation de λ en fonction de la pression initiale P_0 peut s'exprimer sous la forme :

$$\lambda \propto P_0^{-n}$$

avec $n \approx 1,2$ indépendamment de la température initiale T_0 ou de β .

B-1-3. Etude de la variation de λ en fonction de la dilution avec l'azote

La figure III-14 montre l'évolution de la taille de la cellule de détonation des mélanges en fonction de la dilution avec l'azote pour deux températures initiales T_0 (293K et 600K) à une pression initiale P_0 normale de 1bar.

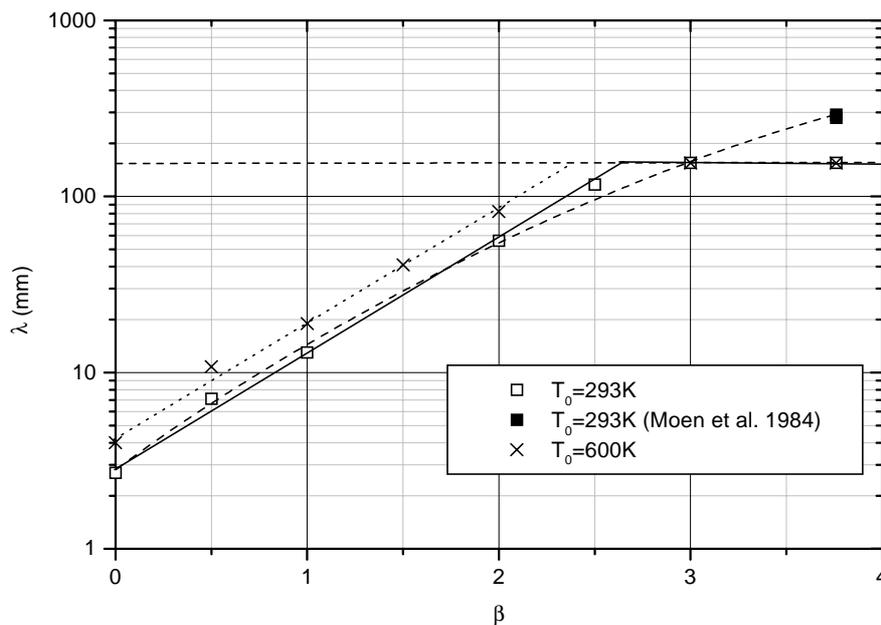


Figure III-14 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $CH_4+2(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la dilution avec l'azote β pour une pression initiale $P_0=1\text{bar}$ et pour une température initiale T_0 de 293K et 600K.

L'évolution de $\log(\lambda)$ en fonction de β à P_0 et T_0 est quasi-linéaire si l'on fait abstraction de la valeur de Moen pour $\beta=3,76$. Nous pouvons donc en déduire la relation suivante :

$$\lambda \propto \exp(A\beta)$$

avec $A \approx 1,52$ pour $T_0=293\text{K}$ et 600K .

Sur le domaine observable ($0 \leq \beta \leq 2,5$), une augmentation de la température initiale conduit systématiquement à une augmentation de λ . Nous obtenons un rapport de tailles de cellules, entre la température ambiante 293K et 600K , équivalent à $\frac{\lambda_{600\text{K}}}{\lambda_{293\text{K}}} = 1,5$. Une augmentation de température, pour une même pression initiale, désensibilise donc les mélanges stœchiométriques $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ dans la gamme $0 \leq \beta \leq 2,5$.

III-1-B-2. Mélanges éthane-oxygène-azote

La présentation des résultats est similaire à celle faite dans le cas du méthane.

B-2-1. Célérité de détonation

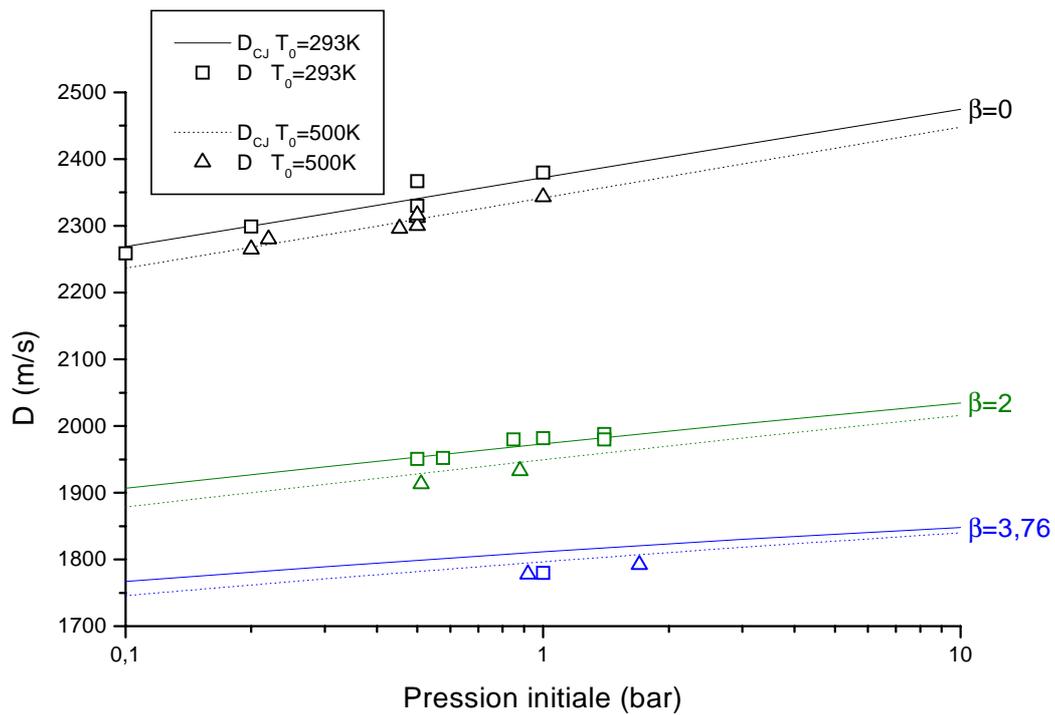


Figure III-15 : Célérité de détonation du mélange $C_2H_6+2(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la pression initiale pour deux températures initiales ($T_0=293$ et $500K$) et plusieurs dilutions β .

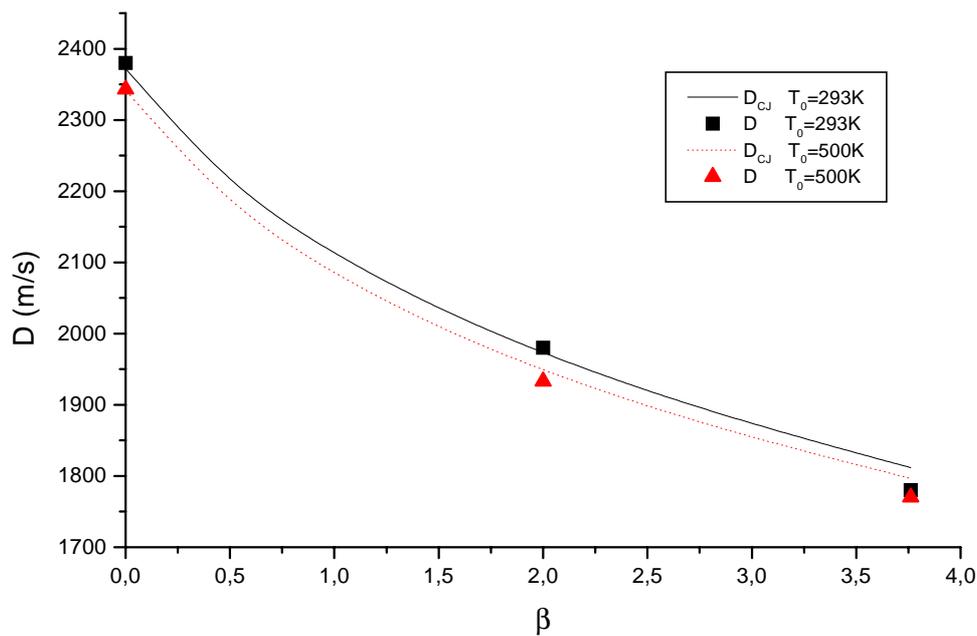


Figure III-16 : Célérité de détonation du mélange $C_2H_6 + 3,5(O_2 + \beta N_2)$ en fonction de la dilution β pour deux températures initiales ($T_0=293$ et $500K$) et une pression initiale $P_0=1bar$.

Les commentaires de ces résultats sont similaires à ceux donnés dans le cas du méthane.

La valeur de la célérité de détonation mesurée est soit égale à la valeur théorique correspondante, soit légèrement inférieure.

L'écart entre les deux valeurs n'évolue pas en fonction de la pression initiale tant que la largeur de cellule de détonation reste suffisamment petite par rapport au diamètre du tube.

Cet écart dépend principalement de la dilution avec l'azote β . Pour $\beta=0$, les valeurs mesurées et théoriques sont en parfait accord. Pour $\beta=2$, l'écart est inférieur à 1% pour $T_0=300K$ et atteint 2% lorsque $T_0=500K$. Et pour $\beta=3,76$, l'écart augmente sensiblement et est égal à environ 2% à 3%.

B-2-2. Etude de la variation de λ en fonction de la pression initiale

L'évolution de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$ a été tracée en fonction de la pression initiale sur la figure III-17 pour deux températures initiales T_0 (293K et 600K) et pour des dilutions β variant de 0 (oxygène pur) à 3,76 (air). La ligne horizontale en traits interrompus définit la taille maximale des cellules observables dans notre tube.

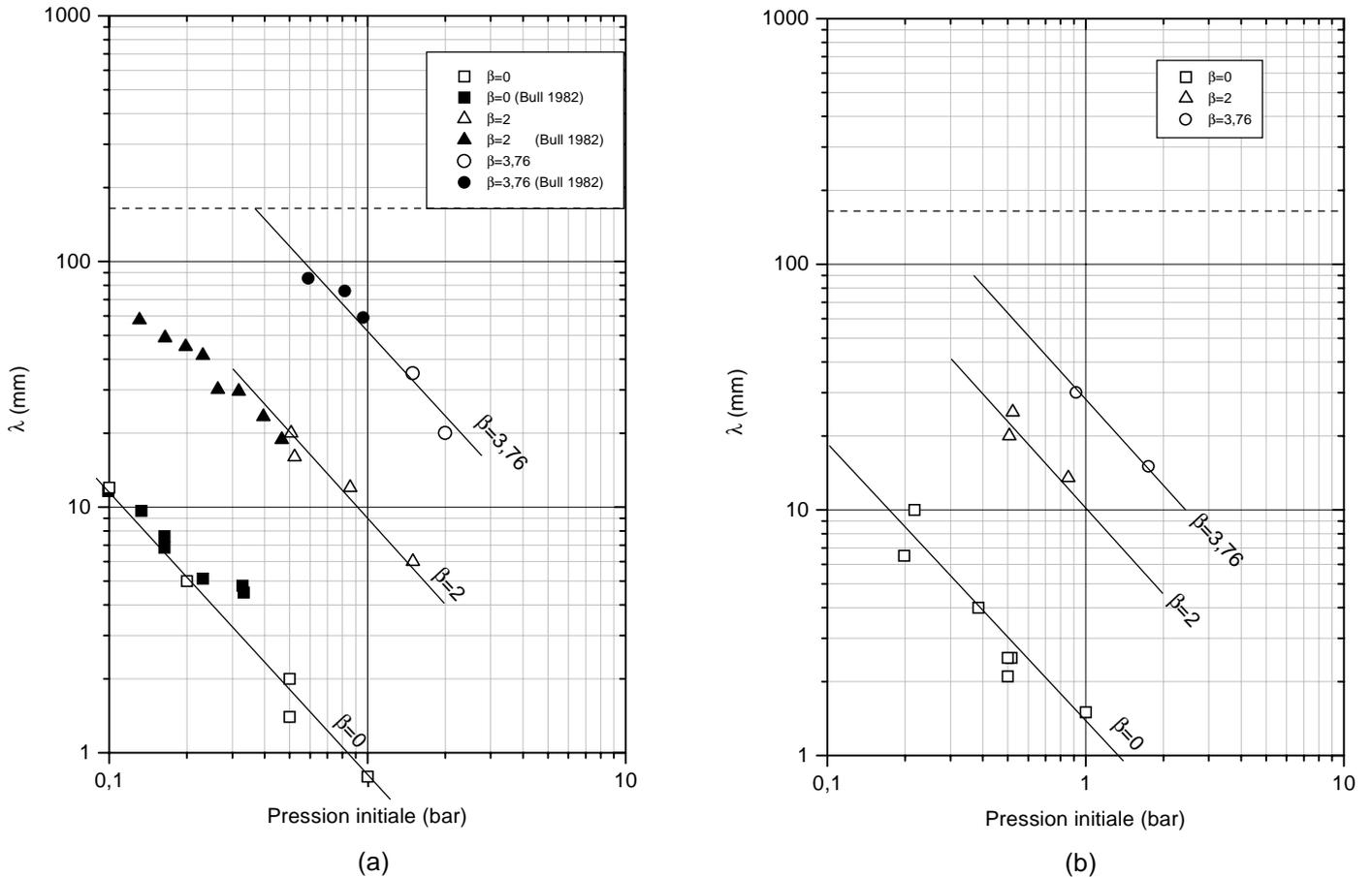


Figure III-17 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la pression initiale P_0 pour différentes valeurs de β et pour deux températures initiales T_0 de 293K (a) et 500K (b).

Pour $T_0=293\text{K}$, les résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature (Bull (1982)). Comme pour les mélanges à base de méthane, l'évolution de λ en fonction de P_0 (cf. figure III-17) est du type :

$$\lambda \propto P_0^{-n}$$

avec $n \approx 1,1$ indépendamment de la température initiale T_0 ou de β .

B-2-3. Etude de la variation de λ en fonction de la dilution avec l'azote

La figure III-18 montre l'évolution de la taille de la cellule de détonation des mélanges en fonction de la dilution avec l'azote (β variant de 0 à 3,76) pour deux températures initiales T_0 (293K et 500K) à la pression initiale $P_0=1\text{bar}$.

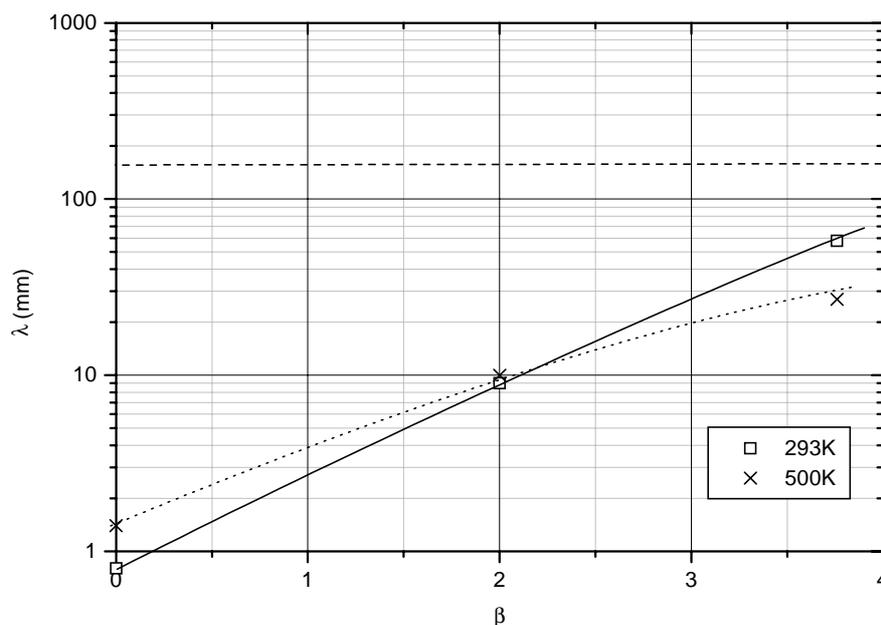


Figure III-18 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la dilution avec l'azote β pour une pression initiale $P_0=1\text{bar}$ et pour deux températures initiales T_0 de 293K et 500K.

La variation de λ en fonction de β (cf. figure III-18) peut s'exprimer sous la forme :

$$\lambda \propto \exp(A\beta)$$

avec A fortement dépendant de la température initiale T_0 , $A=1,15$ pour $T_0=293K$ et $A=1,04$ pour $T_0=500K$.

La dépendance de λ à la température initiale T_0 est fortement liée à la dilution avec l'azote :

- pour $\beta=0$ $\frac{\lambda_{500K}}{\lambda_{293K}} \approx 1,7$: une augmentation de T_0 entraîne une augmentation de λ ;
- pour $\beta=2$ $\frac{\lambda_{500K}}{\lambda_{293K}} \approx 1$: T_0 n'a pas d'influence sur λ ;
- pour $\beta=3,76$ $\frac{\lambda_{500K}}{\lambda_{293K}} \approx 0,5$: λ diminue avec l'augmentation de T_0 .

III-1-C. Comparaison entre la largeur λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction L_i

Dans ce qui suit, nous avons essayé d'établir une corrélation de la forme $\lambda=kL_i$ (cf. paragraphe I-4) entre la largeur moyenne λ de la cellule de détonation et la longueur d'induction chimique L_i . Rappelons que λ est une grandeur caractéristique de la structure tridimensionnelle instationnaire du front réel de détonation et que L_i est une grandeur monodimensionnelle stationnaire calculée à l'aide d'un schéma de cinétique chimique détaillé dans les hypothèses du modèle ZND.

L'évolution du rapport $k=\lambda/L_i$ en fonction des paramètres P_0 , T_0 et β est présentée dans les paragraphes suivants.

III-1-C-1. Etude en fonction de la pression initiale

Nous avons montré au paragraphe III-1-A que l'évolution de L_i en fonction de P_0 était du type :

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

Pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, les valeurs de n sont comprises entre 0,95 et 1,2 ; n diminue très légèrement avec l'augmentation de β .

Pour les mélanges $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, elles sont comprises entre 0,60 et 0,92 pour $T_0=300\text{K}$ et entre 0,77 et 0,97 pour $T_0=600\text{K}$; n diminue sensiblement avec l'augmentation de β (la diminution est accentuée quand T_0 est faible).

D'autre part, nous avons également établi au paragraphe III-1-B que l'évolution de λ en fonction de P_0 avait une allure similaire :

$$\lambda \propto P_0^{-n}$$

avec $n \approx 1,2$ pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ et $n \approx 1,1$ pour les mélanges $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ indépendamment de la température initiale T_0 ou de β .

Qualitativement, les variations de L_i et de λ en fonction de P_0 sont donc semblables.

Pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, tous les schémas de cinétique chimique permettent de simuler une allure correcte des courbes $\lambda=\lambda(P_0)$ en utilisant une loi $\lambda = k.L_i$, car les pentes des droites théoriques et expérimentales sont quasiment identiques (pentes théoriques comprises entre 1,14 et 1,20 et pentes expérimentales $n \approx 1,2$).

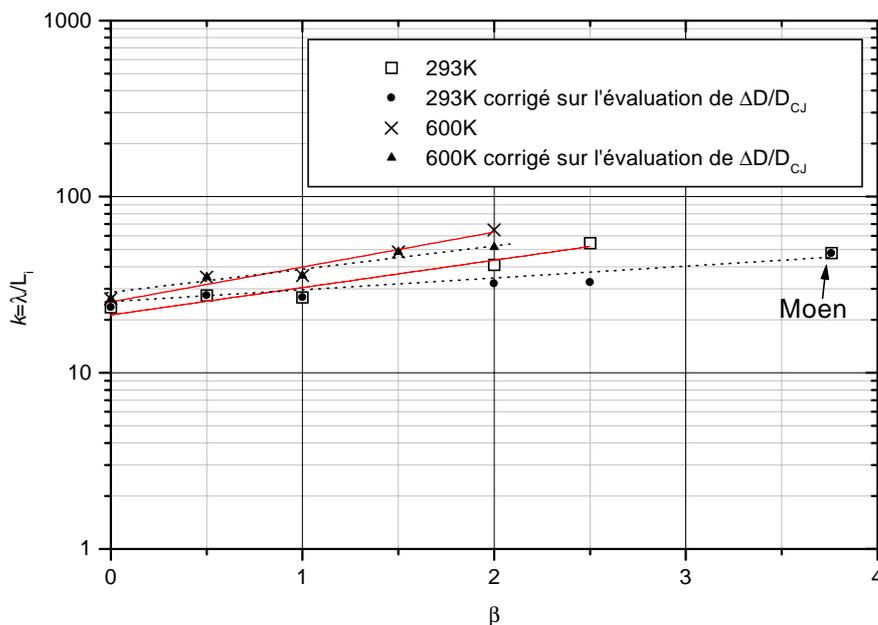
Pour les mélanges $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, les pentes des droites théoriques $L_i=f(P_0)$ ($0,8 < n < 1$) sont légèrement plus faibles que celles des droites expérimentales $\lambda=f(P_0)$ ($n \approx 1,1$). Lorsque la dilution augmente, pour le méthane, les pentes des courbes théoriques restent compatibles avec celles observées expérimentalement. En revanche, pour l'éthane, elles s'écartent de plus en plus de la valeur mesurée. Seul le schéma de cinétique chimique de

Westbrook reproduit correctement l'allure des courbes $\lambda=\lambda(P_0)$. En effet, c'est le seul schéma qui prévoit une pente n proche de 1 compatible avec les mesures (cf. tableau III-2). Le schéma de Miller et Bowman donne des valeurs particulièrement éloignées de la réalité.

III-1-C-2. Etude en fonction de la dilution avec l'azote β et de la température initiale T_0

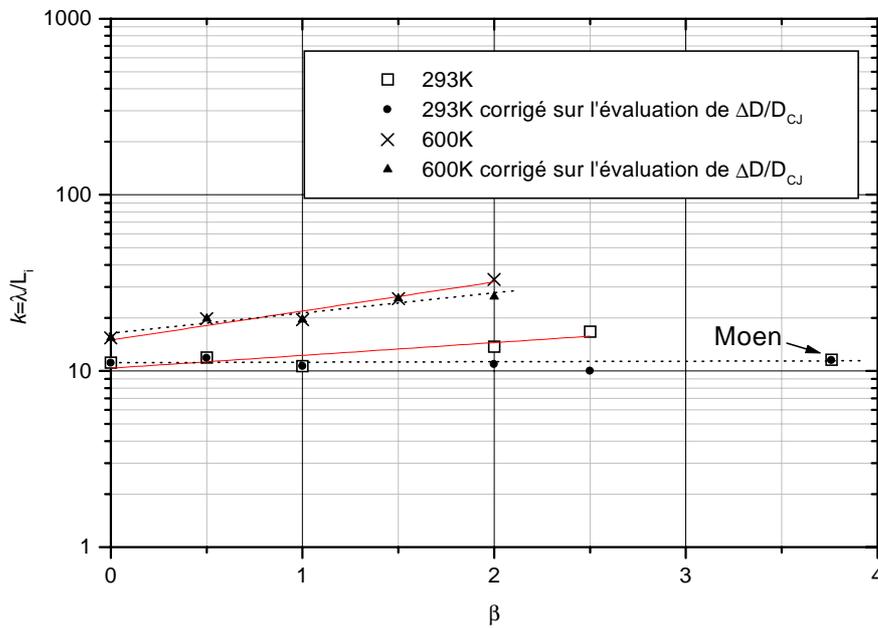
Nous avons établi que la valeur du rapport $k=\lambda/L_i$ en fonction de la pression initiale P_0 peut être assimilée à une valeur constante. Nous travaillerons donc à la pression ambiante (1bar) pour étudier le rapport λ/L_i en fonction de β et de T_0 .

Les figures III-19 et III-20 montrent respectivement, pour le méthane et l'éthane, l'évolution du rapport λ/L_i en fonction de la dilution avec l'azote β à deux températures initiales 293K et 600K (pour le méthane) ou 500K (pour l'éthane) pour une pression initiale de 1bar. Les symboles blancs (\square et \times) représentent le rapport $k=\lambda/L_i$ avec L_i calculée pour une célérité de détonation D_{CJ} et les symboles pleins (\blacktriangle et \bullet) celui évalué en tenant compte, pour L_i , d'une correction sur l'écart de célérité $(D-D_{CJ})/D_{CJ}$.



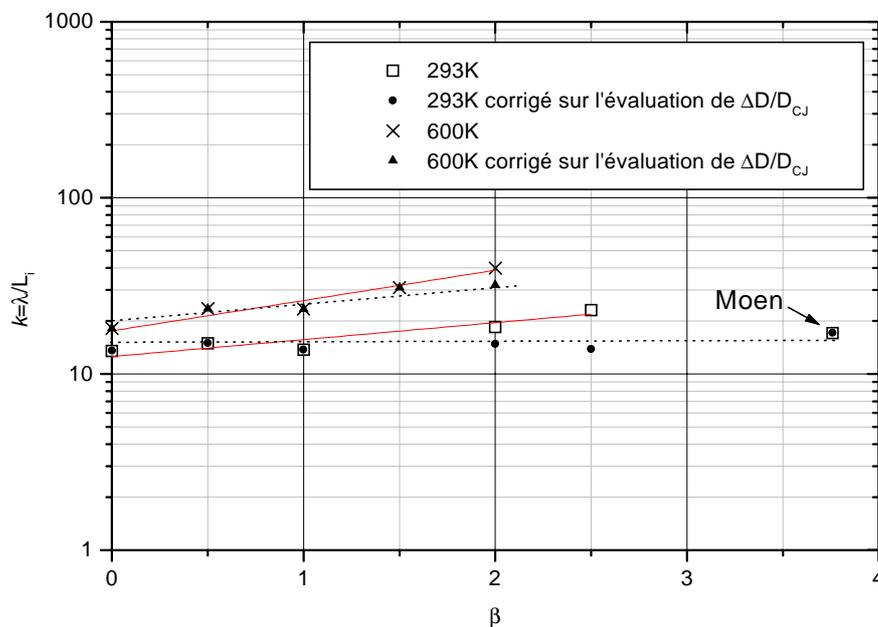
Mélange:
 $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

(a) Schéma de Baulch et al.



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

(b) Schéma de Frenklach et al. (1995)



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

(c) Schéma de Frenklach et al. (1999)

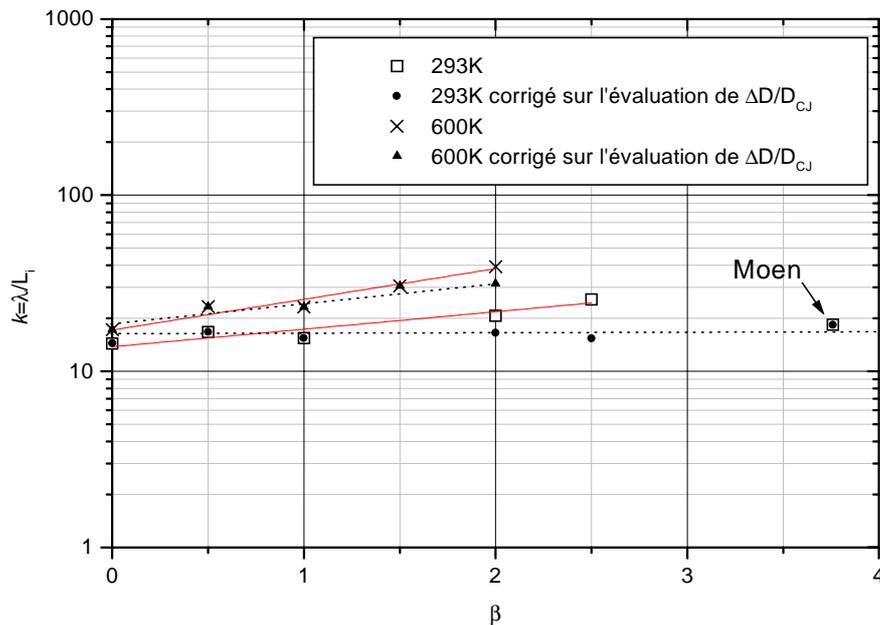
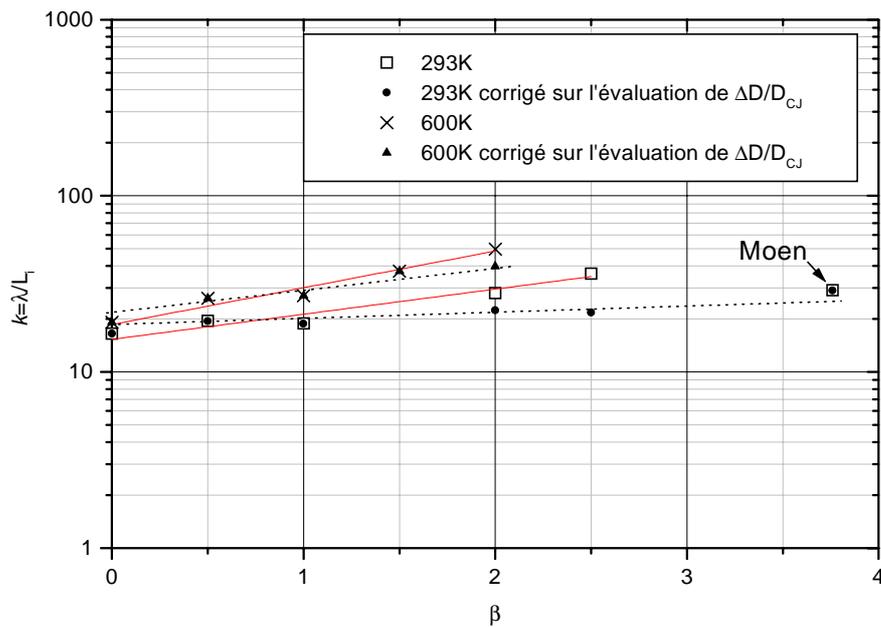


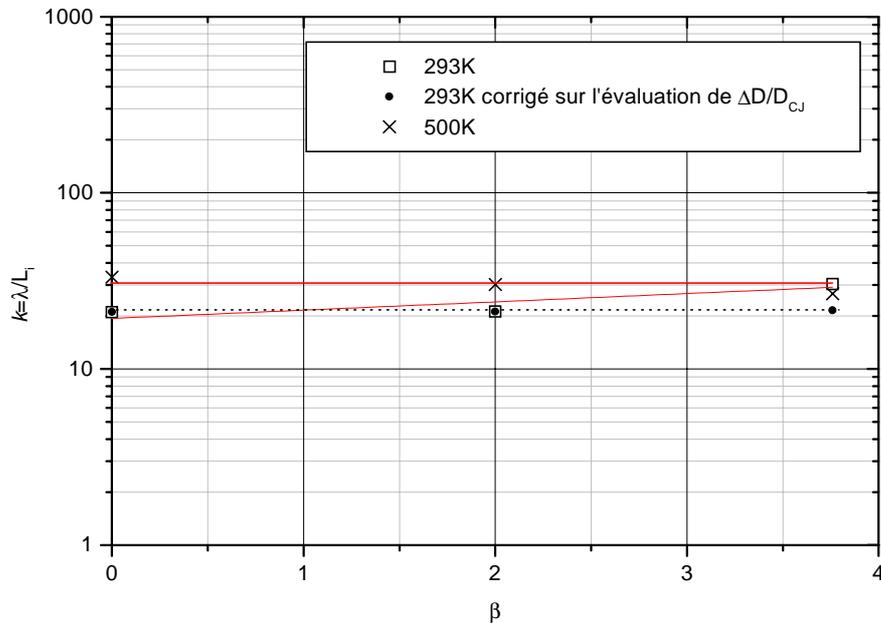
Figure III-19 : Comparaison de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction calculée avec les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. (a), Frenklach et al. (1995) (b), Frenklach et al. (1999) (c), Miller et Bowman (d) et Westbrook (e) pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la dilution avec l'azote β pour deux températures initiales T_0 de 293K et 600K à la pression initiale $P_0=1\text{bar}$. En pointillés, les rapports k sont donnés après correction de L_i tenant compte du déficit de célérité de la détonation réelle par rapport à la théorie.

Pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, la figure III-19 montre que le rapport k est :

- 1°) pour $T_0=293\text{K}$, faiblement croissant lorsque β varie de 0 à 2,5. Celui-ci augmente environ d'un facteur 2 lorsque β varie de 0 à 2,5 (rappelons que $\beta=2,5$ est la limite supérieure compatible avec notre tube à détonation pour mesurer des tailles de cellules pour le méthane à la pression ambiante) ; compte tenu du fait que la célérité expérimentale $D(\beta=2,5)$ est inférieure de 2 à 2,5% à D_{CJ} , la taille des cellules observées λ devrait avoisiner $\lambda \sim 2\lambda_{\text{CJ}}$ justifiant l'écart observé de k . En effet, les rapports k sont quasiment constants en fonction de β lorsque le calcul de L_i prend en compte la célérité D expérimentale ;
- 2°) pour $T_0=600\text{K}$, k est plus fortement croissant. La prise en compte de la célérité expérimentale de détonation ne change pas cette tendance.

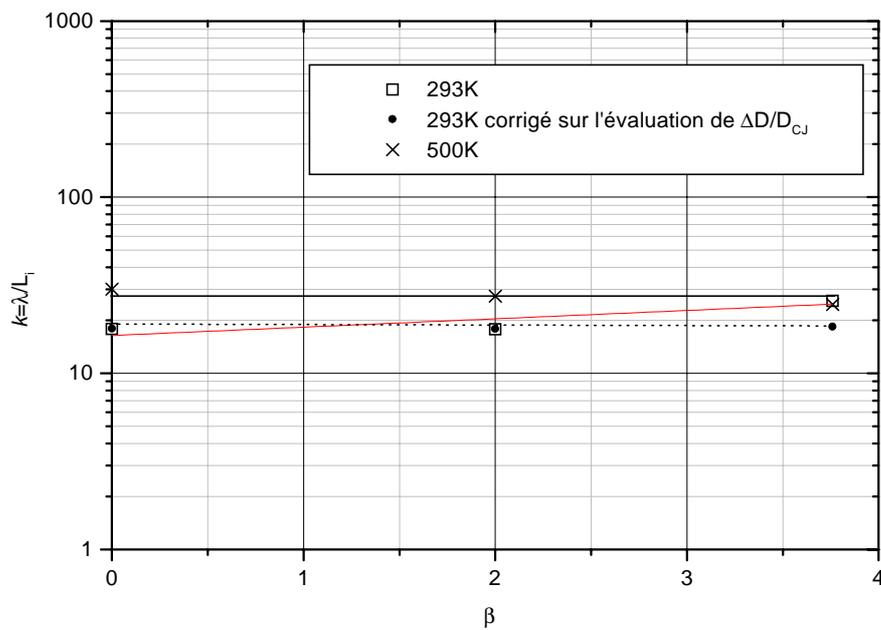
Le coefficient k est une fonction croissante de la température initiale. En effet, rappelons que les longueurs d'induction diminuent lorsque la température initiale augmente alors que nous observons le comportement inverse pour l'évolution de la taille de cellule. Les modèles que nous avons choisis ne peuvent donc pas directement prédire l'évolution de λ en fonction de T_0 .

Pour les mélanges $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, la figure III-20 montre, après correction de la valeur de L_i pour les mélanges à $T_0=300\text{K}$ et $\beta=3,76$, que le rapport k ne varie pas en fonction de β . Il est aussi une fonction croissante de la température initiale.



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

(a) Schéma de Frenklach et al.
 (1995)



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

(b) Schéma de Frenklach et al.
 (1999)

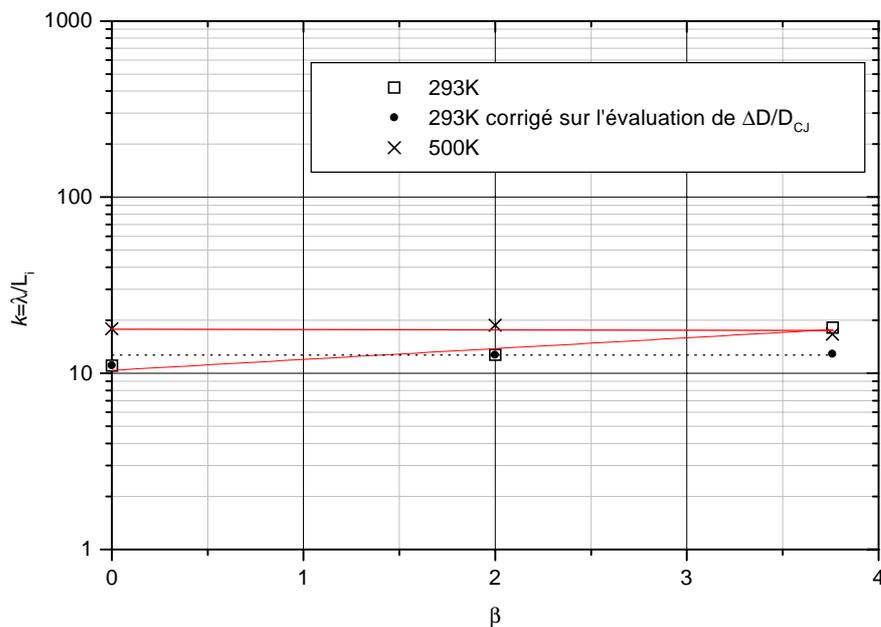
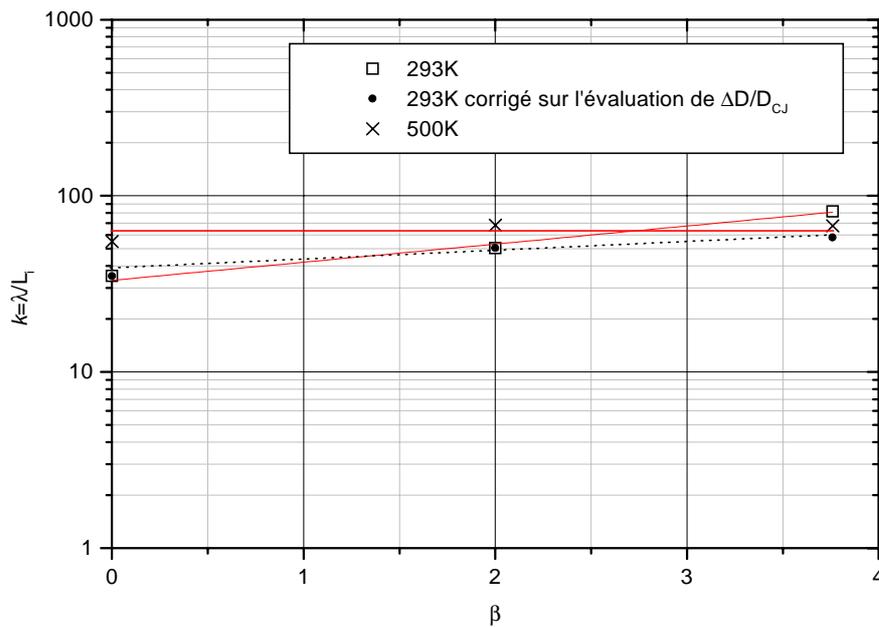


Figure III-20 : Comparaison de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction calculée avec les schémas de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995) (a), Frenklach et al. (1999) (b), Miller et Bowman (c) et Westbrook (d) pour les mélanges $C_2H_6 + 3,5(O_2 + \beta N_2)$ en fonction de la dilution avec l'azote β pour deux températures initiales T_0 de 293K et 500K à la pression initiale $P_0 = 1 \text{ bar}$. En pointillés, les rapports k sont donnés après correction de L_i tenant compte du déficit de célérité de la détonation réelle par rapport à la théorie.

Les tableaux III-5 et III-6 regroupent les valeurs de k en fonction de β pour $T_0=293\text{K}$ et 500K ou 600K obtenues pour les mélanges de méthane et d'éthane pour les différents schémas de cinétique chimique.

Schéma de cinétique chimique	$k(T_0=293\text{K})$	$k(T_0=600\text{K})$
Baulch et al.	$23 \exp(0,18\beta)$	$29 \exp(0,25\beta)$
Frenklach et al. (1995) (GRI-mech 2.11)	11	$16 \exp(0,26\beta)$
Frenklach et al. (1999) (GRI-mech 3.0)	15	$19 \exp(0,27\beta)$
Miller et Bowman	21	$21 \exp(0,35\beta)$
Westbrook	16	$19 \exp(0,27\beta)$

Tableau III-5 : Valeur de $k=\lambda/L_i$ pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

Schéma de cinétique chimique	$k(T_0=293\text{K})$	$k(T_0=500\text{K})$
Frenklach et al. (1995) (GRI-mech 2.11)	21	30
Frenklach et al. (1999) (GRI-mech 3.0)	18	27
Miller et Bowman	50	63
Westbrook	12	18

Tableau III-6 : Valeur de $k=\lambda/L_i$ pour les mélanges $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

Par exemple, pour le schéma de cinétique chimique de Westbrook, nous pouvons comparer, sur les figures III-21 et III-22, l'évolution de λ mesurée et de λ calculée ($\lambda=kL_i$) en fonction de P_0 pour plusieurs dilutions avec l'azote et pour deux températures initiales T_0 (293K et 600K pour CH_4 , ou 293K et 500K pour C_2H_6). Les courbes en pointillés représentent l'évolution de λ calculée à partir de la valeur de L_i obtenue avec la célérité de détonation mesurée. Sur ces figures, nous avons repris les valeurs des tableaux III-5 et III-6, c'est à dire, pour le méthane, $k(T_0=293\text{K})=16$ et $k(T_0=600\text{K})=20$ et, pour l'éthane, $k(T_0=293\text{K})=12$ et $k(T_0=500\text{K})=18$.

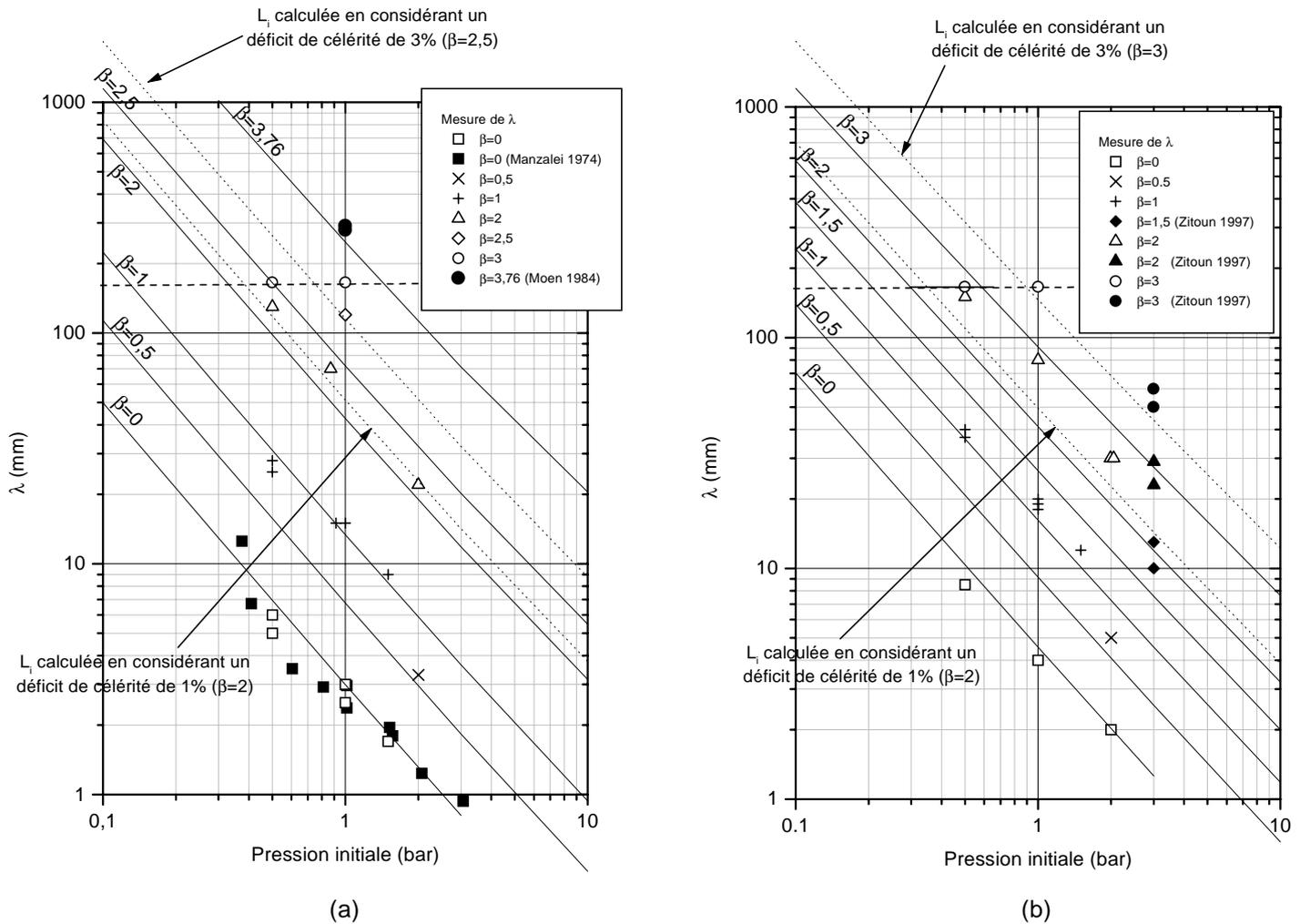


Figure III-21 : Comparaison de l'évolution de λ et de $\lambda=k.L_i$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Westbrook pour le mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale pour deux températures T_0 de 300K où $k=16$ (a) et 600K où $k=20$ (b).
 Les courbes en trait plein représentent l'évolution de L_i évaluée à partir de D_{CJ} , celles en trait interrompu celle de L_i corrigée sur l'évaluation de l'écart $(D_{CJ}-D)/D_{CJ}$.

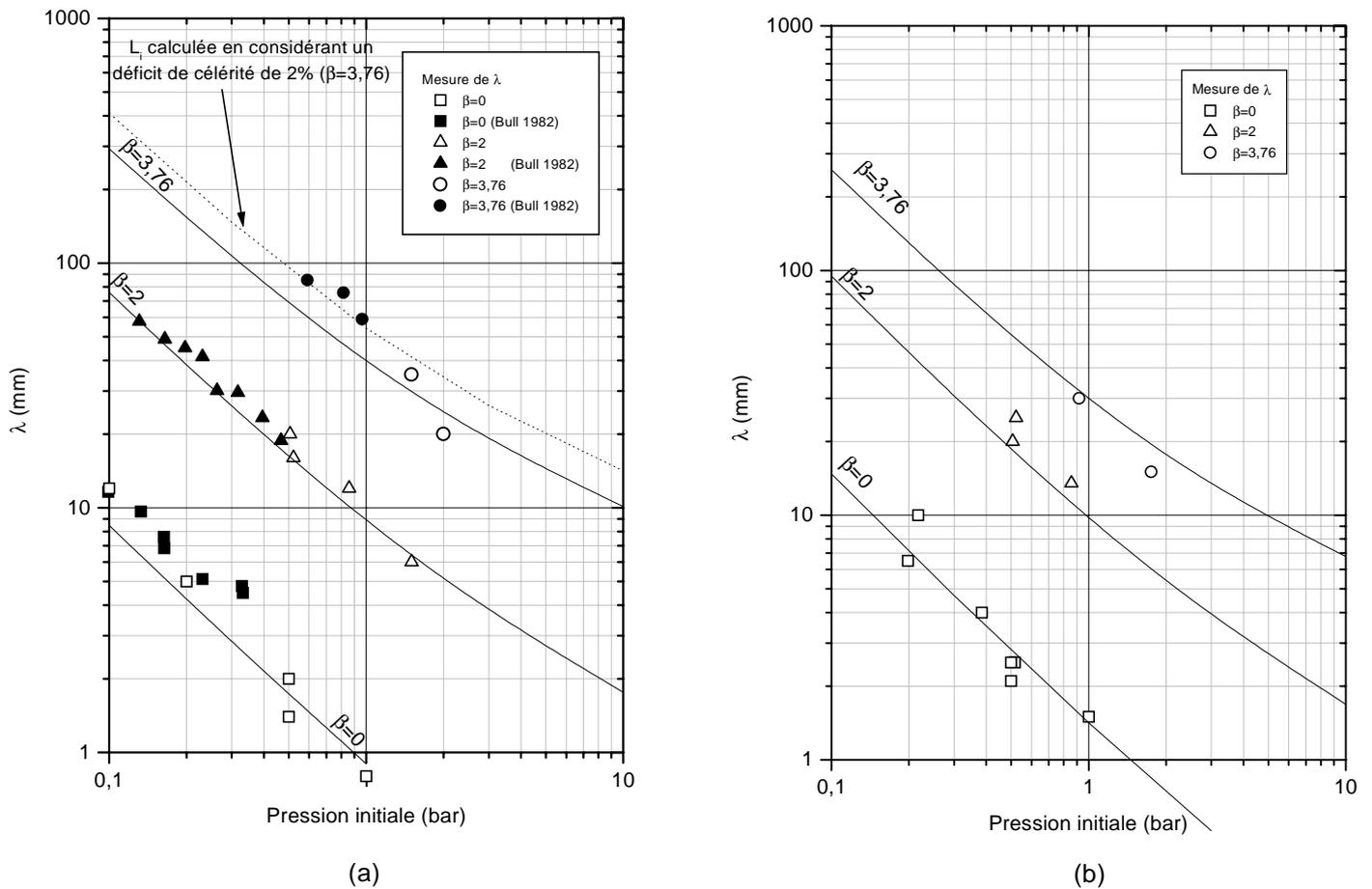


Figure III-22 : Comparaison de l'évolution de λ et de $k.L_i$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Westbrook pour le mélange $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale pour deux températures T_0 de 300K où $k=12$ (a) et 500K où $k=18$ (b).

Les courbes en trait plein représentent l'évolution de L_i évaluée à partir de D_{CJ} , celles en trait interrompu celle de L_i corrigée sur l'évaluation de l'écart $(D_{CJ}-D)/D_{CJ}$.

Les figures III-21 et III-22 confirment que les valeurs de λ calculées en tenant compte de la célérité de détonation mesurée représentent très bien les valeurs de λ mesurées.

III-2. L'hydrogène H₂

III-2-A. Etude numérique

III-2-A-1. Longueur d'induction en fonction de la pression initiale

La longueur d'induction L_i des mélanges calculée au moyen des différents schémas de cinétique chimique est représentée en fonction de la pression initiale P_0 pour cinq valeurs de β (0 ; 1 ; 2 ; 3 et 3,76) et de deux valeurs de T_0 (300K et 600K) sur la figure III-23. L'analyse des résultats montre que l'évolution de L_i n'est pas une fonction monotone de la pression initiale.

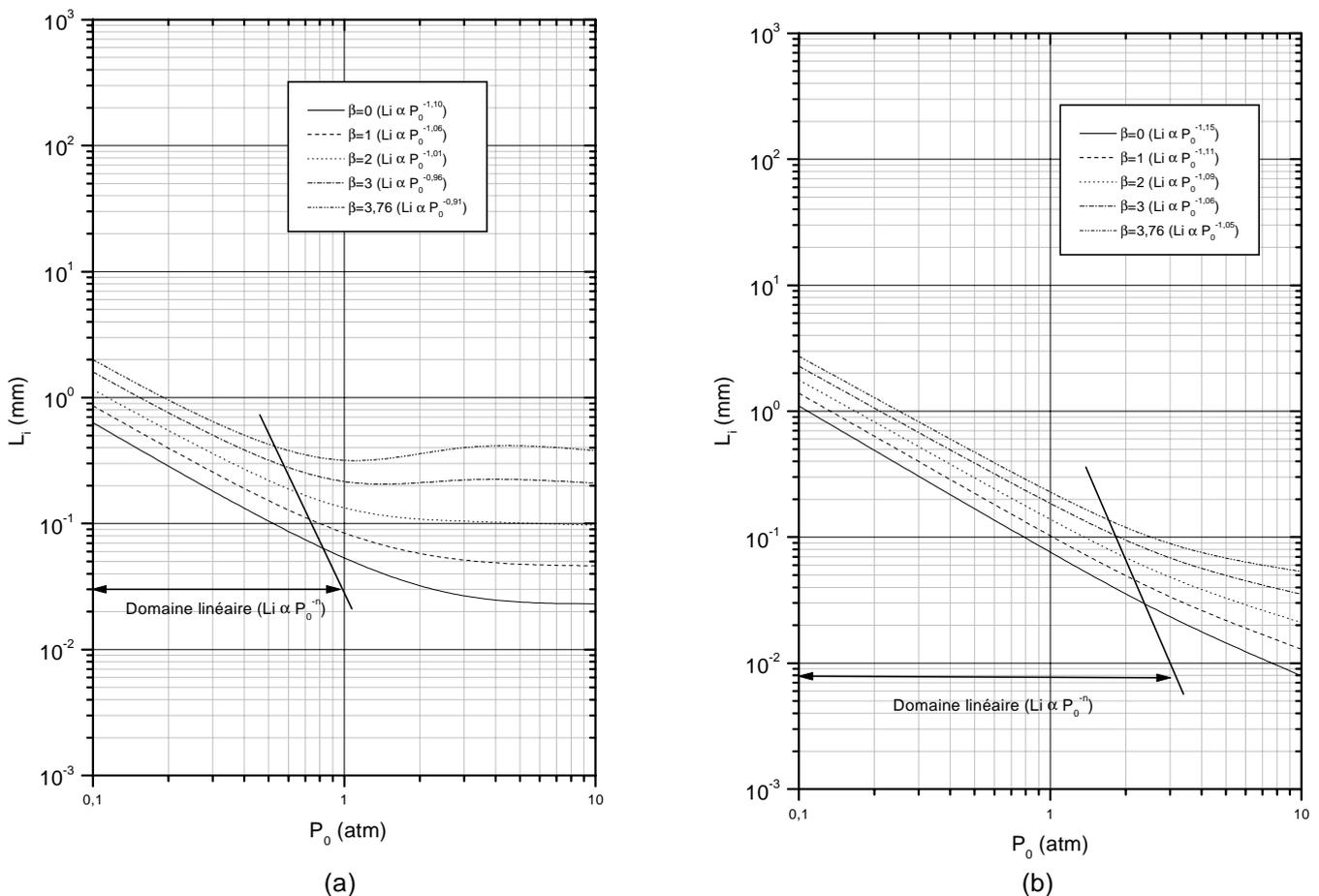


Figure III-23 : Variation de la longueur d'induction L_i en fonction de P_0 pour différentes valeurs de β et deux températures initiales T_0 (300K (a) et 600K (b)) pour le mélange $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Baulch et al.

L'évolution particulière de L_i en fonction de P_0 est la conséquence du mécanisme spécifique de la cinétique chimique de l'hydrogène. Elle résulte de la compétition entre la réaction principale de branchement de chaîne $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$ et la réaction de recombinaison ou de rupture de chaîne à trois corps $H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$ (Westbrook et Urtiew (1982), Shepherd (1986), Lewis et Von Elbe (1987), Plasters et al. (1989), He (1991)).

Nous obtenons pour L_i en fonction de P_0 :

1°) d'abord une décroissance qui est proportionnelle à P_0^{-n} . Dans cette région, la réaction de branchement de chaîne est plus rapide que la réaction de rupture. La cinétique chimique est principalement contrôlée par la réaction de branchement de chaîne ; dans cette région, les valeurs de n liées aux différents schémas de cinétique chimique et aux différentes conditions initiales sont comprises entre 0,89 et 1,15 ; n diminue très légèrement avec l'augmentation de β . Les valeurs de n sont regroupées dans le tableau suivant :

Schéma de cinétique chimique		T =300K	T =600K
Baulch et al.	$\beta=0$	$n=1,10$	$n=1,15$
	$\beta=1$	$n=1,06$	$n=1,11$
	$\beta=2$	$n=1,01$	$n=1,09$
	$\beta=3$	$n=0,96$	$n=1,06$
	$\beta=3,76$	$n=0,91$	$n=1,05$
Frenklach et al. (GRI-mech 2.11)	$\beta=0$	$n=1,09$	$n=1,12$
	$\beta=1$	$n=1,07$	$n=1,10$
	$\beta=2$	$n=1,06$	$n=1,09$
	$\beta=3$	$n=0,97$	$n=1,08$
	$\beta=3,76$	$n=0,91$	$n=1,06$
Frenklach et al. (GRI-mech 3.0)	$\beta=0$	$n=1,08$	$n=1,11$
	$\beta=1$	$n=1,04$	$n=1,09$
	$\beta=2$	$n=1,01$	$n=1,07$
	$\beta=3$	$n=0,95$	$n=1,05$
	$\beta=3,76$	$n=0,89$	$n=1,04$
Miller et Bowman	$\beta=0$	$n=1,09$	$n=1,12$
	$\beta=1$	$n=1,07$	$n=1,10$
	$\beta=2$	$n=1,04$	$n=1,08$
	$\beta=3$	$n=1,01$	$n=1,07$
	$\beta=3,76$	$n=0,97$	$n=1,05$
Westbrook	$\beta=0$	$n=1,12$	$n=1,13$
	$\beta=1$	$n=1,10$	$n=1,11$
	$\beta=2$	$n=1,04$	$n=1,10$
	$\beta=3$	$n=0,96$	$n=1,08$
	$\beta=3,76$	$n=0,92$	$n=1,07$

Tableau III-7 : Pente des droites $\lambda=P_0^{-n}$ pour les mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ hors du domaine de la seconde limite d'explosion.

2°) puis, une augmentation de L_i plus ou moins sensible selon la dilution par l'azote et la température initiale. Dans cette région, la réaction de recombinaison devient plus rapide que la réaction de branchement réduisant ainsi le taux de formation de radicaux libres et rallongeant donc la zone d'induction. Cette région correspond à la deuxième limite étendue d'explosion. On observe que la deuxième limite d'explosion apparaît pour une pression initiale d'autant plus faible que la température initiale est basse et que la dilution par l'azote est forte. Elle dépend forcément du modèle de cinétique chimique (cf. figure III-24). Pour notre domaine d'étude, la deuxième limite se manifeste à partir d'une pression initiale de 1atm pour une température initiale de 300K, et d'environ 3atm pour une température initiale de 600K ;

3°) enfin, lorsque la pression croît, une amorce de décroissance de L_i s'effectue comme dans la première partie en P_0^{-n} . La réaction de recombinaison est contrebalancée par les réactions du second ordre. Ces réactions viennent consommer, par exemple HO_2 , au fur et à mesure de sa formation et donner des radicaux libres OH (Westbrook et Urtiew (1982)) :



Nous comparons ensuite (cf. figure III-24) les résultats obtenus au moyen des différents schémas de cinétique chimique en fonction de P_0 pour deux valeurs de β (0 et 3,76) et deux valeurs de T_0 (300K et 600K).

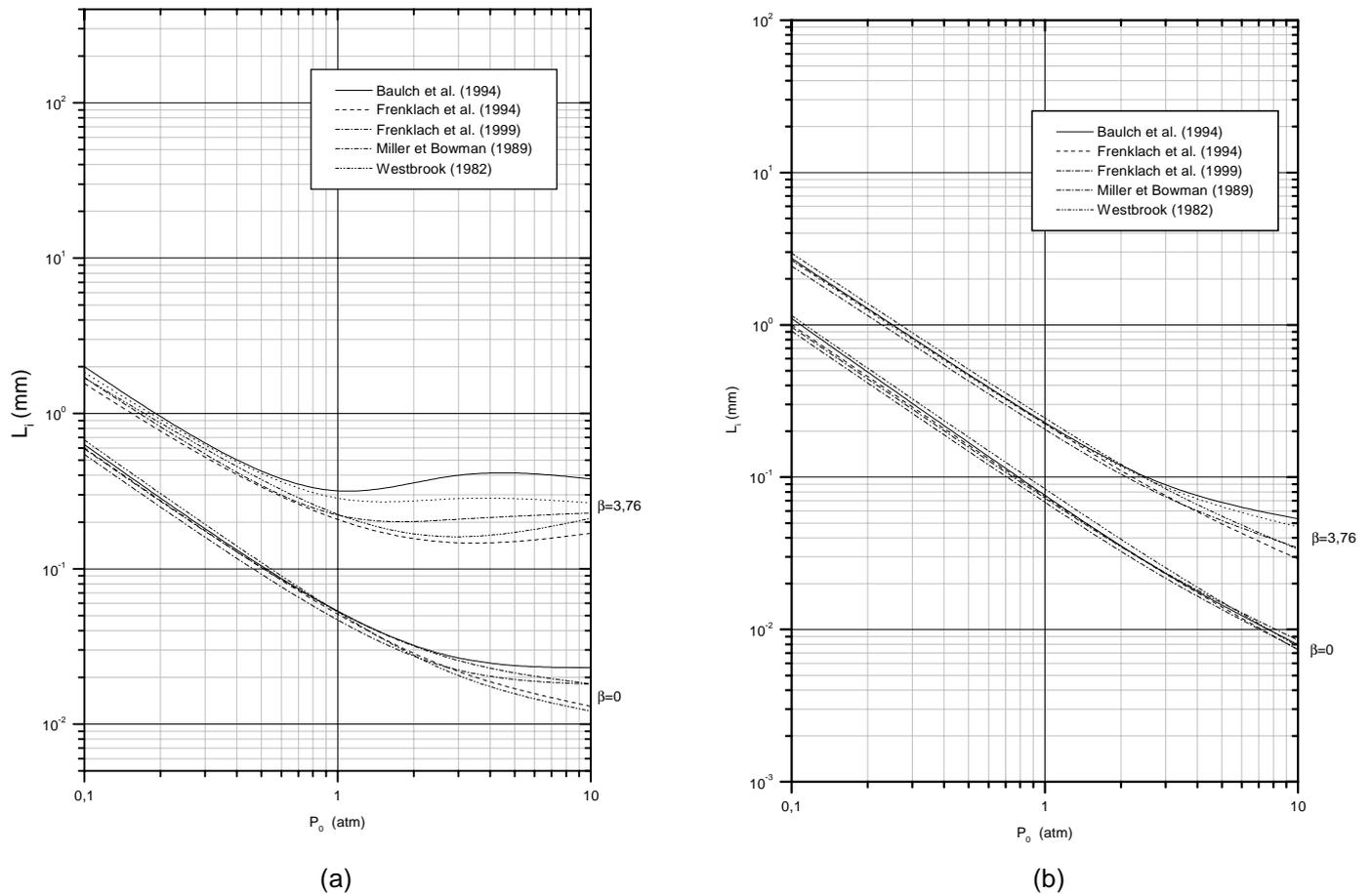


Figure III-24 : Comparaison en fonction du schéma de cinétique chimique de l'évolution de la longueur d'induction L_i en fonction de P_0 pour deux valeurs de β (l'oxygène pur $\beta=0$ et l'air $\beta=3,76$) et deux températures initiales T_0 (300K (a) 600K (b)) pour le mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$.

La figure III-24 montre qu'avant que la deuxième limite d'explosion ne soit atteinte, les différents schémas de cinétique chimique produisent des évolutions de L_i en fonction de P_0 équivalentes à une légère variation de n près. La valeur absolue de L_i ne dépend quasiment pas du schéma choisi.

Toutefois, les différents schémas de cinétique chimique ne s'accordent pas complètement sur l'apparition de la seconde limite d'explosion. Les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. et de Frenklach et al. (1999) font apparaître cette zone pour des

pressions légèrement inférieures aux autres mécanismes. L'amplitude est également plus forte pour le schéma de Baulch et al.

III-2-A-2. Passage à une cinétique chimique globale

Comme pour le méthane et l'éthane, sur la partie linéaire de l'évolution de L_i en fonction de P_0 (cf. figures III-23 et III-24), nous pouvons représenter l'ensemble des longueurs d'induction chimique calculées à l'aide d'une cinétique chimique détaillée par une loi globale du type Arrhenius. Cette loi globale n'est évidemment plus valable dès qu'on atteint le domaine de la seconde limite d'explosion.

Les lois globales que nous avons établies sont de la forme suivante :

$$L_i = A \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$

Les coefficients des lois globales sont regroupés pour chaque schéma de cinétique chimique dans le tableau III-8.

Modèle	A	α	Ea/R
Baulch	$3,82 \cdot 10^{-12}$	0,937	9590
Frenklach et al. (1995)	$4,17 \cdot 10^{-12}$	0,955	9140
Frenklach et al. (1999)	$4,83 \cdot 10^{-12}$	0,920	9310
Miller et Bowman	$4,97 \cdot 10^{-12}$	0,944	8820
Westbrook	$5,06 \cdot 10^{-12}$	-0,963	8920

Tableau III-8 : Coefficients de la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i pour chaque schéma de cinétique chimique détaillée pour le mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$.

III-2-A-3. Longueur d'induction en fonction de la dilution avec l'azote

Les résultats caractéristiques sont regroupés sur les figures III-25 et III-26. Pour chaque schéma de cinétique chimique, nous présentons, sur la partie gauche de la figure, l'évolution de L_i en fonction de β paramétrée en fonction de la température initiale (la pression initiale est égale à 1atm) ; et sur la partie droite de la figure, la variation adimensionnée des différents paramètres présents dans la formule globale

$$L_i = A \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right).$$

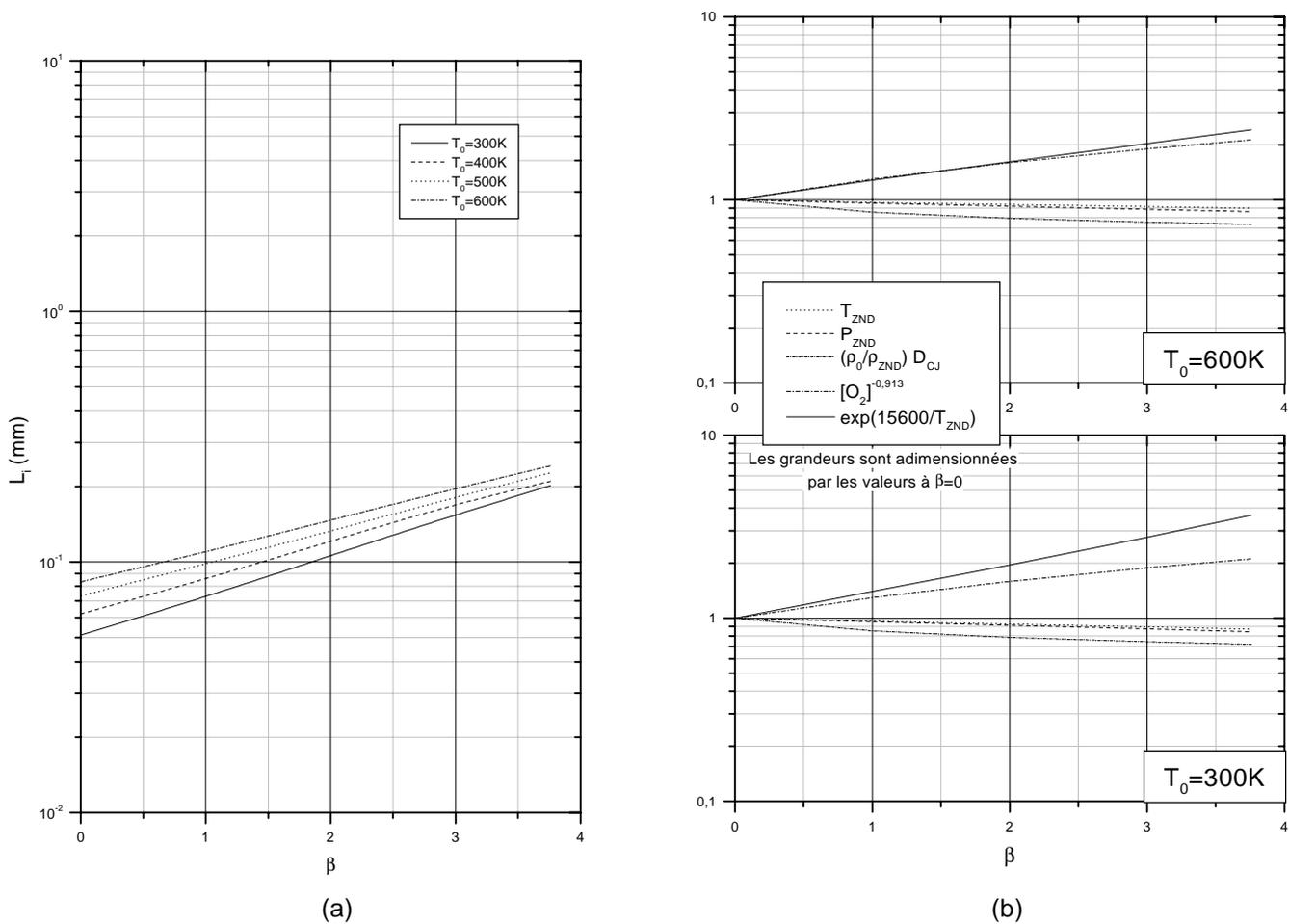


Figure III-25 : (a) Variation de L_i en fonction de β à $P_0=1\text{atm}$ pour le mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Westbrook pour différentes températures initiales T_0 (300, 400, 500 et 600K).

(b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale adimensionnés par les valeurs à $\beta=0$ pour $T_0=300$ et 600K.

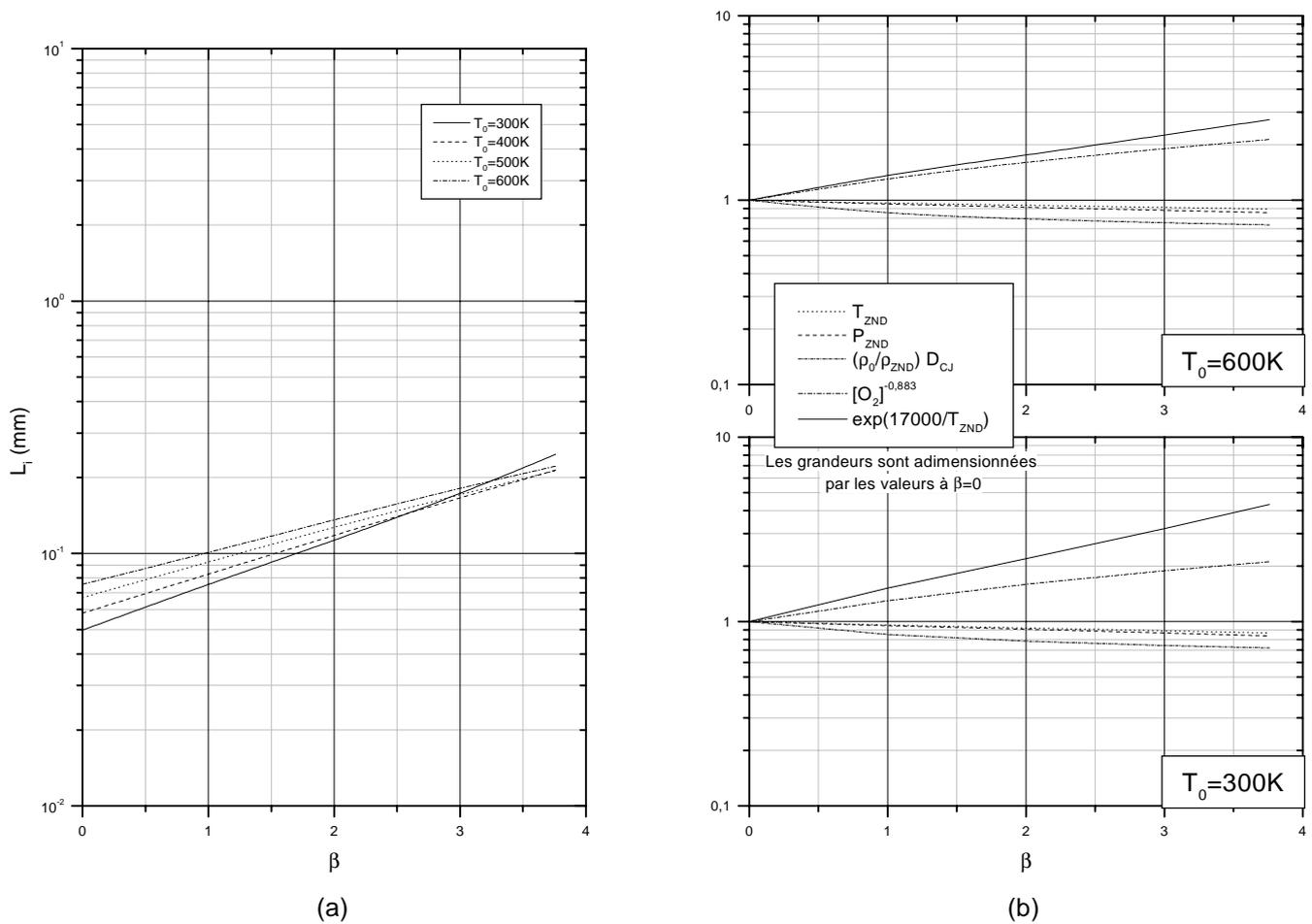


Figure III-26 : (a) Variation de L_i en fonction de β à $P_0=1\text{atm}$ pour le mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Baulch et al. pour différentes températures initiales T_0 (300, 400, 500 et 600K).
 (b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale adimensionnés par les valeurs à $\beta=0$ pour $T_0=300$ et 600K.

Comme dans le cas du méthane, le terme de vitesse $\frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ}$ ne varie quasiment pas. La longueur d'induction est donc proportionnelle à :

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

La température initiale n'a pas d'influence sur le terme $[O_2]^\alpha$. Ce terme augmente dans un rapport d'environ 2,7 lorsque β croît de 0 à 3,76. Le terme de vitesse $\frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ}$ reste quasi constant. Le terme exponentiel $\exp\left(\frac{Ea}{R T_{ZND}}\right)$ augmente lorsque β croît, l'augmentation est d'autant plus importante que T_0 est faible (le terme exponentiel croît dans un rapport 2,5 à 3 selon les schémas de cinétique chimique pour $T_0=300K$ et dans un rapport 3,5 à 4 pour $T_0=600K$, lorsque β augmente de 0 à 3,76).

Sur le domaine d'étude, la variation de L_i en fonction de β est quasi linéaire et la pente de la droite diminue lorsque la température augmente.

Pour les schémas de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995), Miller et Bowman ainsi que celui de Westbrook, une augmentation de T_0 entraîne toujours une augmentation de L_i mais les valeurs se resserrent lorsque β augmente (cf. figure III-25).

Pour les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. et de Frenklach et al. (1999), les droites se croisent aux environs de $\beta=3,5$. Par conséquent, pour $\beta>3,5$ (notamment pour l'air), on observe que :

- à 300K, une augmentation de T_0 entraîne une augmentation de L_i ,
- à 600K, une augmentation de T_0 entraîne une diminution de L_i .

Pour ces deux schémas de cinétique chimique, cet effet s'explique par l'apparition du domaine de la seconde limite d'explosion. En effet, pour $\beta>3$, la valeur de L_i augmente fortement lorsque T_0 descend en-dessous de 350K, la deuxième limite d'explosion fait passer la courbe $L_i=f(\beta)_{300K}$ au-dessus de la courbe $L_i=f(\beta)_{600K}$ (cf. figure III-26).

III-2-A-4. Longueur d'induction en fonction de la température initiale

Les résultats caractéristiques sont regroupés sur les figures III-27 et III-28. Nous présentons, pour chaque schéma de cinétique chimique, sur la partie gauche de la figure, l'évolution de L_i en fonction de T_0 paramétrée en fonction de β , et sur la partie droite de la figure, la variation adimensionnée des différents paramètres présents dans la formule globale.

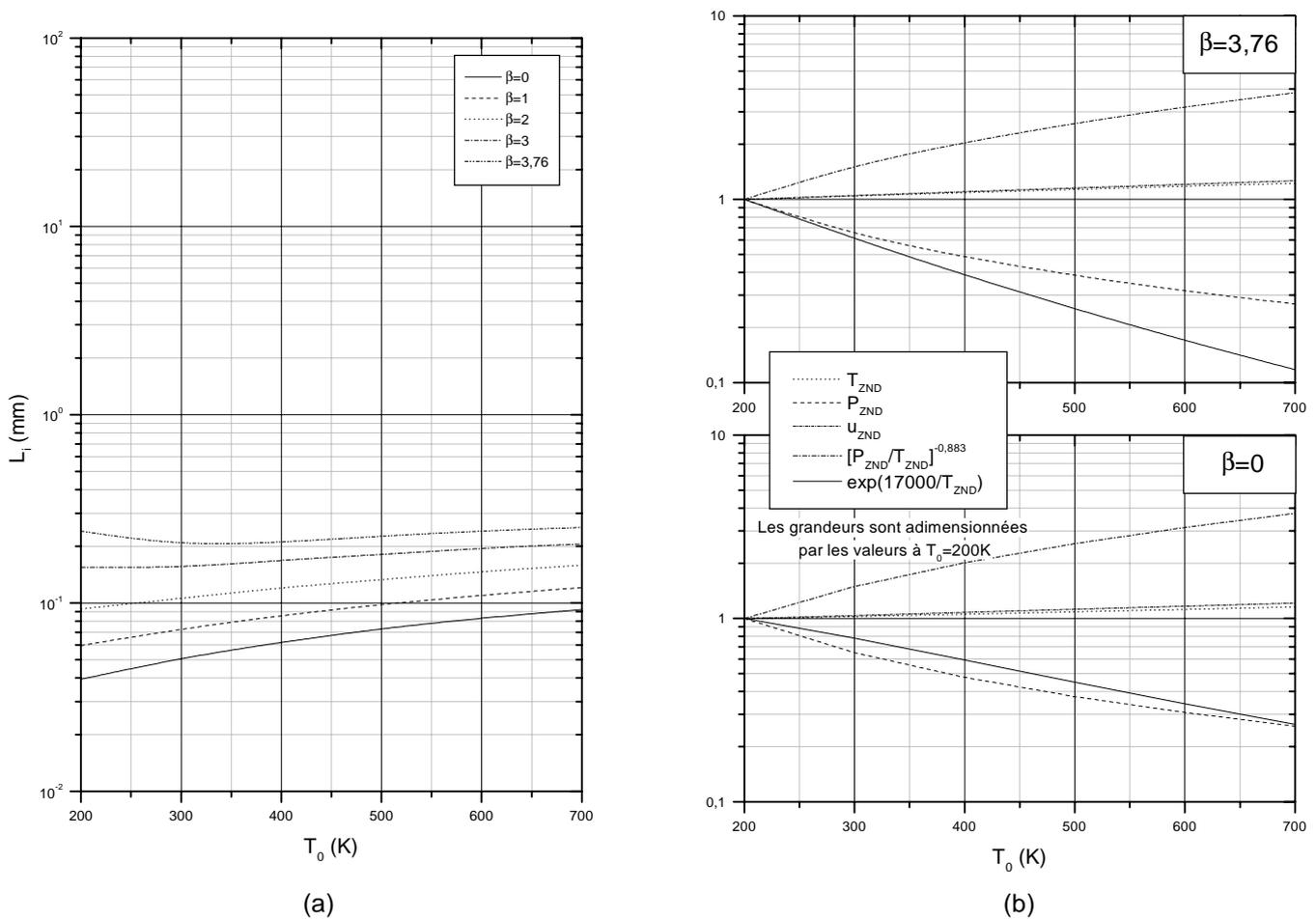


Figure III-27 : (a) Variation de L_i en fonction de T_0 à $P_0=1\text{atm}$ pour le mélange $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Westbrook pour différentes dilutions β .

(b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale adimensionnés par les valeurs à $T_0=200$ pour $\beta=0$ et $\beta=3,76$.

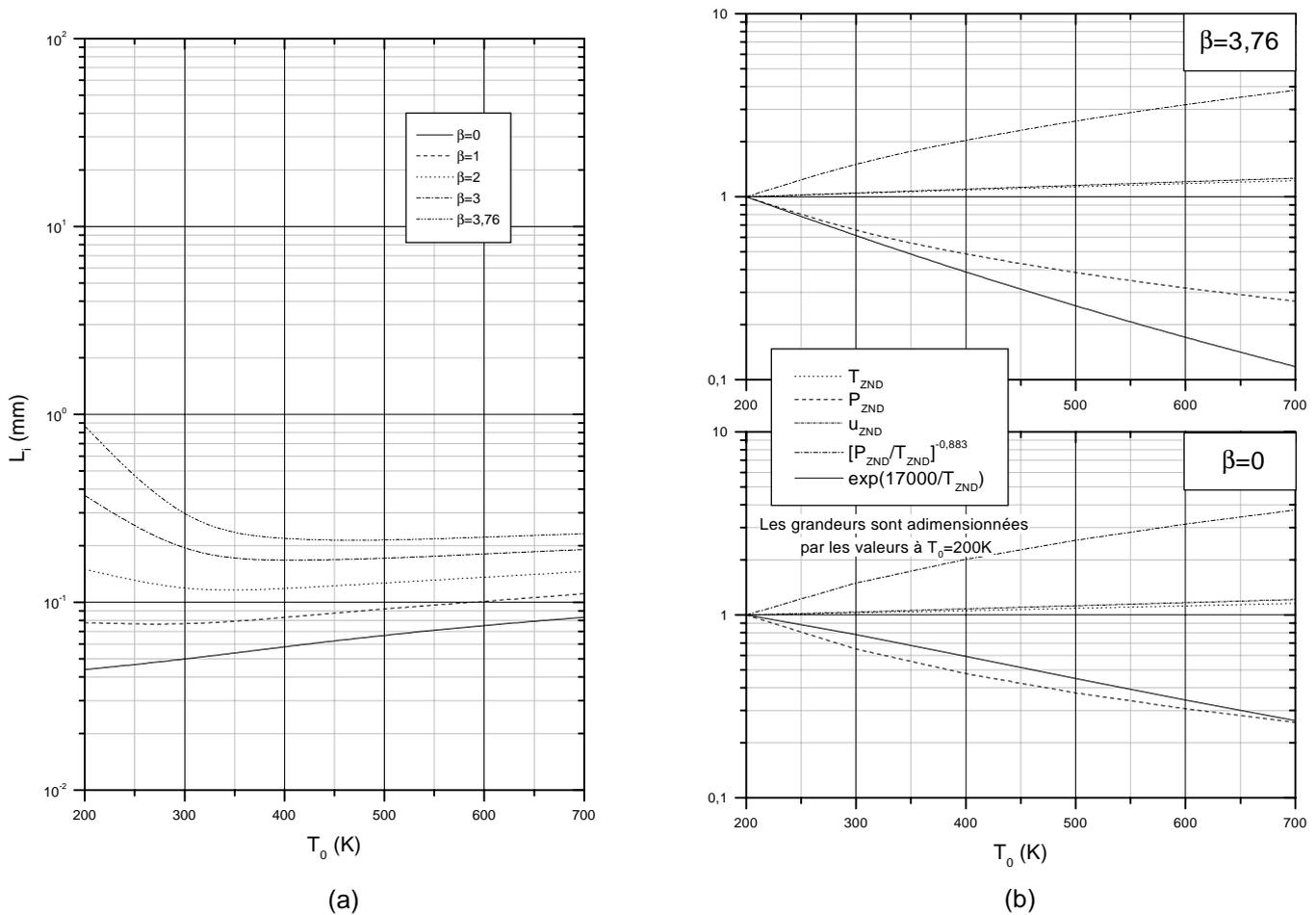


Figure III-28 : (a) Variation de L_i en fonction de T_0 à $P_0=1\text{atm}$ pour le mélange $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ calculée avec le schéma de cinétique chimique de Baulch et al. pour différentes dilutions β .

(b) Variation des différents paramètres présents dans la formule de cinétique chimique globale adimensionnés par les valeurs à $T_0=200$ pour $\beta=0$ et $\beta=3,76$.

Quel que soit le schéma de cinétique chimique et pour $\beta=0$ ou 1, la longueur d'induction L_i augmente avec T_0 . Pour $\beta \geq 2$, cette augmentation de L_i ne commence qu'au-delà d'une température initiale T_0 de l'ordre de 300K à 400K.

Comme pour les hydrocarbures, le terme de vitesse n'a quasiment pas d'influence et l'évolution de L_i est le résultat d'une compétition entre les termes $[\text{O}_2]^{-\alpha}$ et $\exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$.

En effet, les énergies d'activation réduites sont faibles (Ea est faible et T_{ZND} est élevée) et l'augmentation du terme $[O_2]^{-\alpha}$ l'emporte sur la diminution du terme $\exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$.

Pour $\beta \geq 2$ et $T_0 < 350K$, on observe que L_i diminue lorsque T_0 augmente. Ce comportement s'observe dans le domaine d'existence de la deuxième limite d'explosion. Pour les schémas de Baulch et al. et Frenklach et al. (1999), ce comportement est très marqué. (cf. figure III-28).

III-2-B. Etude expérimentale

Comme pour le méthane et l'éthane, nous présentons les résultats des mesures de la célérité et de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges à base d'hydrogène en fonction de la pression initiale (paramétrée avec la dilution β) ainsi qu'en fonction de β . Nous évaluons systématiquement l'influence de la température initiale.

Dans le cas de l'hydrogène, nous avons aussi étudié l'influence de la richesse entre 0,3 et 2, en particulier parce que les mélanges pauvres H_2-O_2 (jusqu'à une richesse d'environ 0,5) conservent la même détonabilité dans les conditions ambiantes de température et de pression.

III-2-B-1. Résultats à richesse 1

B-1-1. Célérité de détonation

Les figures III-29 et III-30 présentent, pour les mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, les résultats de la mesure de la célérité de détonation D (symboles) comparée avec les valeurs théoriques D_{CJ} (courbes).

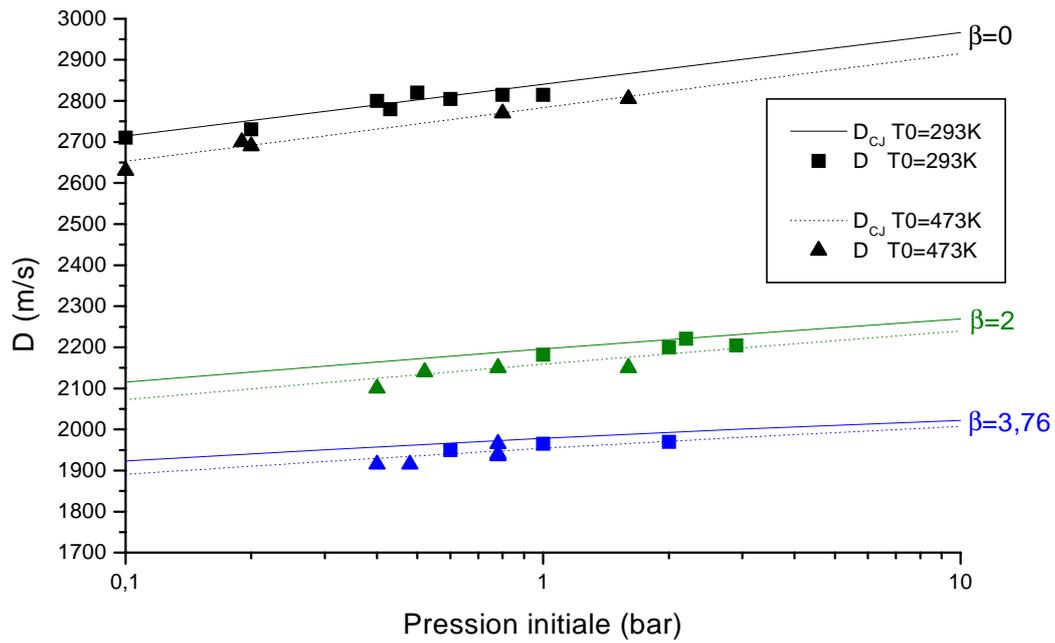


Figure III-29 : Célérité de détonation du mélange $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale pour deux températures initiales ($T_0=293$ et 473K) et plusieurs dilutions β .

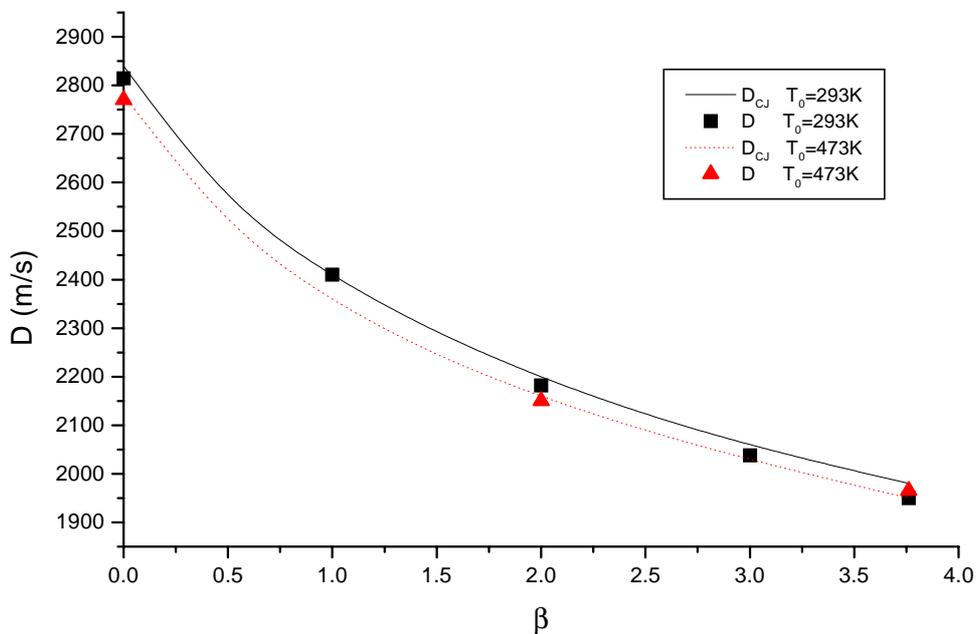


Figure III-30 : Célérité de détonation du mélange $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la dilution β pour deux températures initiales ($T_0=293$ et 473K) et une pression initiale $P_0=1\text{bar}$.

La valeur de la célérité de détonation mesurée est toujours en très bon accord avec la valeur théorique correspondante. L'écart entre les deux valeurs n'évolue pas en fonction de la pression initiale et n'excède pas 1% sur tout le domaine d'étude.

De plus, nous avons montré au paragraphe III-1-A-5 qu'un déficit relatif de célérité de détonation de 1% entraînait une surévaluation de L_i inférieure à 10%. Les tailles λ des cellules de détonation que nous avons mesurées sont donc directement exploitables.

B-1-2. Etude en fonction de la pression initiale

L'évolution de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ est tracée en fonction de la pression initiale sur la figure III-31 pour deux températures initiales T_0 (293K et 473K) et pour trois dilutions β (0 ; 2 et 3,76).

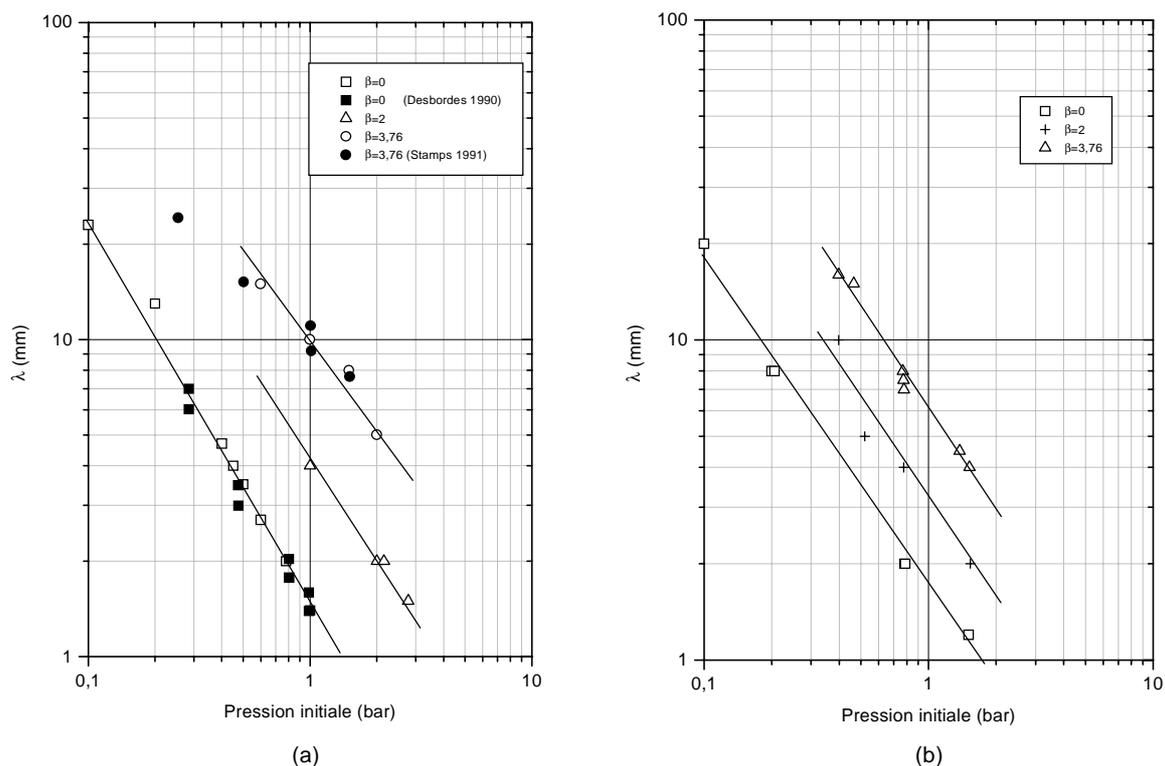


Figure III-31: Largeur moyenne λ de la cellule de détonation du mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la pression initiale P_0 pour différentes valeurs de β (0 ; 2 et 3,76) et pour une température initiale T_0 de 293K (a) et 473K (b).

La figure III-31 montre qu'à richesse 1, les valeurs de λ en fonction de P_0 que nous avons mesurées sont en accord avec celles fournies par la littérature (Stamps (1991) et Desbordes (1990)). L'évolution de λ est de la forme :

$$\lambda \propto P_0^{-n}$$

avec $1,1 \leq n \leq 1,2$ pour $T_0=293K$, et $n \approx 1$ pour $T_0 = 473K$.

B-1-3. Etude en fonction de la dilution avec l'azote

La figure III-32 montre l'évolution de la taille de la cellule de détonation des mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la dilution avec l'azote pour deux température initiales T_0 (293K et 473K) à la pression initiale $P_0=1bar$.

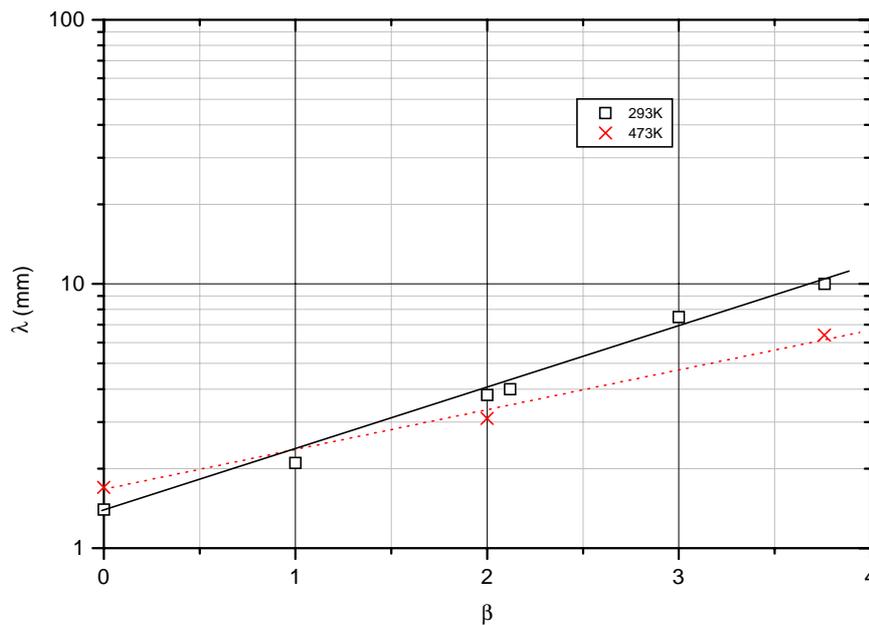


Figure III-32 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la dilution avec l'azote β pour une pression initiale $P_0=1bar$ et pour une température initiale T_0 de 293K et 473K (richesse=1).

La figure III-32 montre que, comme pour les mélanges à base d'éthane, l'évolution de λ en fonction de β est fortement dépendante de la température initiale. L'évolution de λ en fonction de β est une droite et peut s'écrire sous la forme :

$$\lambda \propto \exp(A\beta)$$

avec $A=0,35$ pour $T_0=293K$ et $A=0,55$ pour $T_0=473K$.

La variation de λ en fonction de T_0 est complètement dépendante de β . A faible dilution ($\beta < 1$), une augmentation de T_0 entraîne une augmentation de λ ; au voisinage de $\beta=1$, T_0 n'a pas d'influence sur λ ; et pour les fortes dilutions ($\beta > 1$), une augmentation de T_0 entraîne une diminution de λ :

- pour $\beta=0$ $\frac{\lambda_{473K}}{\lambda_{293K}} \approx 1,2$
- pour $\beta=1$ $\frac{\lambda_{473K}}{\lambda_{293K}} \approx 1$
- pour $\beta=2$ $\frac{\lambda_{473K}}{\lambda_{293K}} \approx 0,8$
- pour $\beta=3,76$ $\frac{\lambda_{473K}}{\lambda_{293K}} \approx 0,6$.

III-2-B-2. Etude en fonction de la richesse

Dans la littérature, on trouve peu de résultats sur la taille λ des cellules des mélanges $rH_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ (où r est la richesse du mélange) à température initiale élevée. Nous avons, dans le cadre de notre travail, exploré le domaine des richesses $0,21 \leq r \leq 2$ pour $T_0=293$ et $473K$ et pour $0,2 \leq P_0 \leq 1,5bar$.

B-2-1. Etude en fonction de la pression initiale à température initiale élevée

L'évolution de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $rH_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ a été tracée en fonction de la pression initiale sur la figure III-33 pour deux

richesses $r=0,7$ et 2 à température initiale T_0 élevée (473K) et pour trois dilutions β (0 ; 2 et $3,76$).

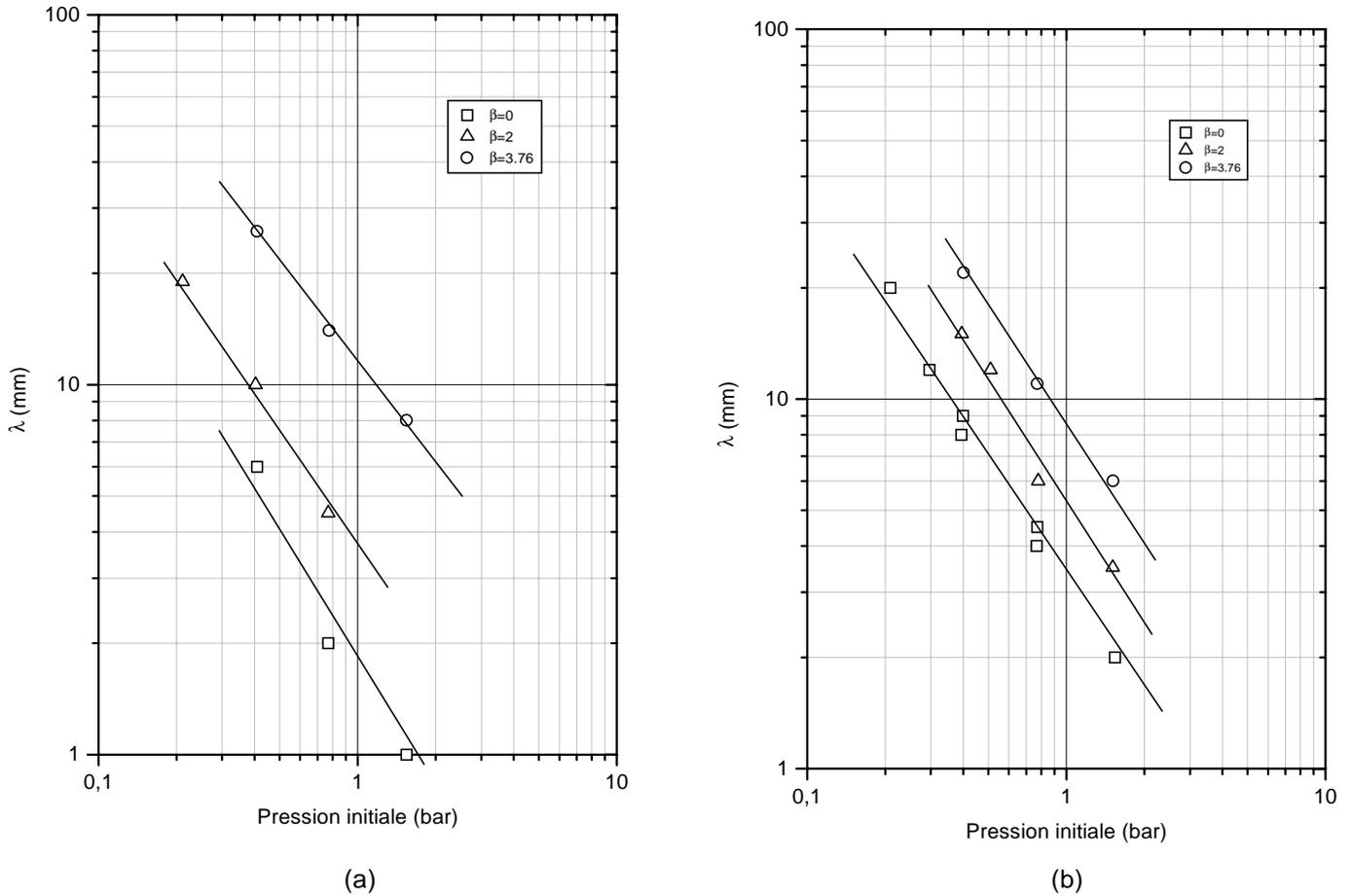


Figure III-33 : Largeur λ de la cellule de détonation des mélanges $r\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale P_0 pour différentes valeurs de β pour une température initiale T_0 de 473K pour $r=0,7$ (a) et $r=2$ (b).

Cette figure montre que comme pour $r=1$, la variation de λ en fonction de P_0 est également de la forme :

$$\lambda \propto P_0^{-n}$$

avec : $1,0 \leq n \leq 1,2$ pour $r=0,7$ et $n \approx 1,15$ pour $r=2$.

B-2-2. Etude de l'évolution de λ en fonction de la richesse à $P_0=1\text{bar}$

La figure III-34 regroupe les valeurs de la taille de la cellule de détonation des mélanges $r\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la richesse pour trois dilutions avec l'azote β (0 ; 2 ; et 3,76) et pour deux température initiales T_0 (293K et 473K ; ou 293K et 500K) à la pression initiale $P_0=1\text{bar}$.

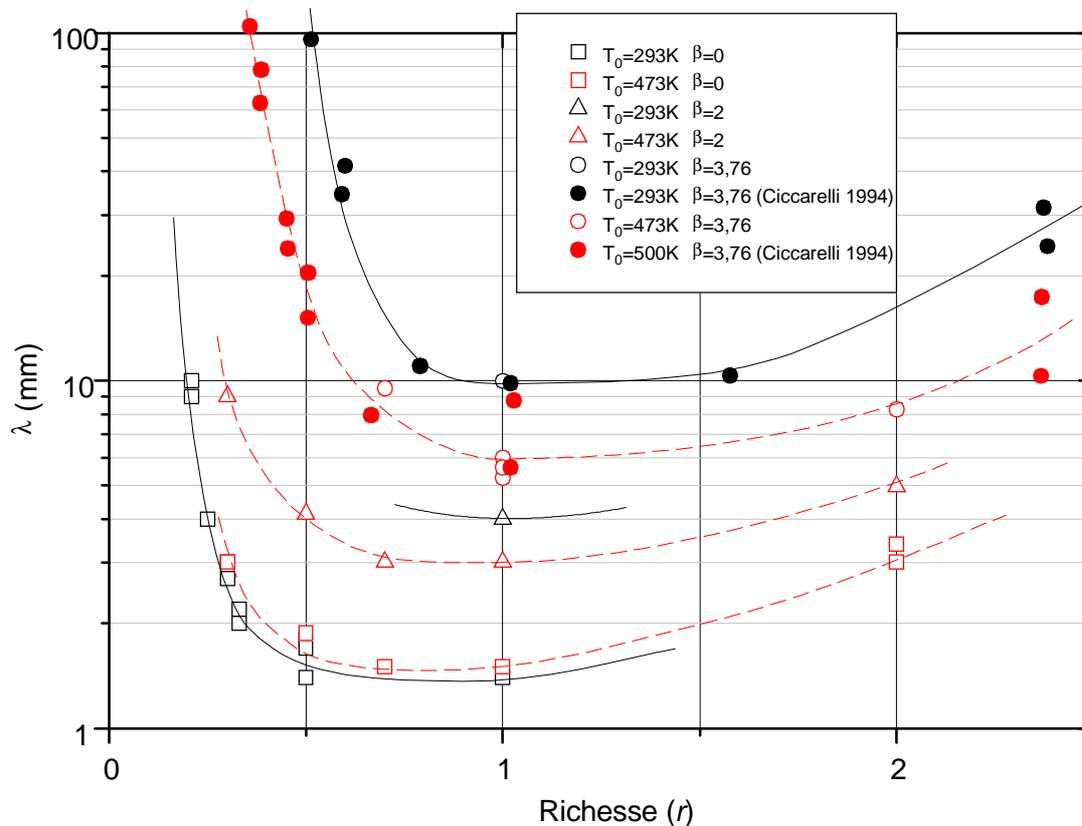


Figure III-34 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $r\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la richesse r pour différentes valeurs de β à une pression initiale de 1bar pour des températures initiales T_0 de 293, 473 et 500K.

Le comportement de $\lambda(r)$ pour l'hydrogène à $r \leq 1$ est tout à fait remarquable lorsque $\beta=0$ et se différencie ainsi très fortement des combustibles plus lourds (hydrocarbures). En

effet, pour $\beta=0$, la taille de la cellule ne varie quasiment pas sur le domaine de richesse compris entre 0,5 et 1. Cela est d'autant moins vrai que β augmente. On constate que λ est quasi-constant pour :

- $0,5 \leq r \leq 1$ avec $\beta=0$
- $0,7 \leq r \leq 1$ avec $\beta=2$ et
- $0,8 \leq r \leq 1$ avec $\beta=3,76$.

On remarque, en particulier, que :

- 1°) $\lambda(r=0,5) \approx \lambda(r=1)$ pour le mélange H_2/O_2 dans les conditions normales de pression et de température et que leur détonabilité jugée sur leurs diamètres critiques de transmission en espace libre (Révéreault (1995)) est la même avec des pressions de détonation identiques ;
- 2°) le mélange H_2/O_2 à richesse $r=0,21$, c'est à dire $H_2+2,38O_2$ a une valeur de λ sensiblement la même que celle du mélange $H_2+2,38Air$ ($r=1$). Le remplacement de l'oxygène en excès par rapport à la stœchiométrie par de l'azote conduit à la même valeur de λ et de la détonabilité.

La variation de λ en fonction de T_0 dépend de β et de r :

- à $r=1$ et $\beta=0$, une augmentation de T_0 entraîne une légère augmentation de λ , pour $\beta=2$, elle entraîne une diminution sensible de λ , et pour $\beta=3,76$, la diminution de λ en fonction de T_0 est encore plus prononcée ;
- pour $r \neq 1$, l'influence de T_0 est encore plus prononcée que précédemment et particulièrement pour les mélanges pauvres.

III-2-C. Comparaison de la largeur λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction L_i

Comme pour les mélanges réactifs précédents, nous avons essayé d'établir une corrélation entre la largeur moyenne de la cellule de détonation λ et la longueur d'induction chimique L_i sur la base de la relation $\lambda = k L_i$.

III-2-C-1. Etude en fonction de la pression initiale

Nous avons montré au paragraphe III-2-B, pour les mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, que l'évolution de λ en fonction de P_0 ($0,1 \leq P_0 \leq 3\text{bar}$) était du type :

$$\lambda \propto P_0^{-n}$$

avec $1,1 \leq n \leq 1,2$ pour $T_0=293\text{K}$ et $n \approx 1,1$ pour $T_0=473\text{K}$.

D'autre part, nous avons également établi au paragraphe III-2-A, que sur le domaine linéaire avant l'apparition de la seconde limite d'explosion, l'évolution de L_i en fonction de P_0 était du type :

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

avec $0,9 < n < 1,15$; n diminue très légèrement avec l'augmentation de β .

Sur le domaine de pression initiale précédant l'apparition de la seconde limite d'explosion, c'est à dire $P_0 < 1\text{bar}$ pour $T_0=300\text{K}$ et $P_0 < 3\text{bar}$ pour $T_0=500\text{K}$, l'évolution de L_i en fonction de P_0 est donc semblable à celle de λ .

En revanche, on n'observe pas expérimentalement de seconde limite d'explosion pour l'hydrogène en proportion stœchiométrique avec l'air et à température ambiante jusqu'à une pression initiale de 2bar. Les schémas de cinétique chimique sont mis en défaut sur ce point.

III-2-C-2. Etude en fonction de la dilution avec l'azote β et de la température initiale T_0

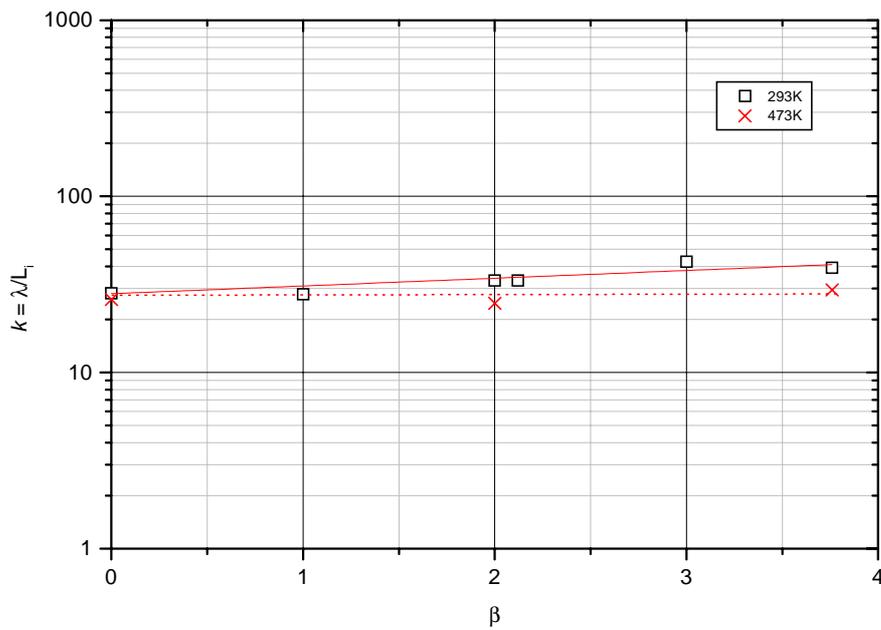
Pour le mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, nous avons observé expérimentalement que l'évolution de λ en fonction de β dépend de la température initiale. En effet, pour $\beta=0$, λ croît avec T_0 et la détonabilité diminue, et pour $\beta=3,76$, λ décroît en fonction de T_0 et la détonabilité augmente, la tendance s'inversant pour $\beta=1$.

D'autre part, nous avons également montré au paragraphe III-2-A-3 que l'évolution de L_i en fonction de T_0 présentait, selon le schéma de cinétique chimique choisi, deux comportements distincts :

- 1°) L_i toujours croissante en fonction de T_0 quelle que soit la dilution β pour les schémas de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995), Miller Bowman et Westbrook avec des valeurs qui se resserrent lorsque β augmente ;
- 2°) L_i croissante en fonction de T_0 pour $\beta < 3$ et décroissante pour $\beta > 3$ pour les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. et Frenklach et al. (1999).

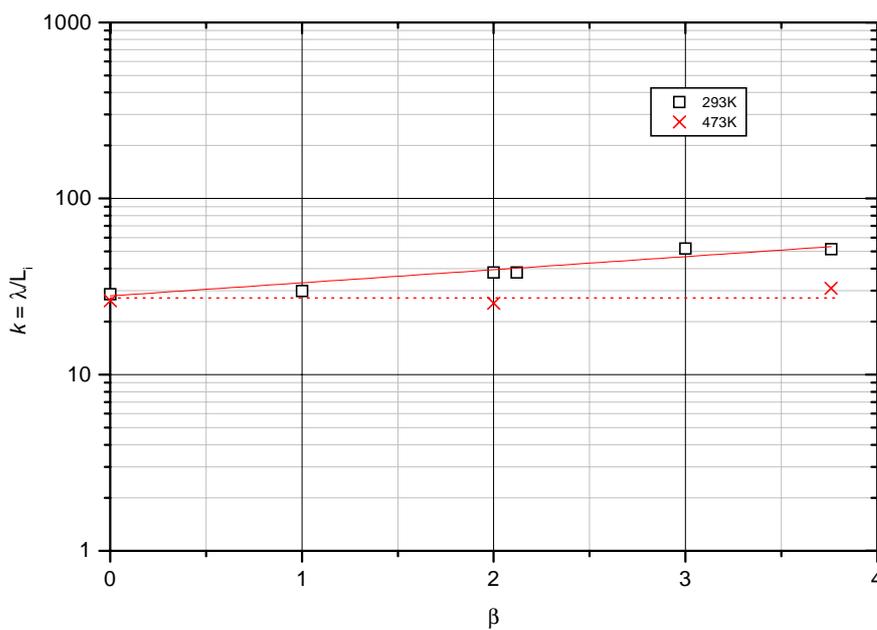
Seul le second comportement est en accord avec les mesures de λ . Toutefois, l'inversion de tendance n'intervient pas pour la même valeur de β .

L'évolution du rapport $k = \lambda / L_i$ pour le mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ est représentée sur la figure III-35, en fonction de la dilution avec l'azote β , pour chaque schéma de cinétique chimique, à deux températures initiales 293K et 473K et pour une pression initiale $P_0=1\text{bar}$.



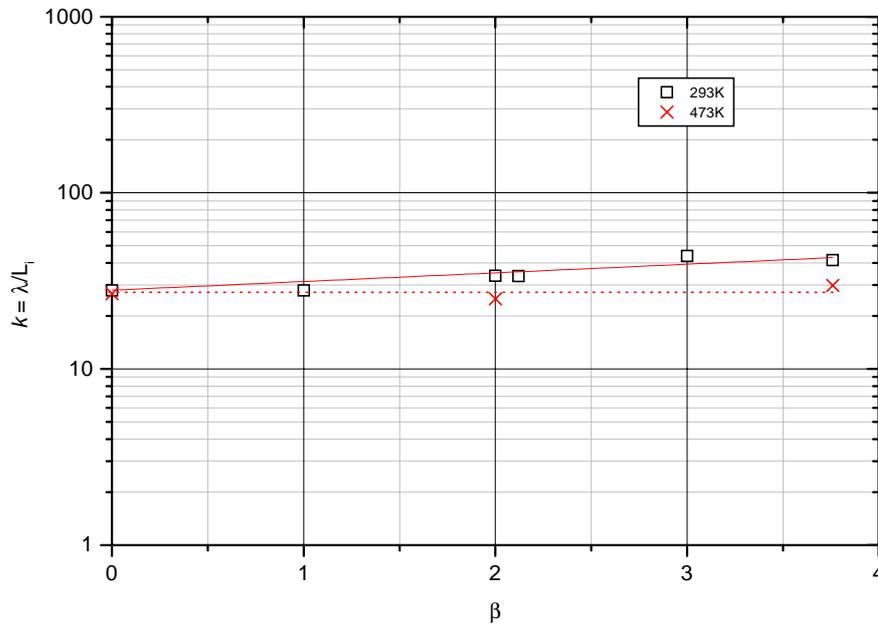
Mélange:
 $H_2 + 0.5(O_2 + \beta N_2)$

(a) Schéma de Baulch et al.



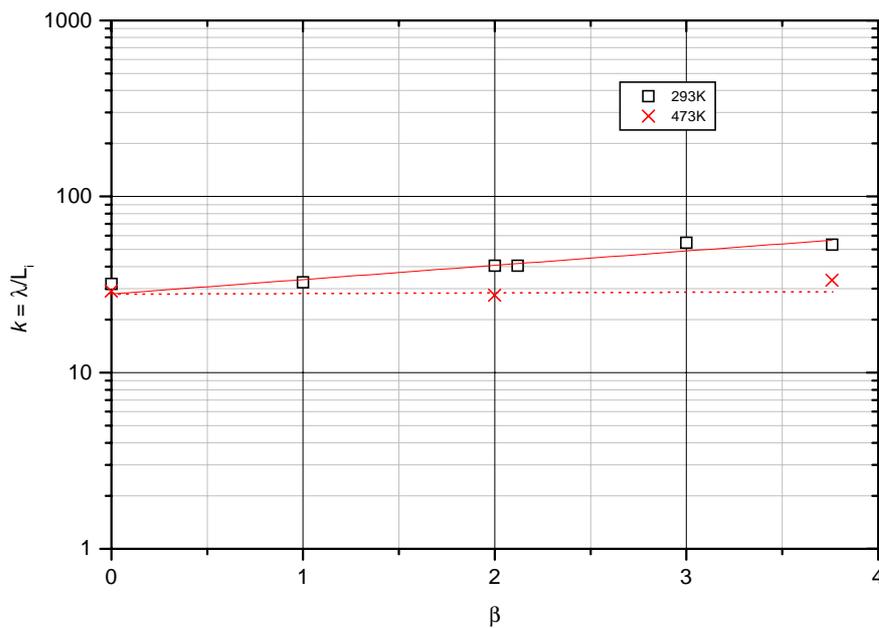
Mélange:
 $H_2 + 0.5(O_2 + \beta N_2)$

(b) Schéma de Frenklach et al.
(1995)



Mélange:
 $H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$

(c) Schéma de Frenklach et al.
 (1999)



Mélange:
 $H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$

(d) Schéma de Miller et Bowman

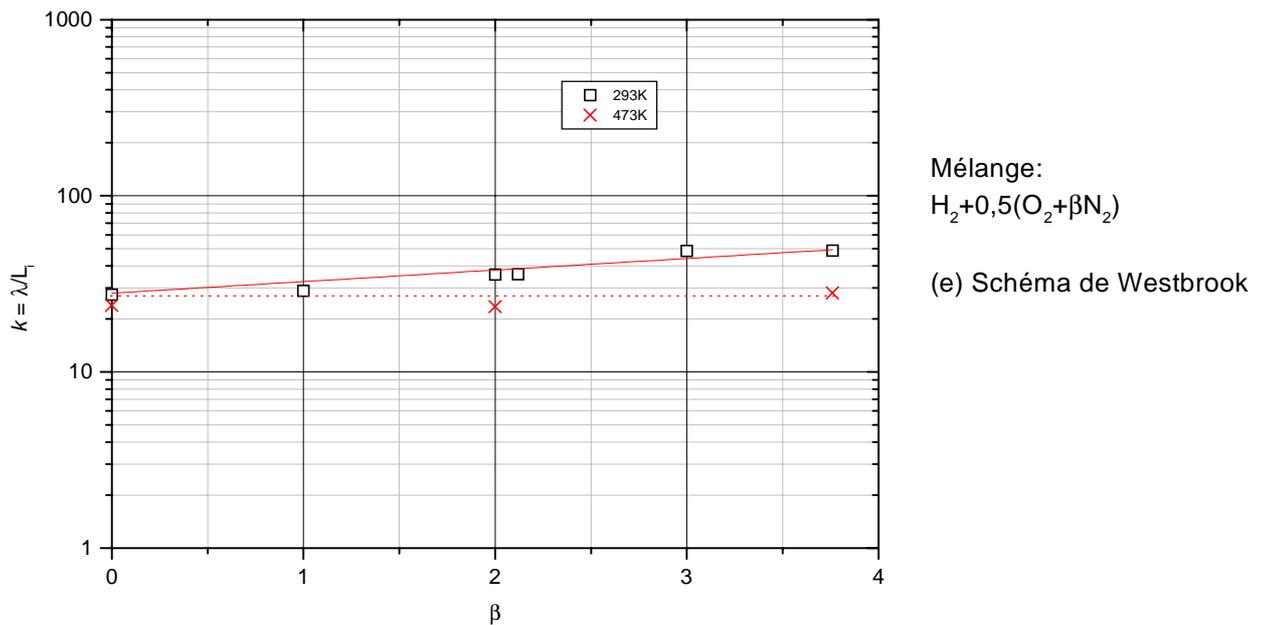


Figure III-35 : Comparaison de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction calculée avec les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. (a), Frenklach et al. (1995) (b), Frenklach et al. (1999) (c), Miller et Bowman (d) et Westbrook (e) pour les mélanges $H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$ en fonction de la dilution avec l'azote β pour deux températures initiales T_0 de 293K et 473K à la pression initiale $P_0 = 1$ bar.

La figure III-35 montre que le rapport $k = \lambda / L_i$:

- 1°) augmente très légèrement et de manière quasi linéaire lorsque β varie de 0 à 3,76 pour $T_0 = 293K$;
- 2°) et qu'il est constant et égal à 28 pour $T_0 = 473K$.

Les cinq schémas de cinétique chimique produisent des résultats équivalents. Notons toutefois que les deux schémas qui font intervenir la seconde limite d'explosion de manière précoce (Baulch et al. et Frenklach et al. (1999)) ont une pente de droite très faible pour $T_0 = 293K$.

Les valeurs du coefficient k sont regroupées dans le tableau III-9 suivant.

Schéma de cinétique chimique	$T_0=293\text{K}$	$T_0=473\text{K}$
Baulch et al.	$28\exp(0,101\beta)$	28
Frenklach et al. (1995)	$28\exp(0,171\beta)$	
Frenklach et al. (1999)	$28\exp(0,113\beta)$	
Miller et Bowman	$28\exp(0,187\beta)$	
Westbrook	$28\exp(0,151\beta)$	

Tableau III-9 : Valeur du coefficient $k=\lambda/L_i$ pour le mélange $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

La comparaison entre la largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ et de la longueur d'induction L_i en fonction de la pression initiale P_0 est représentée sur la figure III-36 pour le schéma de cinétique chimique de Baulch et al. (L_i fonction non monotone de T_0) et sur la figure III-37 pour celui de Westbrook (L_i fonction croissante de T_0), et ce, pour plusieurs dilutions avec l'azote β et pour deux températures initiales $T_0=293\text{K}$ et 473K . Sur ces figures (III-36 et III-37), nous avons tracé les valeurs de λ (mesurées) et le produit λL_i en utilisant une valeur de $k=28$.

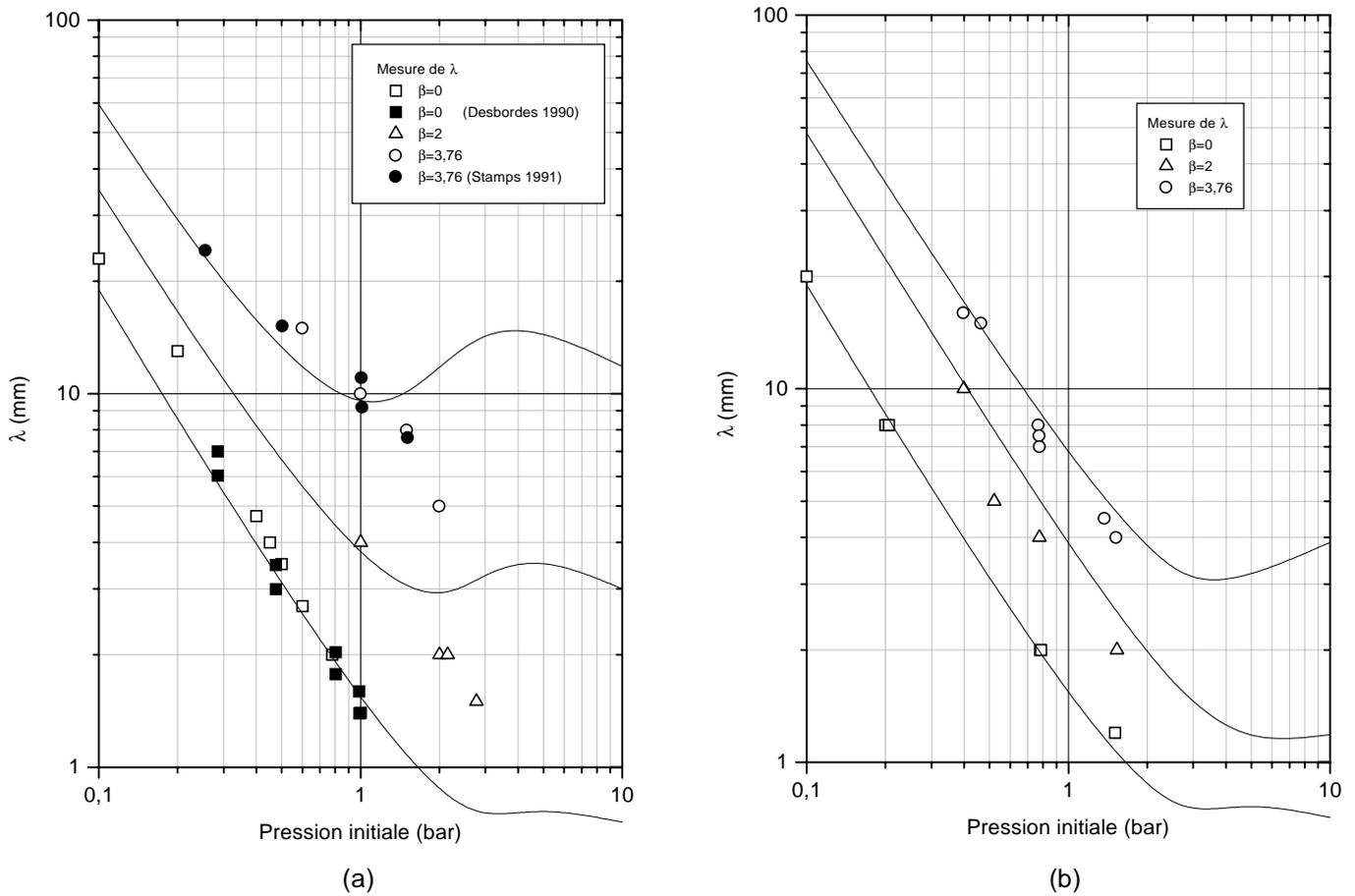


Figure III-36 : Comparaison de la largeur moyenne mesurée λ de la cellule de détonation et de la valeur calculée $\lambda=28.L_i$ à l'aide du schéma de cinétique chimique de Baulch et al., en fonction de la pression initiale P_0 pour trois dilutions avec l'azote β (0 ; 2 et 3,76) et pour deux températures initiales $T_0=293\text{K}$ (a) et 473K (b).

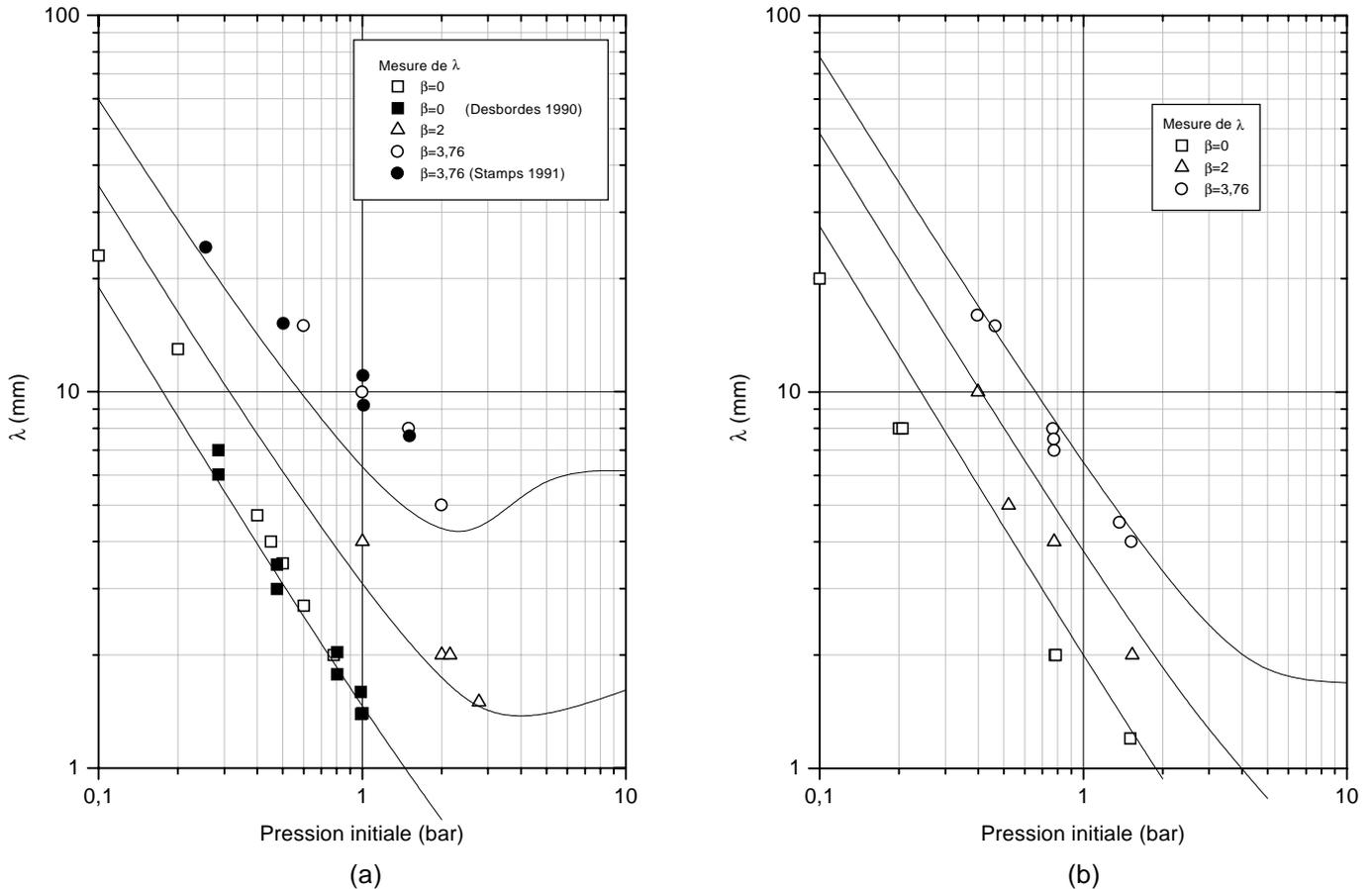


Figure III-37 : Comparaison de la largeur moyenne mesurée λ de la cellule de détonation et de la valeur calculée $\lambda = 28.L_i$ à l'aide du schéma de cinétique chimique de Westbrook, en fonction de la pression initiale P_0 pour trois dilutions avec l'azote β (0 ; 2 et 3,76) et pour deux températures initiales $T_0 = 293\text{K}$ (a) et 473K (b).

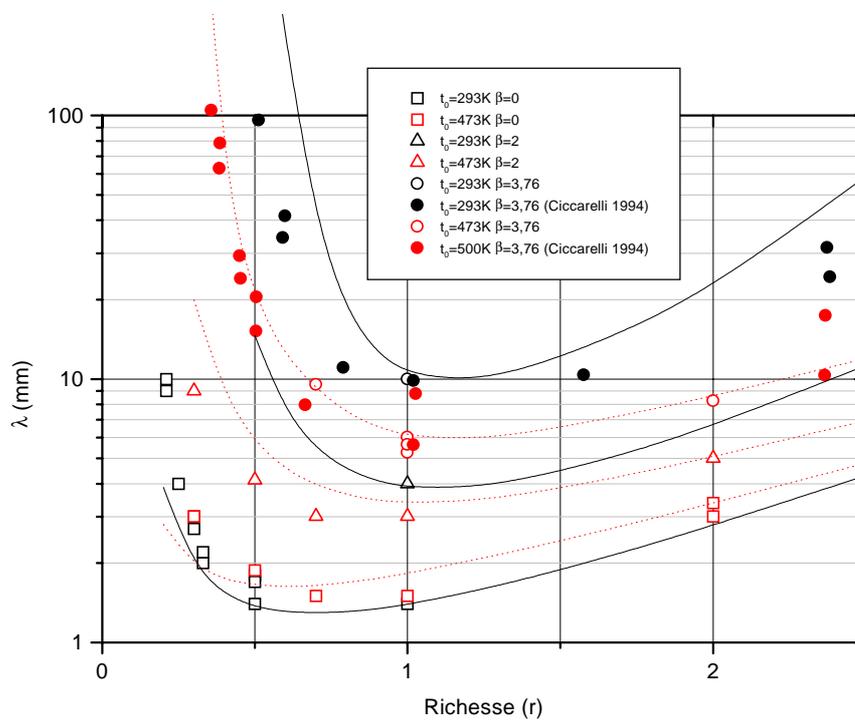
Les figures III-36 et III-37 montrent qu'une valeur de $k=28$ permet de reproduire correctement les courbes à température initiale élevée (473K) quel que soit le schéma de cinétique chimique choisi.

Sur le domaine de pression étudié ($P_0 < 3\text{bar}$), les résultats expérimentaux ne révèlent pas l'effet de seconde limite d'explosion pour l'hydrogène. Les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. et de Frenklach et al. (1999) qui font apparaître la seconde limite d'explosion pour les pressions les plus basses sont, sur ce point, mis en défaut.

Cependant, à la température initiale de $T_0=293\text{K}$, l'influence de la dilution β est mieux reproduite par ces deux modèles justement parce que la seconde limite d'explosion permet d'augmenter les valeurs de L_i lorsque β augmente.

III-2-C-3. Etude en fonction de la richesse

Sur les figures III-38 (a) et III-38 (b), nous avons comparé les valeurs mesurées de λ des mélanges $r\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ avec les valeurs calculées au moyen de la corrélation $\lambda=kL_i$ pour les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. et de Westbrook. La valeur k utilisée est celle précédemment obtenue pour $r=1$ et $P_0=1\text{bar}$ (cf. tableau III-9).



Mélange $r\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

(a) Schéma de Baulch et al.

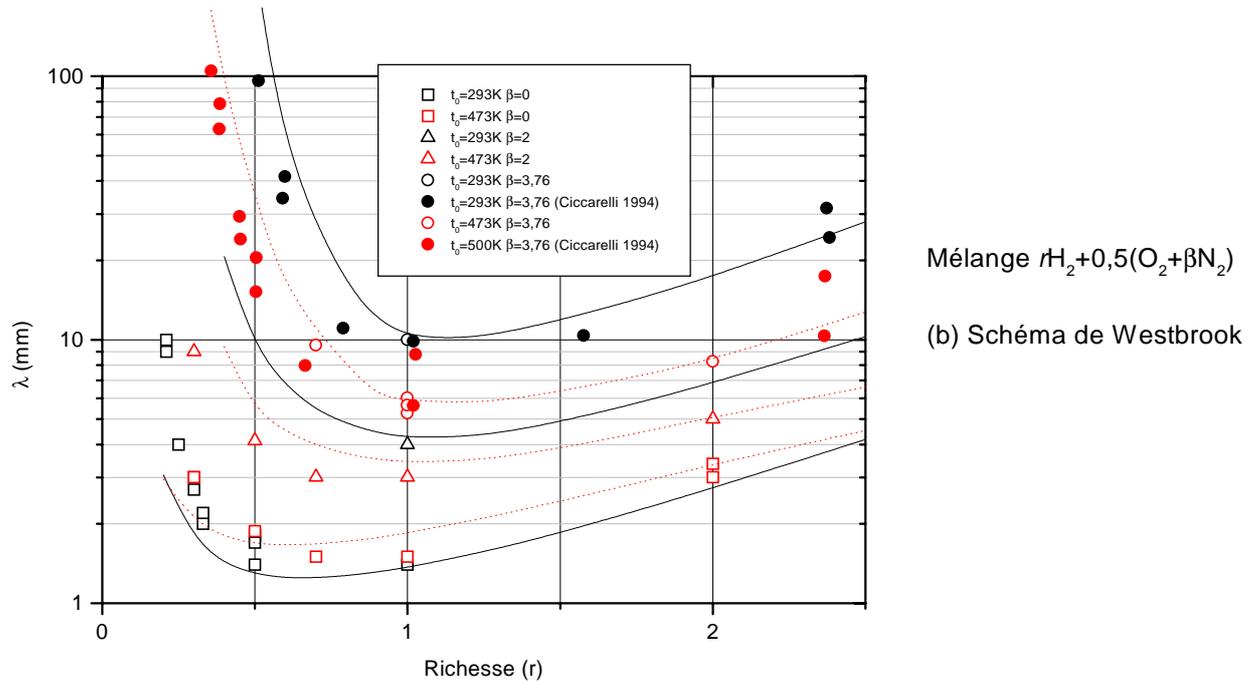


Figure III-38 : Comparaison de la largeur mesurée λ de la cellule de détonation et de la valeur calculée $\lambda=k.L_i$ pour les mélanges $rH_2+0,5(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la richesse r pour trois dilutions avec l'azote ($\beta=0$; 2 et 3,76), pour deux températures initiales ($T_0=293K$ et $473K$) et à la pression initiale $P_0=1bar$ et pour les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. (a) et de Westbrock (b).

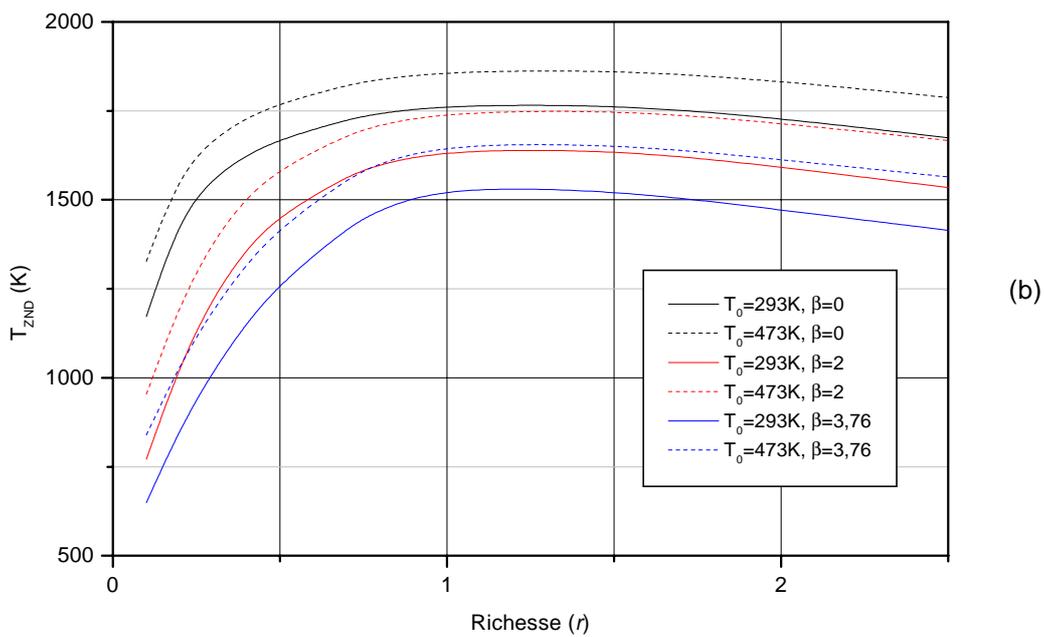
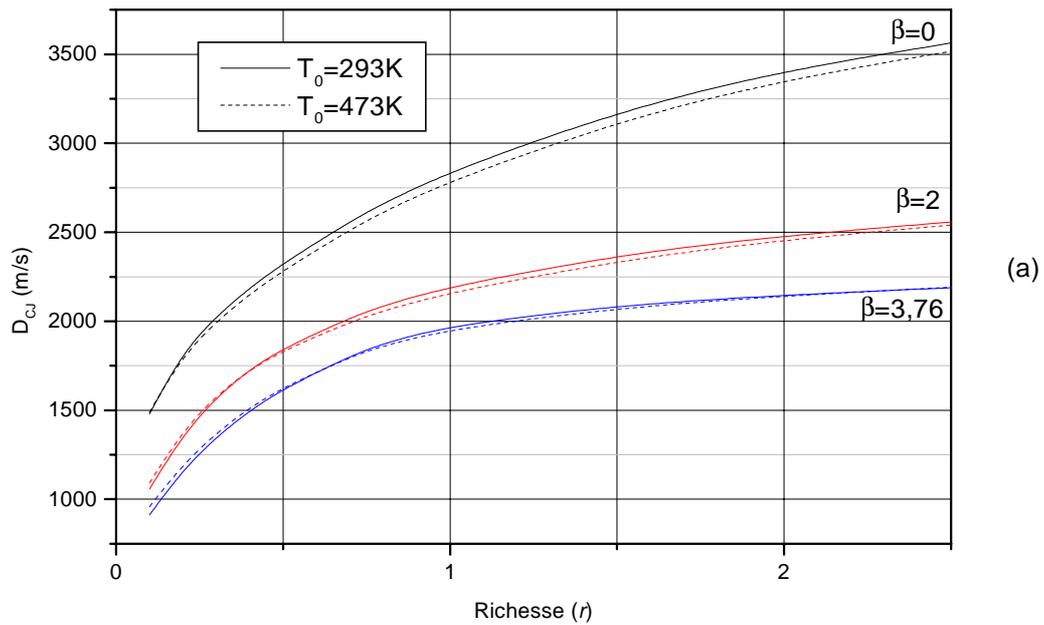
L'allure générale des courbes théoriques suit celle des courbes expérimentales pour les richesses supérieures à 1.

Pour $\beta=0$, les courbes théoriques reproduisent correctement l'ensemble des mesures obtenues avec les mélanges H_2/O_2 . En particulier, pour $\beta=0$ et r compris entre 0,5 et 1, les calculs vérifient la constance de λ . Par contre, pour les dilutions plus élevées, même si les courbes théoriques suivent les courbes expérimentales, l'écart entre les valeurs calculées et mesurées de λ devient très important.

Nous avons établi que la longueur d'induction varie selon une loi globale de la forme :

$$L_i = A \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$$

Dans cette loi, le rapport $\frac{\rho_0}{\rho_{ZND}}$ ne varie pas en fonction de la richesse r , le terme $[O_2]$ varie en première approximation comme ρ_0 et comme $\alpha \approx 1$, $[O_2]^{-\alpha} \propto \frac{1}{\rho_0}$. La variation des paramètres importants D_{CJ} , T_{ZND} et ρ_0 en fonction de r est représentée sur la figure III-39.



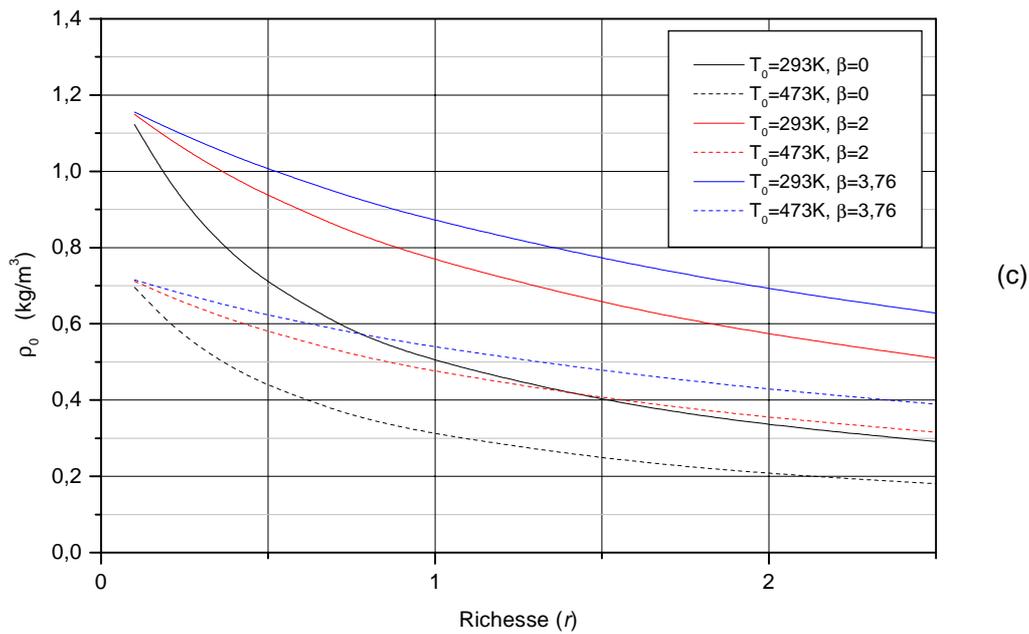


Figure III-39 : Evolution de la célérité de détonation théorique D_{CJ} (a), de la température T_{ZND} (b) et de la densité initiale ρ_0 (c) des mélanges $r\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la richesse r pour trois dilutions avec l'azote ($\beta=0$; 2 et 3,76), pour deux températures initiales ($T_0=293\text{K}$ et 473K) et à la pression initiale $P_0=1\text{bar}$.

Dans cette loi, pour le mélange $r\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie du côté pauvre (r diminue à partir de $r=1$), on observe que :

- la célérité de détonation D_{CJ} décroît ;
- le terme $[\text{O}_2]$ décroît (car ρ_0 croît) ;
- le terme exponentiel croît (car T_{ZND} décroît).

La variation de L_i (lorsque r diminue à partir de $r=1$) qui suit une évolution proportionnelle à $L_i \propto \frac{1}{\rho_0} D_{CJ} \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$ résulte d'une compétition entre les termes

$\frac{1}{\rho_0}$ et D_{CJ} , d'une part, et le terme $\exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right)$, d'autre part.

Dans le cas de l'hydrogène et par rapport aux hydrocarbures plus lourds, pour des richesses légèrement inférieures à la stœchiométrie, on observe deux effets particuliers :

- 1°) le remplacement de H_2 par $(O_2 + \beta N_2)$ entraîne une forte augmentation de la densité initiale du mélange et par conséquent une forte diminution du terme $\frac{1}{\rho_0}$;
- 2°) la faible valeur de l'énergie d'activation réduite entraîne une croissance modérée du terme exponentiel lorsque r diminue (d'autant plus faible que β est faible).

La diminution combinée des termes $1/\rho_0$ et D_{CJ} lorsque l'on s'écarte de la stœchiométrie du côté pauvre ne permet pas au terme exponentiel (dont l'augmentation correspondante est modérée) de gouverner le comportement de L_i pour ces richesses. Par conséquent L_i ne varie quasiment pas sur ce domaine de richesse. Ceci permet d'expliquer le comportement particulier de l'hydrogène qui conserve la même détonabilité pour des richesses inférieures à la stœchiométrie.

III-3. Conclusion

La largeur λ de la cellule de détonation des trois mélanges $CH_4 + 2(O_2 + \beta N_2)$, $C_2H_6 + 3,5(O_2 + \beta N_2)$ et $H_2 + 2(O_2 + \beta N_2)$ suit, en fonction de la pression initiale, une évolution du type $\lambda \propto P_0^{-n}$ avec $n=1,2$ pour CH_4 , et $n=1,1$ pour H_2 et C_2H_6 quelle que soit la valeur de la température initiale.

La largeur λ de la cellule de détonation des mélanges $CH_4 + 2(O_2 + \beta N_2)$ est une fonction croissante de la température initiale quelle que soit la dilution β . Une augmentation de la température initiale entraîne donc une diminution de la détonabilité de ces mélanges.

L'évolution de la largeur λ de la cellule de détonation des mélanges $H_2 + 2(O_2 + \beta N_2)$ et $C_2H_6 + 3,5(O_2 + \beta N_2)$ avec T_0 dépend de β . Avec l'oxygène pur, l'augmentation de la température initiale conduit à une augmentation de la valeur mesurée de λ donc à une

diminution de la détonabilité. A contrario, avec l'air ($\beta=3,76$), elle conduit à une diminution de λ , donc à une augmentation de la détonabilité. L'inversion de comportement en fonction de la température initiale se produit pour $\beta=2$ avec l'éthane, et pour $\beta=1$ avec l'hydrogène.

La longueur d'induction L_i calculée avec les différents schémas de cinétique chimique suit une évolution en fonction de P_0 du type $L_i \propto P_0^{-n}$. Elle permet ainsi de reproduire correctement l'évolution de λ en fonction de P_0 en utilisant au moyen de la relation $\lambda = k \cdot L_i$ avec k indépendant de P_0 .

Pour les mélanges $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ à $T_0=293\text{K}$, $\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ à $T_0=473\text{K}$ et $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ quelle que soit T_0 , l'évolution de λ en fonction de β peut également être reproduite par cette relation si l'on considère, lors du calcul de L_i , les valeurs mesurées de D et non les valeurs théoriques D_{CJ} . Dans ces conditions, le rapport $k = \lambda / L_i$ est indépendant de la dilution β et a une valeur spécifique pour chaque schéma de cinétique chimique.

En revanche, pour CH_4 à $T_0=600\text{K}$, et H_2 à $T_0=293\text{K}$, même en tenant compte d'une correction sur l'écart relatif de célérité, le rapport k est une fonction croissante de β que l'on peut exprimer sous la forme $k = A \exp(B \cdot \beta)$ où les coefficients A et B dépendent également du schéma de cinétique chimique choisi.

Enfin, l'évolution de λ en fonction de T_0 ne peut pas être reproduite correctement au moyen de la relation $\lambda = k \cdot L_i$ avec k constant. En effet, nous avons montré que pour le méthane et l'éthane, la valeur du rapport $k = \lambda / L_i$ est une fonction croissante de T_0 alors que pour l'hydrogène, soit k ne dépend pas de T_0 pour les faibles dilutions, soit k est une fonction décroissante de T_0 .

Pour les mélanges $\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$, on note également que la valeur $k=28$ pour les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. et Frenklach et al. (1999), permet d'évaluer correctement λ quelles que soient T_0 et β pour une pression initiale de 1bar.

Chapitre IV

Mélanges à deux combustibles

Chapitre IV

Résultats : mélanges à deux combustibles

Rappelons que la formulation des deux mélanges type de notre étude est donnée par :

$$xH_2 + (1-x)CH_4 + \left(2 - \frac{3}{2}x\right)(O_2 + \beta.N_2)$$

et
$$xC_2H_6 + (1-x)CH_4 + \left(2 + \frac{3}{2}x\right)(O_2 + \beta.N_2)$$

où x varie de 0 à 1, et β de 0 (oxygène pur) à 3,76 (air).

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats que nous avons obtenus pour les hydrocarbures CH_4 et C_2H_6 et l'hydrogène H_2 . Ces mélanges constituent les bornes ($x=0$ et $x=1$) des mélanges à deux combustibles de notre étude. Nous présentons maintenant les résultats obtenus avec les mélanges à combustibles binaires en traitant successivement les mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$, puis les mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$.

Rappelons que, par analogie avec des mélanges à un combustible unique, nous avons essayé de représenter des longueurs d'induction calculées des mélanges par une loi globale de la forme suivante :

$$L_i = A(x) \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha(x)} \exp\left(\frac{Ea(x)/R}{T_{ZND}}\right)$$

Dans cette loi, nous avons ajusté les paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour chaque valeur de x .

Dans la loi globale d'évolution de L_i , Ea est définie comme une énergie d'activation globale « équivalente » pour les mélanges binaires qui se comportent alors comme des combustibles simples.

IV-1. Les mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$

IV-1-A. Etude numérique des mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$

IV-1-A-1. Représentation des mélanges binaires par une loi de cinétique chimique globale

Pour les mélanges $x C_2H_6 + (1-x) CH_4 + \left(2 + \frac{3}{2}x\right) (O_2 + \beta N_2)$, les valeurs de $(\alpha, A, Ea/R)$ sont regroupées dans les tableaux présentés en annexe E. Il est intéressant d'analyser l'évolution de l'énergie d'activation globale des mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$ en fonction de la proportion volumique x d'éthane dans le mélange $C_2H_6-CH_4$ sur la figure IV-1.

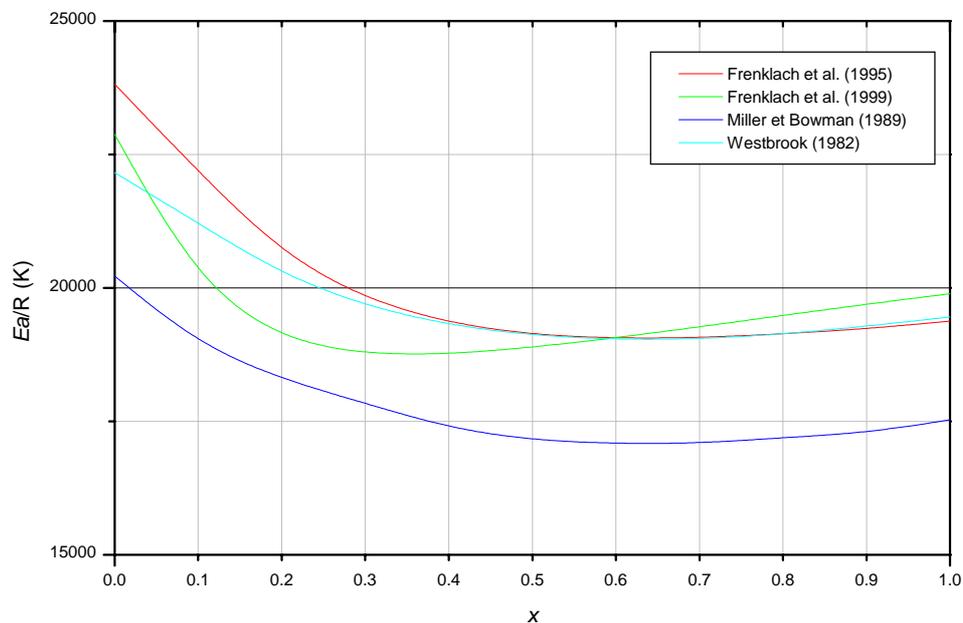


Figure IV-1 : Evolution de l'énergie d'activation globale « équivalente » en fonction de la proportion volumique x de C_2H_6 dans le mélange $CH_4-C_2H_6$.

A l'exception du schéma de Frenklach et al. (1999), l'évolution de l'énergie d'activation globale des mélanges binaires $x\text{C}_2\text{H}_6 + (1-x)\text{CH}_4$ en fonction de x est comparable.

Pour ces schémas de cinétique chimique, on peut considérer deux zones :

- du côté des fortes proportions de méthane ($0 \leq x \leq 0,4$), l'énergie d'activation décroît régulièrement lorsque l'on ajoute du C_2H_6 dans CH_4 de façon quasi linéaire entre Ea_{CH_4} et $Ea_{\text{C}_2\text{H}_6}$;
- du côté des fortes proportions d'éthane ($0,4 \leq x \leq 1$), l'énergie d'activation globale du mélange binaire reste quasi constante et voisine de l'énergie d'activation de l'éthane.

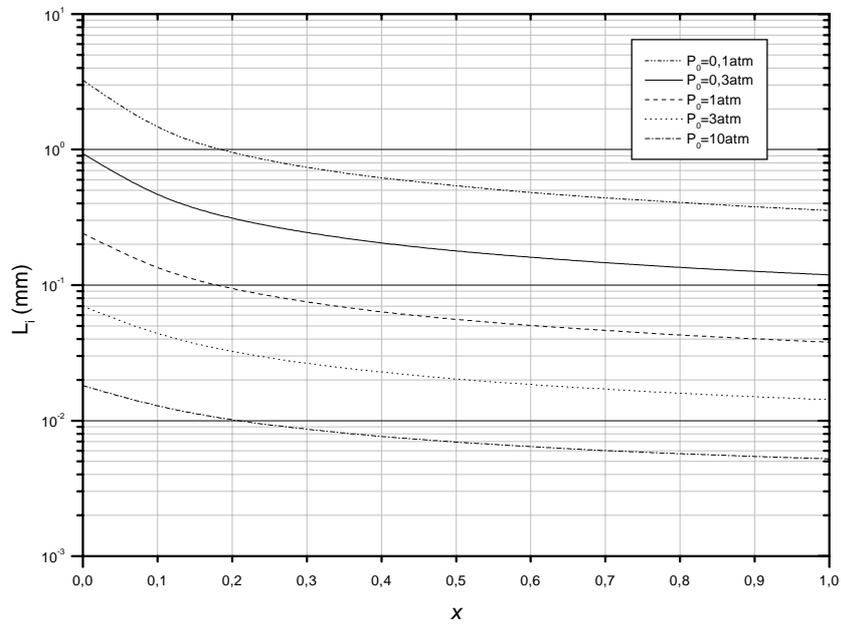
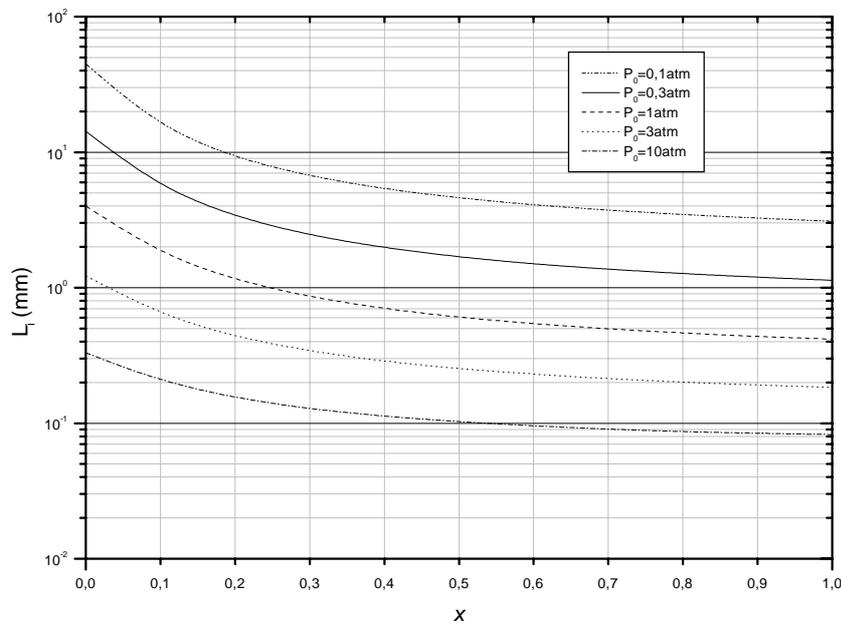
Pour le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1999), on peut également différencier deux zones :

- pour $0 \leq x \leq 0,3$, l'énergie d'activation décroît rapidement de Ea_{CH_4} jusqu'à une énergie d'activation légèrement inférieure à $Ea_{\text{C}_2\text{H}_6}$;
- pour $0,3 \leq x \leq 1$, l'énergie d'activation croît lentement linéairement jusqu'à $Ea_{\text{C}_2\text{H}_6}$.

On note également que le schéma de Miller et Bowman donne des valeurs de l'énergie d'activation globale très inférieures aux autres schémas.

IV-1-A-2. Longueur d'induction en fonction de la pression initiale

La figure IV-2 représente l'évolution de L_i des mélanges $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ en fonction de x variant entre 0 et 1 pour des pressions initiales comprises entre 0,1atm et 10atm et avec des dilutions avec l'azote correspondant à $\beta=0$; 2 et 3,76.

Combustibles $C_2H_6-CH_4$ (a) $\beta=0$ Combustibles $C_2H_6-CH_4$ (b) $\beta=2$

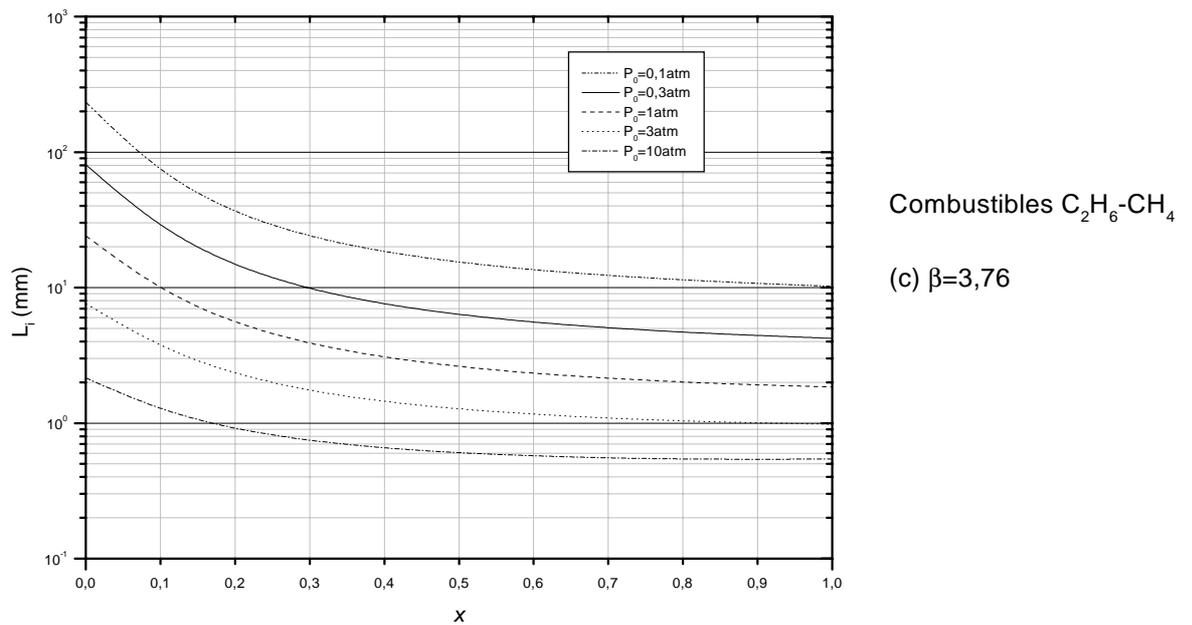


Figure IV-2 : Influence de P_0 sur la variation de L_i en fonction de la proportion volumique x de C_2H_6 dans le mélange $CH_4-C_2H_6$ à $T_0=300K$ pour différentes valeurs de la dilution $\beta=0$ (a), $\beta=2$ (b) et $\beta=3,76$ (c) pour le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

Les courbes de L_i en fonction de x forment un réseau de courbes qui se suivent de manière quasiment parallèle et qui se resserrent légèrement vers les mélanges à forte proportion d'éthane. La loi $\lambda \propto P_0^{-n}$ reste valable pour un x donné pour les mélanges binaires $x C_2H_6 + (1-x) CH_4$ et n évolue progressivement de $n \approx 1,1$ (pour les mélanges à base de méthane pur) à $n \approx 1$ (pour ceux à base d'éthane).

Le comportement de L_i en fonction de x des mélanges binaires $x C_2H_6 + (1-x) CH_4$ est le suivant :

- du côté des fortes proportions de méthane (x petit), on observe une rapide décroissance de L_i en fonction de x ; l'ajout de 10% de C_2H_6 dans $C_2H_6-CH_4$ modifie considérablement la longueur d'induction du mélange (elle divise environ la longueur d'induction d'un facteur 2) ;

- a contrario, du côté des fortes proportions d'éthane (x grand), L_i varie faiblement en fonction de x , l'ajout de 30% de CH_4 dans C_2H_6 n'a pratiquement pas d'influence sur L_i .

IV-1-A-3. Longueur d'induction en fonction de la dilution avec l'azote

L'influence de la dilution avec de l'azote sur l'évolution de la longueur d'induction L_i des mélanges binaires $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4$ en fonction de x est représentée sur la figure IV-3 pour deux températures initiales $T_0=300\text{K}$ et 600K à une pression initiale P_0 de 1atm pour le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995). Tous les schémas de cinétique chimique donnent des allures de courbes équivalentes (cf. annexe D-1-2).

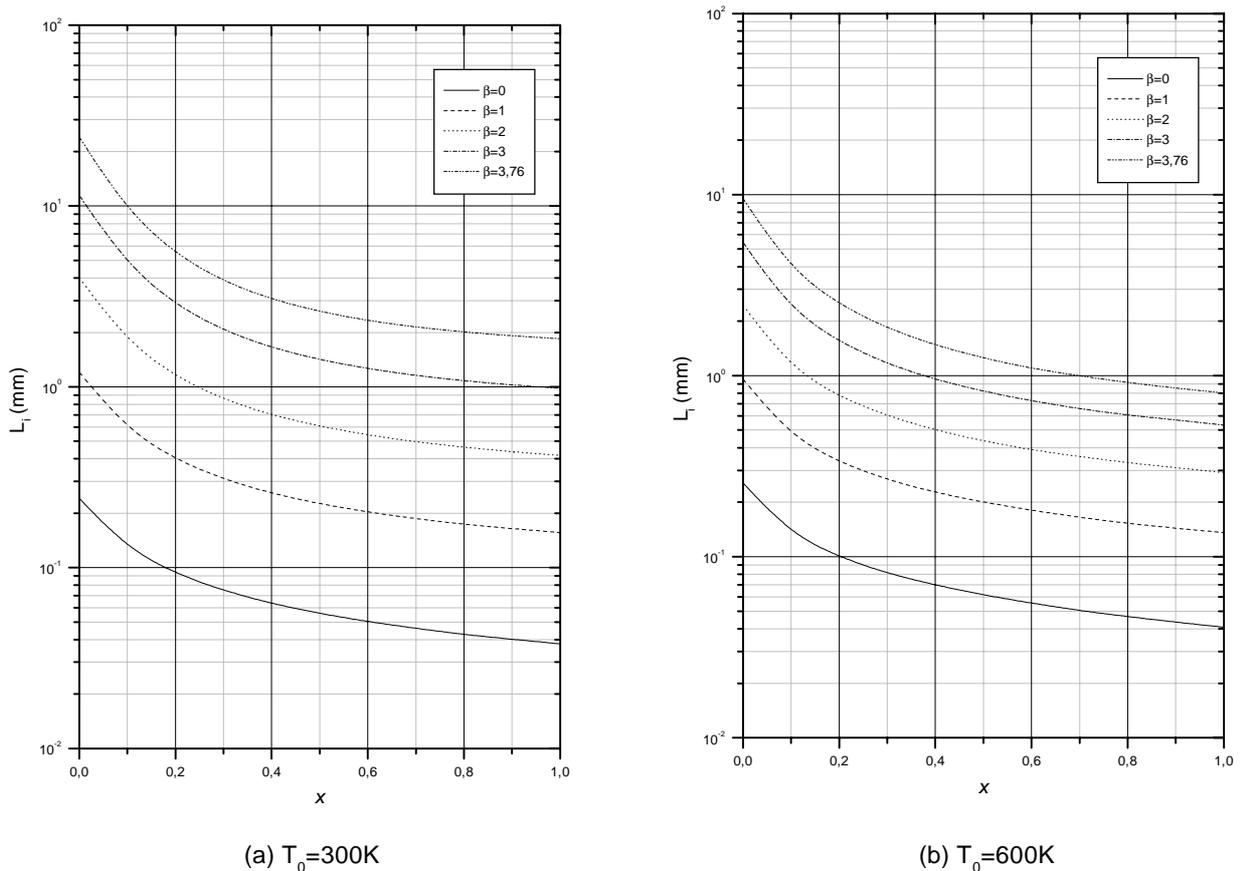


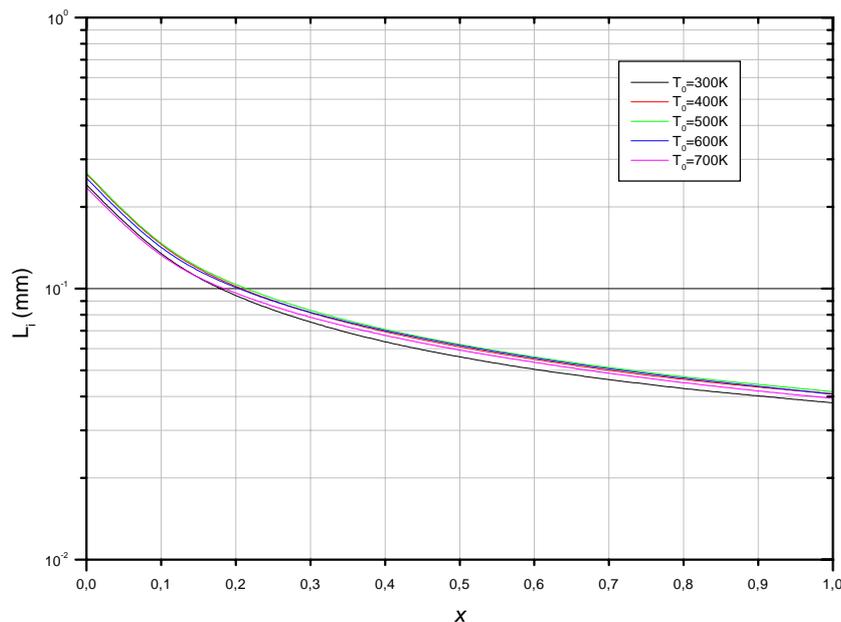
Figure IV-3 : Influence de la dilution β sur l'évolution de L_i en fonction de la proportion volumique x de C_2H_6 dans CH_4 à $P_0=1\text{atm}$ et à $T_0=300\text{K}$ (a) et 600K (b) pour le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

L'allure générale des courbes reste la même qu'au paragraphe précédent. La longueur d'induction L_i croît en fonction de β . A température initiale ambiante ($T_0=300\text{K}$), la croissance de la longueur d'induction en fonction de β , pour la même proportion volumique de CH_4 dans le mélange $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$, est toujours plus forte qu'à température initiale élevée ($T_0=600\text{K}$).

IV-1-A-4. Longueur d'induction en fonction de la température initiale

Rappelons que le méthane ($x=0$) et l'éthane ($x=1$) ont des comportements similaires quant à l'évolution de L_i en fonction de la température initiale T_0 . Lorsque β est petite (faible dilution avec l'azote), l'évolution de L_i est croissante en fonction de la température initiale, et pour β grande (dilution avec l'azote proche de l'air), l'évolution de L_i est décroissante en fonction de la température initiale.

L'influence de la température initiale sur l'évolution de L_i des mélanges binaires pour $0 \leq x \leq 1$ est représentée, pour chaque schéma de cinétique chimique, sur la figure IV-4 pour $\beta=0$; 2 et 3,76.



Combustibles $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$

(a) $\beta=0$

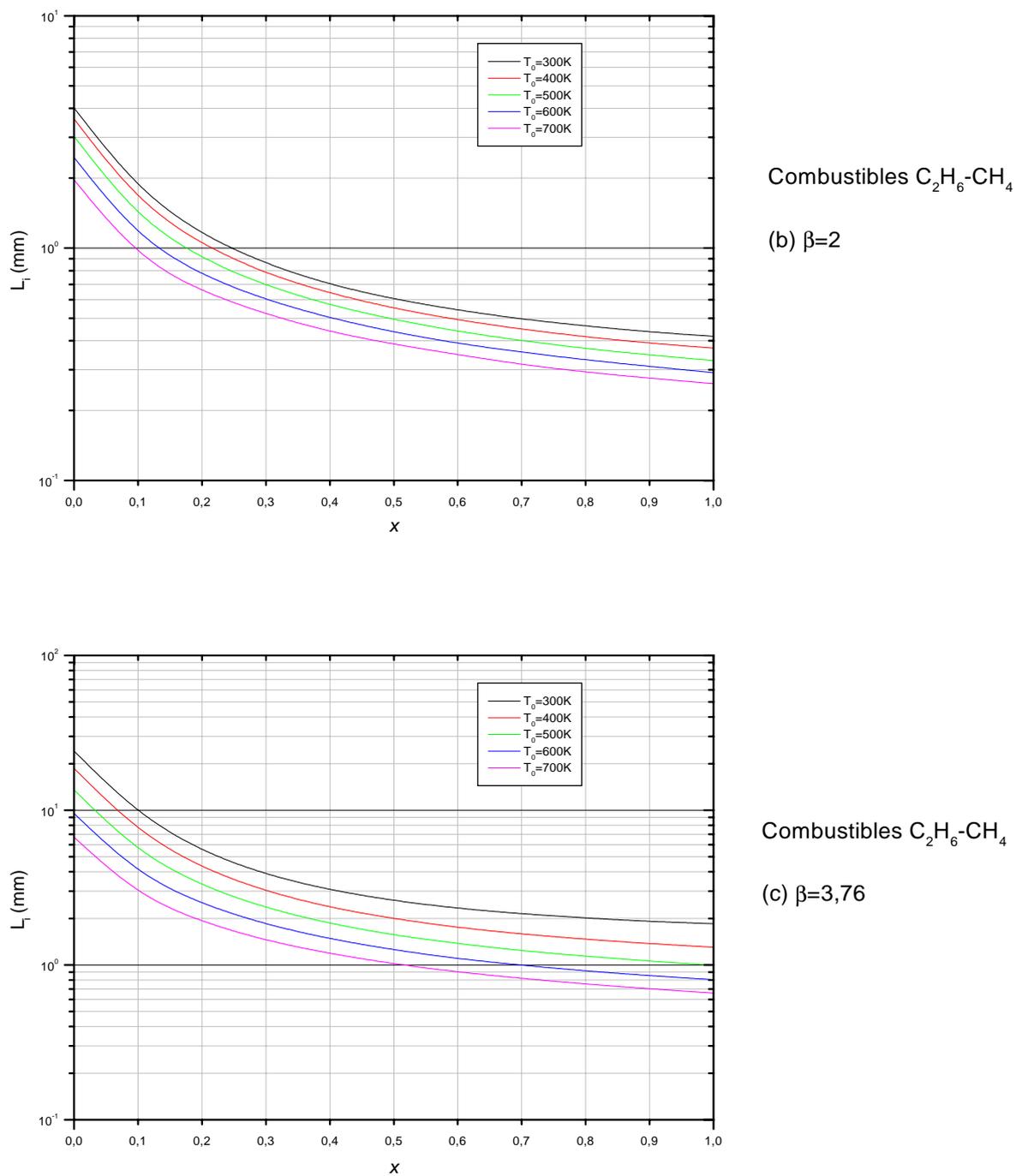


Figure IV-4 : Influence de la température initiale T_0 sur l'évolution de L_i en fonction de la proportion volumique x de C_2H_6 dans CH_4 , à $P_0=1\text{atm}$ pour trois dilutions $\beta=0$ (a), $\beta=2$ (b) et $\beta=3,76$ (c) pour le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

Sur cette figure les courbes $L_i(x)$ forment un réseau de courbes qui se suivent parallèlement. L'évolution de la longueur d'induction L_i des mélanges binaires $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4$ en fonction de la température initiale T_0 est donc identique quelle que soit la proportion x de C_2H_6 dans le mélange $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$.

IV-1-B. Etude expérimentale des mélanges $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$

IV-1-B-1. Etude de la célérité de détonation

La figure IV-5 présente à la fois les résultats des mesures (symboles) de la célérité de détonation autonome et stationnaire D des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4$ en fonction de x pour une pression initiale $P_0=1\text{bar}$ et deux valeurs de température initiale T_0 (293K et 500K), ainsi que les valeurs théoriques D_{CJ} correspondantes calculées à l'aide du code STANJAN (courbes).

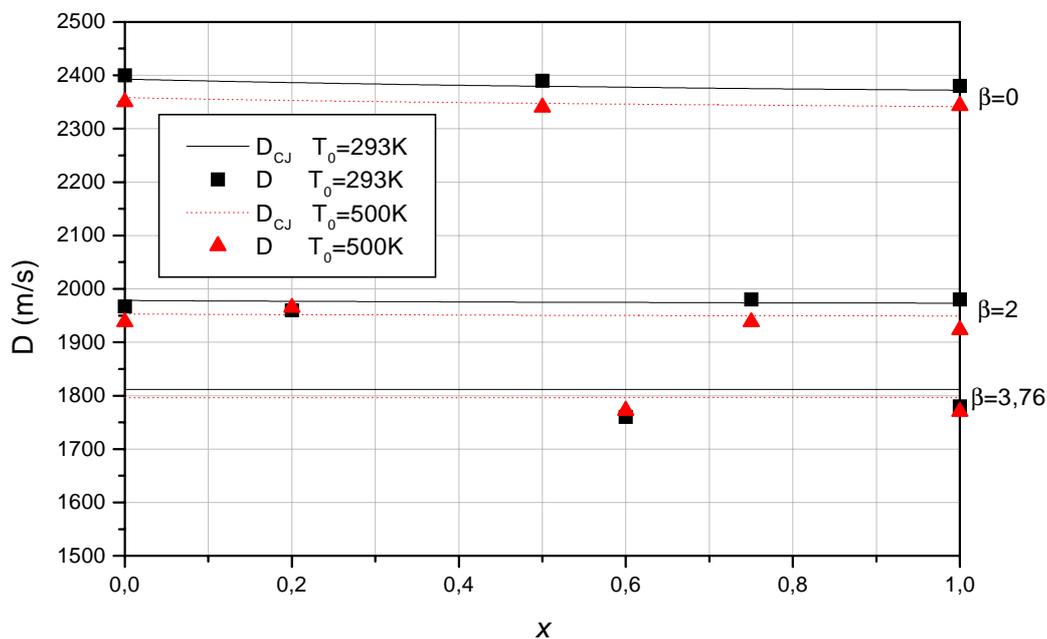


Figure IV-5 : Célérité de détonation des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la proportion x de C_2H_6 dans le mélange $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ pour différentes valeurs de β à $P_0=1\text{bar}$ pour des températures initiales T_0 de 293K et 500K.

Pour des faibles dilutions ($\beta=0$ et $\beta=2$), les valeurs mesurées D sont en excellent accord avec les valeurs théoriques D_{CJ} (écart inférieur à 1%). Pour l'air ($\beta=3,76$), la célérité mesurée s'écarte légèrement de la célérité théorique (environ 2% plus faible).

IV-1-B-2. Etude de la largeur de cellule λ

Afin de minimiser les erreurs sur les mesures de λ pour une proportion x donnée, nous avons effectué les expériences à des pressions initiales P_0 adaptées à chaque cas. Les résultats que nous avons obtenus sont tracés sur la figure IV-6.

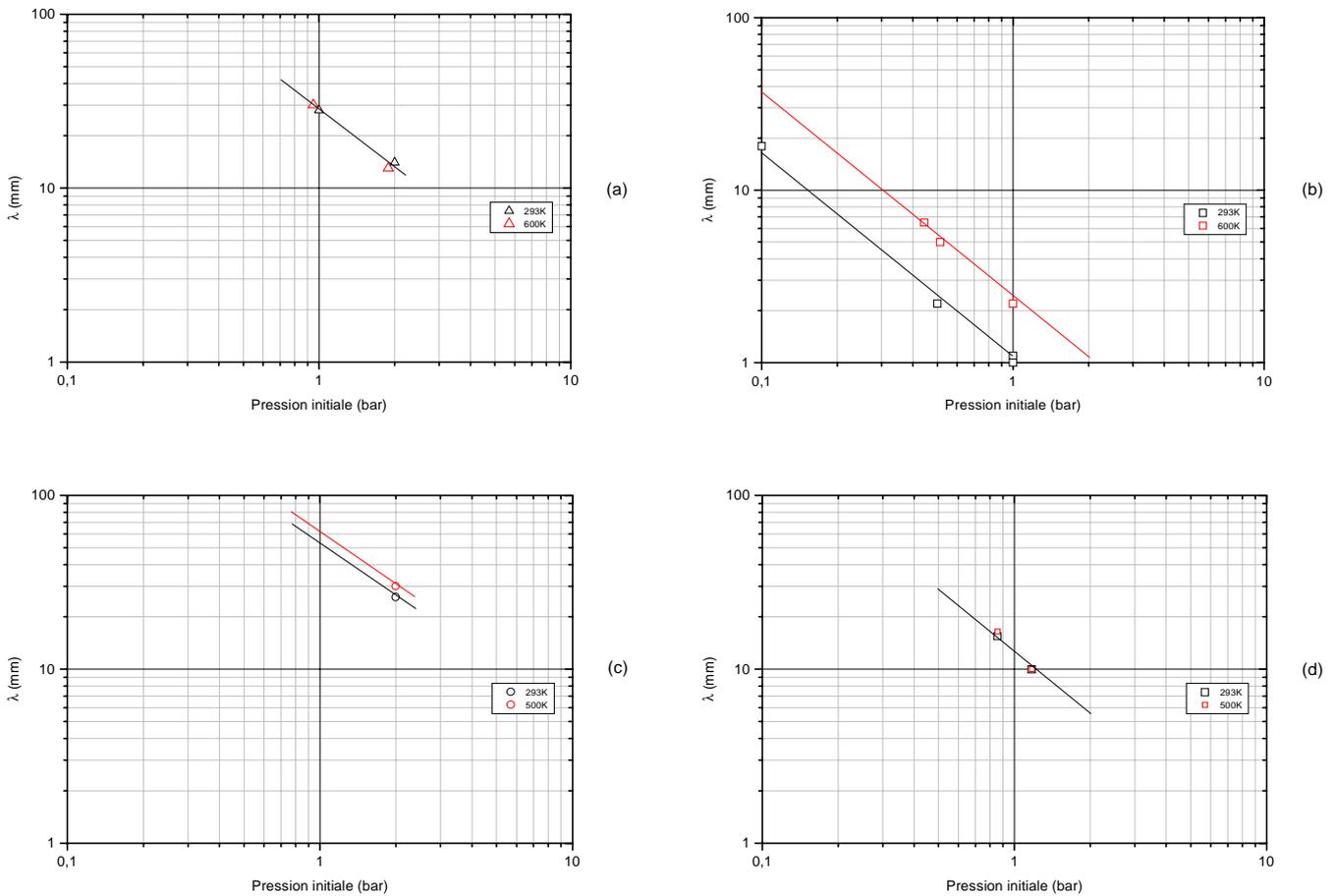


Figure IV-6 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale P_0 pour différentes valeurs de x et β , $x=0,2$ et $\beta=2$ (a), $x=0,5$ et $\beta=0$ (b), $x=0,6$ et $\beta=3,76$ (c) et $x=0,75$ et $\beta=2$ (d), pour des températures initiales T_0 de 293K et 500K.

L'étude en pression initiale donne des résultats comparables avec ceux des mélanges à un seul combustible $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ et $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$. La loi d'évolution $\lambda \propto P_0^{-n}$ avec $n=1,2$ reste valable sur le domaine étudié.

Cette loi d'évolution nous permet à la fois de réduire l'incertitude sur la valeur de la mesure de la largeur de cellule λ et d'obtenir sa valeur à la pression standard ($P_0=1\text{bar}$) éventuellement par extrapolation. Les résultats de l'étude en pression sont regroupés sur la figure IV-7 qui représente la variation de la largeur de cellule λ en fonction de la proportion volumique x de C_2H_6 dans le mélange $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$.

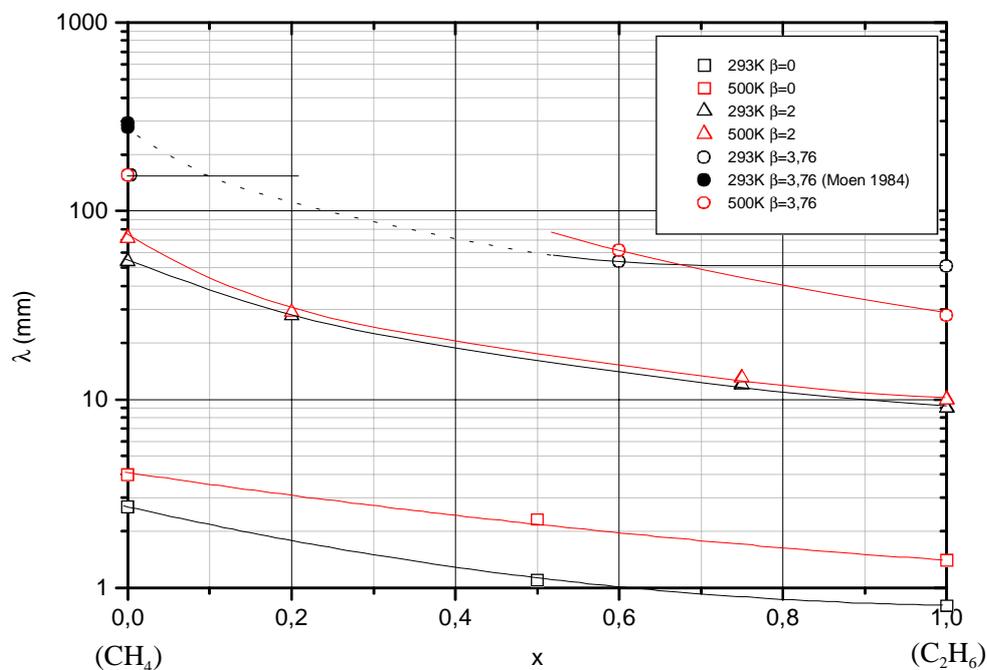


Figure IV-7 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la proportion x de C_2H_6 dans $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ pour différentes valeurs de β à une pression initiale de 1 bar pour des températures initiales T_0 de 293K et 500K.

Il ressort de l'analyse de cette figure que :

- 1°) du côté des x petits ($\leq 0,2$) correspondant à une forte proportion de CH_4 :
 - lorsque $\beta = 3,76$, l'ajout d'une proportion $x = 0,1$ de C_2H_6 dans le mélange CH_4 - C_2H_6 entraîne une diminution d'un facteur 2 de la largeur λ de la cellule de détonation ;
 - lorsque $\beta = 2$, l'ajout d'une proportion $x = 0,2$ entraîne également une diminution d'un facteur 2 de λ ;
 - et lorsque $\beta = 0$, l'ajout d'une petite proportion de C_2H_6 n'influence que très peu la valeur de λ .
- 2°) du côté des x élevés ($0,5 \leq x \leq 1$) correspondant à une forte proportion de C_2H_6 , on observe peu de variation de la largeur λ de la cellule.

Globalement, la détonabilité du méthane est très fortement accentuée par l'ajout d'une faible proportion volumique d'éthane, et ce, d'autant plus que la dilution avec l'azote est élevée. A contrario, l'ajout en faible proportion de méthane dans l'éthane n'influe quasiment pas sur la détonabilité des mélanges.

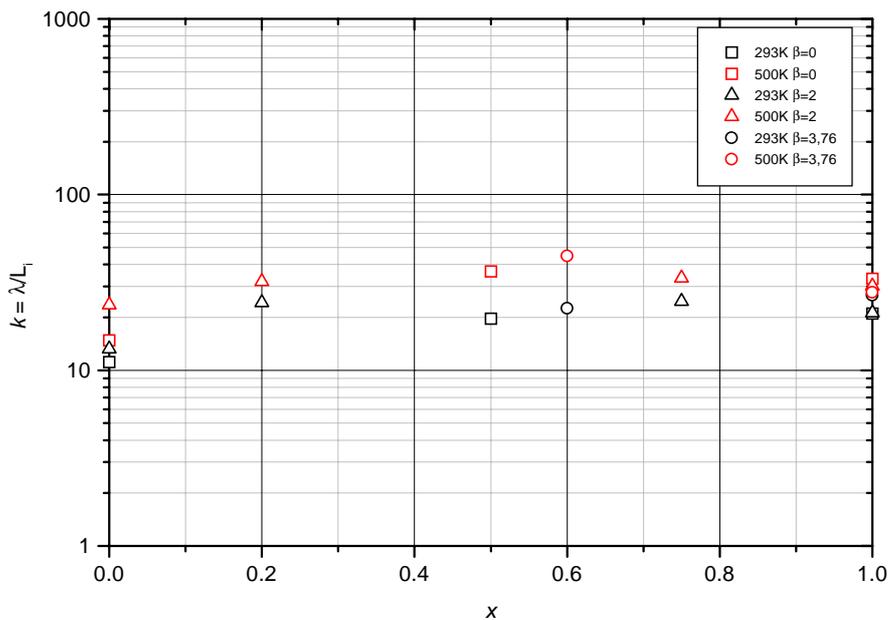
D'autre part, la figure IV-7 montre que l'influence de la température initiale sur la détonabilité des mélanges méthane – éthane est très dépendante de la dilution avec l'azote :

- 1°) pour $\beta = 0$ (oxygène pur), l'augmentation de la température initiale T_0 de 293K à 500K provoque, sur tout le domaine, une augmentation de la taille de cellule λ dans un rapport d'environ 1,5 ;
- 2°) pour $\beta = 2$, il est impossible de détecter une influence de la température initiale T_0 sur tout le domaine balayé en x , excepté en $x = 0$;
- 3°) pour $\beta = 3,76$ (air), nous sommes limités par le diamètre du tube à détonation à un domaine $0,6 \leq x \leq 1$. Sur ce domaine, nous avons établi au chapitre III, pour $x = 1$, qu'une augmentation de la température initiale entraînait une diminution de la largeur de cellule de détonation de l'éthane dans l'air. Pour $x = 0,6$ la température

n'a plus d'influence sur la taille de la cellule. Il semble donc que pour les mélanges binaires C_2H_6/CH_4 en proportion stœchiométrique avec l'air, on observe un comportement qui s'inverse lorsque x devient supérieur à 0,6. A $x=0$, les tailles de cellule devenant très larges devant le diamètre de notre tube, il a été impossible de conclure quant à leur valeur intrinsèque. Cependant, il a été montré qu'une augmentation de température initiale T_0 dans le mélange $CH_4+2(O_2+\beta N_2)$ provoque l'augmentation systématique de la taille de cellule pour $0 \leq \beta \leq 2,5$ (cf. paragraphe III-1-B-1-3) ce qui peut permettre de penser que ce comportement se maintient jusqu'à $\beta=3,76$.

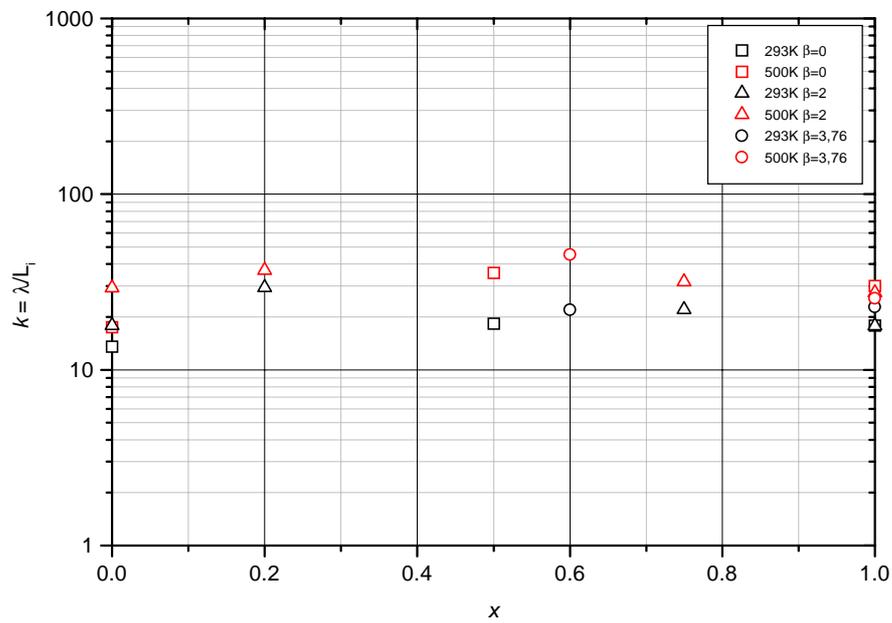
IV-1-C. Discussion : comparaison des études numérique et expérimentale des mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$

Le rapport k de la largeur λ de la cellule de détonation des mélanges $x C_2H_6 + (1-x) CH_4$ avec la longueur d'induction L_i ($k = \lambda/L_i$) est présenté sur la figure IV-8 en fonction de x pour une pression initiale $P_0=1\text{bar}$ et deux valeurs de température initiale T_0 (293K et 500K) pour les différents schémas de cinétique chimique.

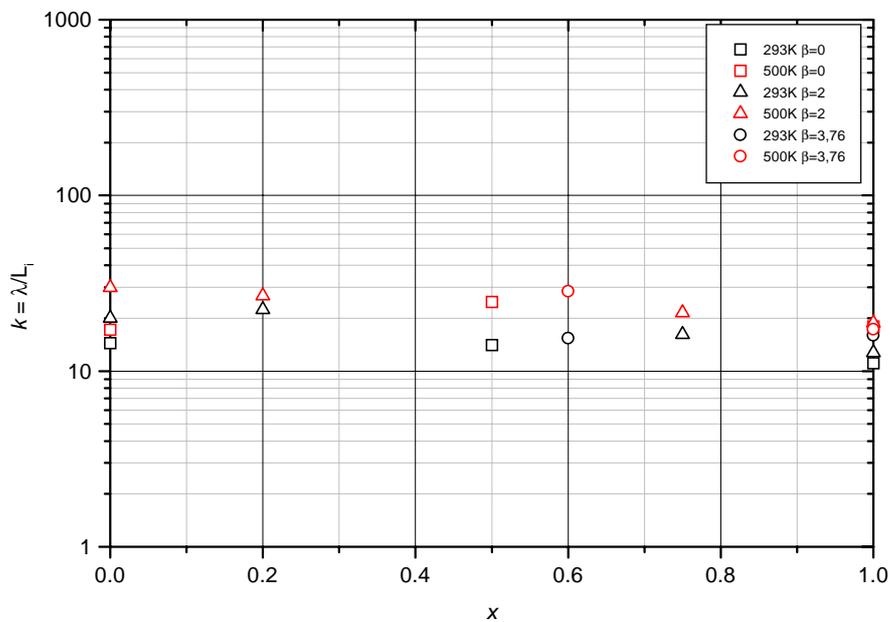


Combustibles $C_2H_6-CH_4$

(a) Schéma de Frenklach et al. (1995)

Combustibles $C_2H_6-CH_4$

(b) Schéma de Frenklach et al. (1999)

Combustibles $C_2H_6-CH_4$

(c) Schéma de Miller et Bowman

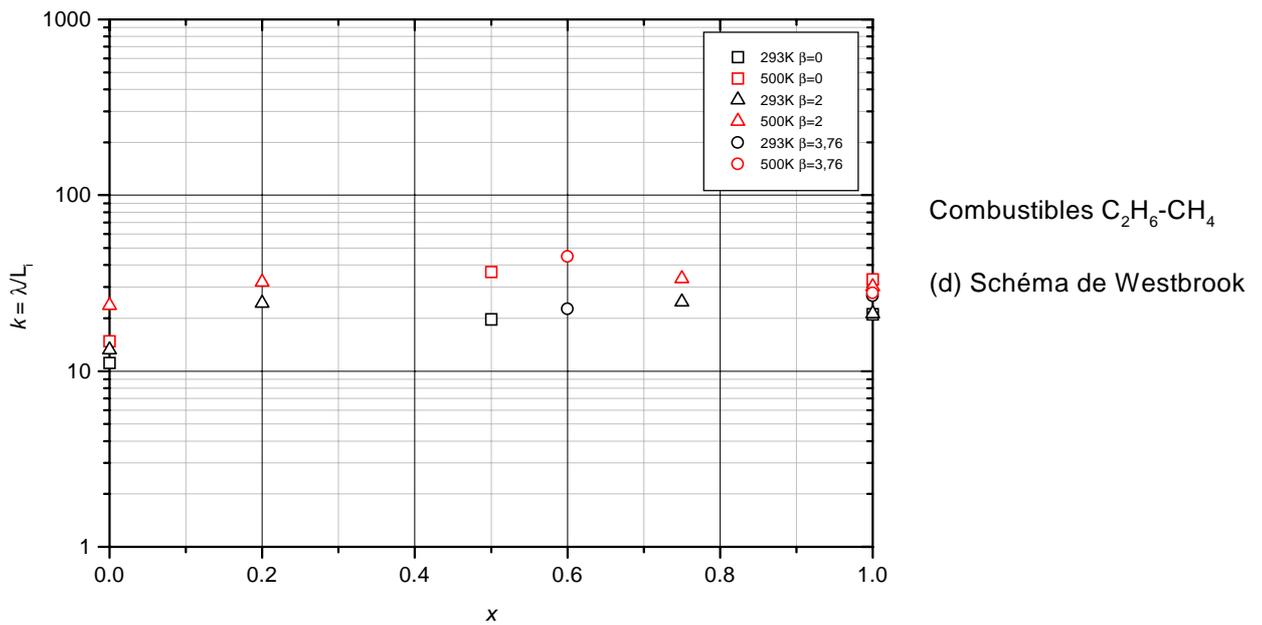


Figure IV-8 : Variation du rapport $k=\lambda/L_i$ pour les mélanges $x C_2H_6 + (1-x)CH_4 + (2-1,5x)(O_2 + \beta N_2)$ en fonction de la proportion x de C_2H_6 dans $CH_4-C_2H_6$ pour différentes valeurs de β à une pression initiale de 1bar pour des températures initiales T_0 de 293K et 500K selon les schémas de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995) (a), Frenklach et al. (1999) (b), Miller et Bowman (c) et Westbrook (e).

De manière générale, à T_0 =constante, les valeurs des rapports k sont à peu près constantes sur l'intervalle $0,2 \leq x \leq 1$ et la valeur de k chute dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0,2$ pour prendre en $x=0$ les valeurs des mélanges $CH_4 + 2(O_2 + \beta N_2)$ ($\beta \leq 2$).

D'autre part, la figure IV-8 montre clairement que pour chaque schéma cinétique le rapport $k=\lambda/L_i$ augmente lorsque T_0 augmente.

La valeur moyenne du niveau constant k (donnée à $\pm 20\%$ près) obtenue sur $0,2 \leq x \leq 1$ dépend du schéma de cinétique chimique utilisé et de la température T_0 . Selon les schémas, ces valeurs sont indiquées dans le tableau IV-1.

Schéma Cinétique	Valeur de $k=\lambda/L_i$	
	$T_0=293\text{K}$	$T_0=500\text{K}$
Frenklach et Al. (1995)	20	30
Frenklach et Al. (1999)	20	35
Miller et Bowman	15	25
Westbrook	20	32

Tableau IV-1 : Valeur moyenne indépendante de x pour $0,2 \leq x \leq 1$ du rapport $k=\lambda/L_i$ donné à $\pm 20\%$ pour les différents schémas de cinétique chimique pour les deux températures initiales $T_0=293\text{K}$ et $T_0=500\text{K}$.

On note que la valeur de k évaluée pour $T_0=293\text{K}$ et $T_0=500\text{K}$ varie approximativement dans le rapport des températures, c'est à dire $k(293\text{K})/k(500\text{K}) \approx 1,7$.

IV-2. Les mélanges H₂/CH₄/O₂/N₂

IV-2-A. Etude numérique des mélanges H₂/CH₄/O₂/N₂

IV-2-A-1. Représentation des mélanges binaires par une loi de cinétique chimique globale

Comme pour les mélanges précédents, mais hors du domaine d'apparition de la deuxième limite d'explosion (cf. paragraphe suivant), nous avons extrait des lois globales qui rendent compte de l'ensemble des calculs effectués à partir de chaque schéma de cinétique chimique sur le mélange $x\text{H}_2 + (1-x)\text{CH}_4 + (2-1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$. On rappelle que ces lois ont la forme :

$$L_i = A(x) \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [\text{O}_2]^{-\alpha(x)} \exp\left(\frac{Ea(x)/R}{T_{ZND}}\right)$$

La valeur des coefficients $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour chaque schéma de cinétique chimique est fournie en annexe E.

La figure IV-9 représente la valeur de l'énergie d'activation globale calculée à partir de chaque schéma de cinétique chimique en fonction de la proportion volumique x de H₂ dans H₂-CH₄.

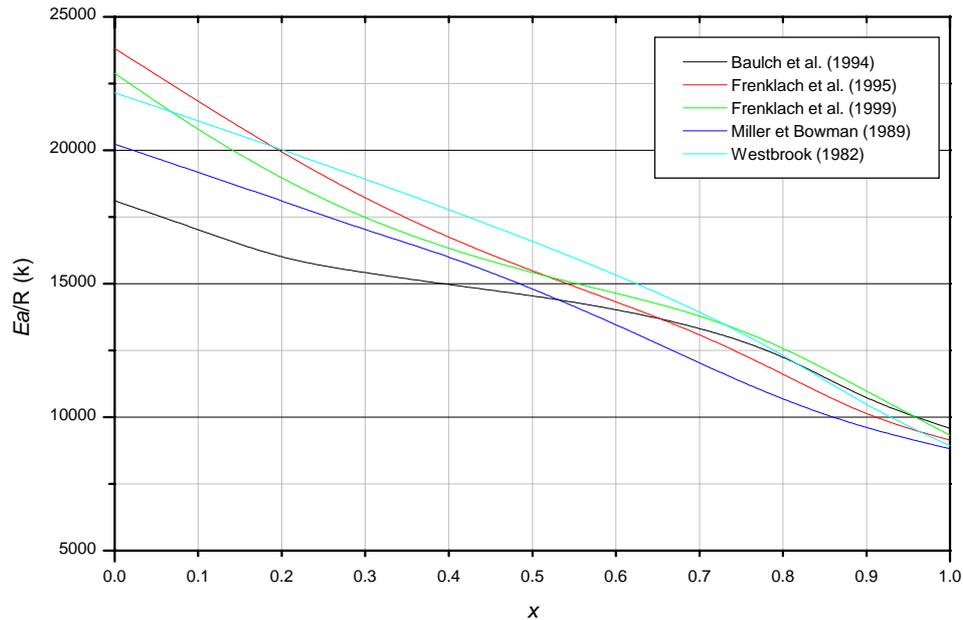


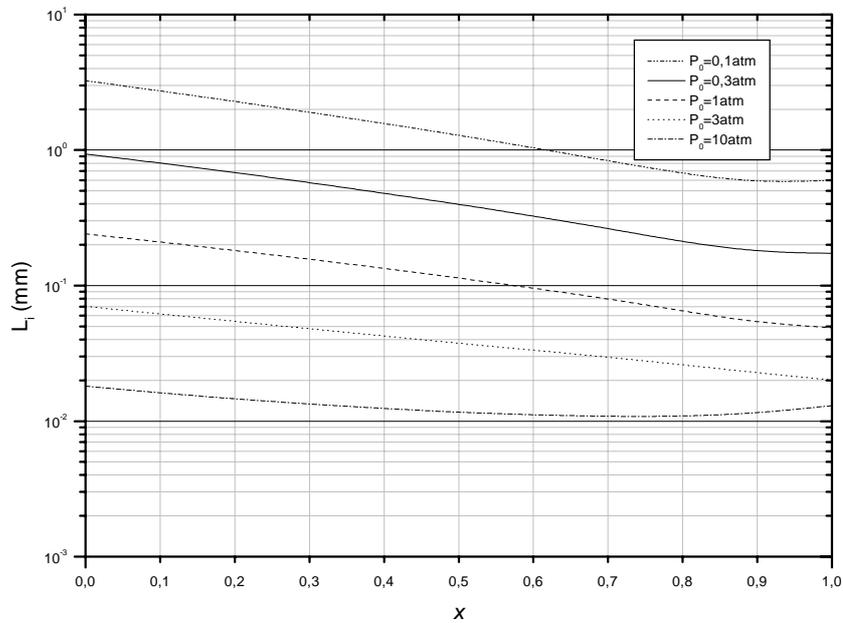
Figure IV-9 : Evolution de l'énergie d'activation globale « équivalente » en fonction de la proportion volumique x de H_2 dans le mélange H_2-CH_4 .

En première approximation, et à l'exception des valeurs déduites du schéma de cinétique chimique de Baulch et al., on peut définir l'énergie d'activation du mélange des deux combustibles comme la moyenne arithmétique des énergies d'activation des combustibles séparés, c'est à dire : $Ea(x) = x.Ea_{H_2} + (1-x).Ea_{CH_4}$.

IV-2-A-2. Longueur d'induction en fonction de la pression initiale et de la dilution avec l'azote

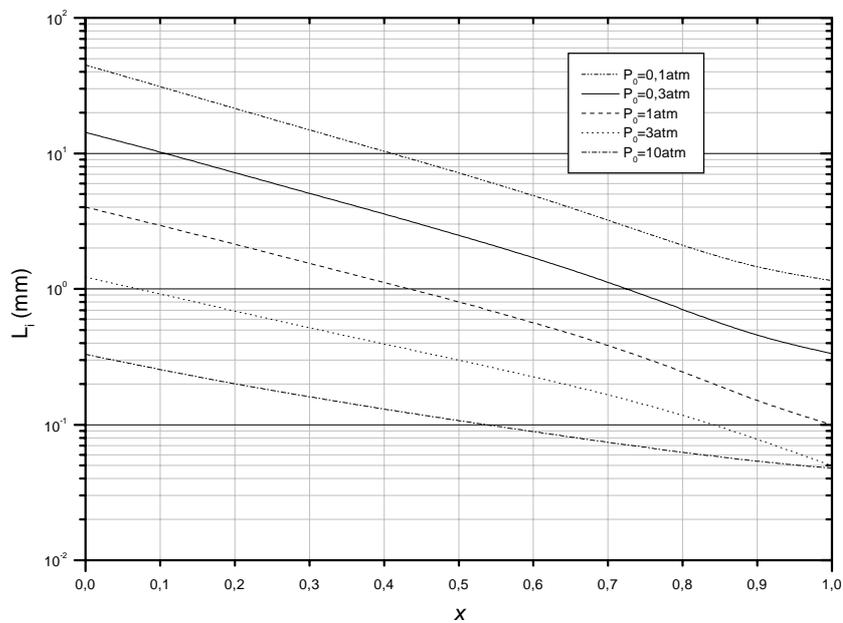
L'évolution de L_i calculée avec le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995), est représentée en fonction de x sur la figure IV-10 pour des pressions initiales comprises entre 0,1 et 10 atm, trois valeurs de dilution avec l'azote ($\beta=0$; 2 et 3,76) et à la

température initiale de 300K. L'évolution pour les autres schémas de cinétique chimique est présentée en annexe D-2-1 et D-2-2.



Combustibles H_2-CH_4

(a) $\beta=0$



Combustibles H_2-CH_4

(b) $\beta=2$

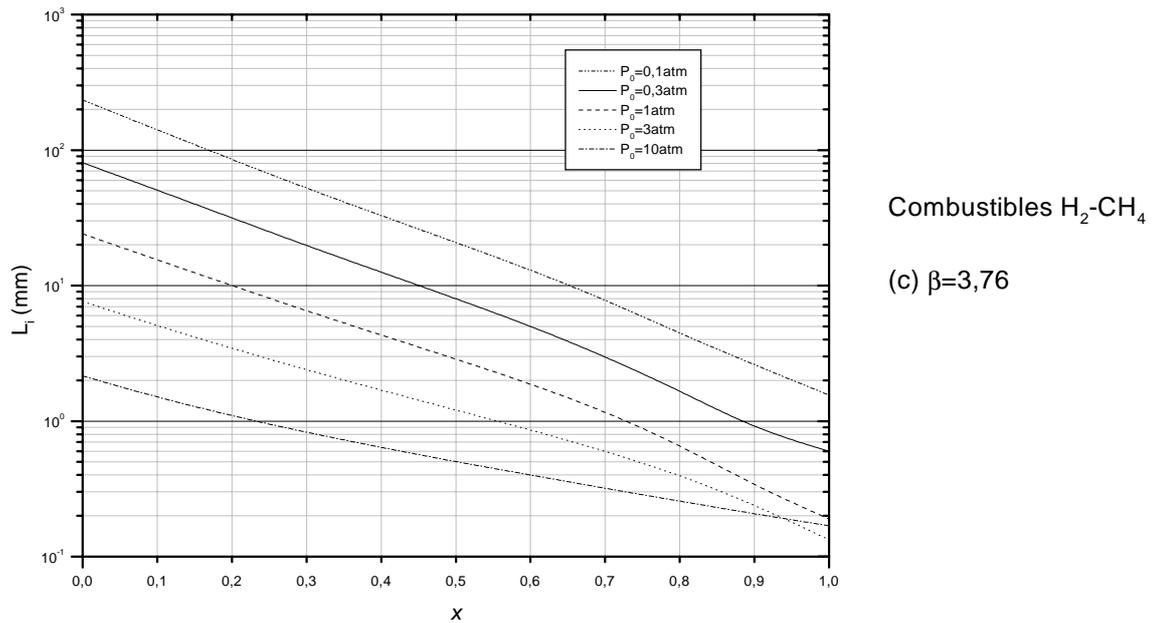


Figure IV-10 : Evolution de L_i en fonction de la proportion volumique x de H₂ dans CH₄-H₂ à $T_0=300\text{K}$ pour différents P_0 et dilutions $\beta=0$ (a), $\beta=2$ (b) et $\beta=3,76$ (c) selon le schéma de cinétique chimique Frenklach et al. (1995).

L'analyse de la figure IV-10 montre que le domaine d'influence de la deuxième limite d'explosion de l'hydrogène apparaît pour des valeurs de x d'autant plus faibles que la pression initiale est élevée et la dilution avec l'azote est faible. Par exemple, pour une pression initiale $P_0=10\text{atm}$, elle apparaît :

- pour $x \geq 0,3$ lorsque $\beta=0$ ($x \geq 0,2$ pour le schéma de Westbrook ; cf. annexe D-2-1) et
- pour $x \geq 0,5$ lorsque $\beta \geq 2$.

Notons également que pour des pressions initiales $P_0 \leq 1\text{atm}$ et des températures initiales $T_0 \geq 300\text{K}$, la seconde limite d'explosion de l'hydrogène n'intervient pas.

Hors de ce domaine d'influence de la seconde limite d'explosion de l'hydrogène, les longueurs d'inductions L_i forment, en fonction de x , un réseau de courbes qui se suivent parallèlement. Nous avons déjà montré au chapitre III que pour CH₄ ($x=0$) et H₂ ($x=1$), nous

pouvions écrire $L_i \propto P_0^{-n}$ avec $n \approx 1$. La figure IV-10 montre que cela reste vrai sur tout le domaine des x non affecté par la deuxième limite d'explosion.

L'évolution de L_i est représentée en fonction x à la pression standard pour deux températures initiales ($T_0=300$ et 600K) à cinq dilutions ($\beta=0 ; 1 ; 2 ; 3$ et $3,76$) sur la figure IV-11.

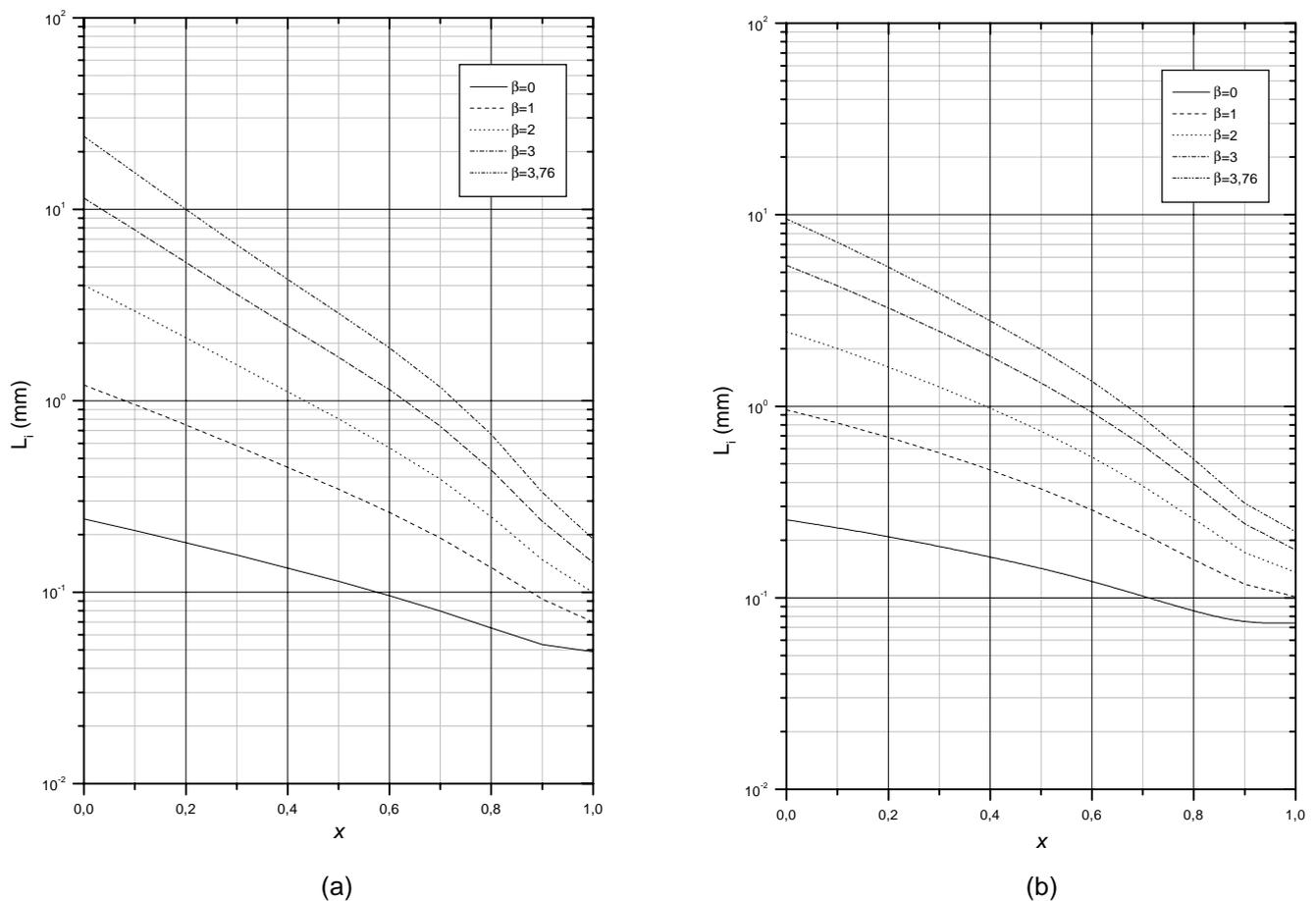


Figure IV-11 : Evolution de L_i en fonction de la proportion volumique x de H_2 dans CH_4 - H_2 pour différents β à $P_0=1\text{atm}$ et à $T_0=300\text{K}$ (a) et 600K (b) selon le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

Sur les figures IV-10 et IV-11, du côté à forte proportion d'hydrogène (x proche de 1), l'allure générale des courbes montre que dès l'adjonction d'un faible volume de CH_4 dans H_2 , L_i augmente assez rapidement.

A l'autre extrémité (x proche de 0, forte proportion de méthane), l'adjonction d'un petit volume de H_2 dans H_2-CH_4 conduit, dans tous les cas, à une diminution régulière quasi linéaire de la longueur d'induction. On note que la décroissance est bien moins rapide que pour les mélanges $x C_2H_6 + (1-x)CH_4 + (2-1,5x)(O_2 + \beta N_2)$ dans les mêmes conditions.

En effet, bien que la longueur d'induction de l'hydrogène soit inférieure à celle de l'éthane (lorsque $\beta \neq 0$), on observe pour un x proche de 0 donné, $L_i(x C_2H_6 + (1-x)CH_4) < L_i(x H_2 + (1-x)CH_4)$. Ceci s'explique simplement par un effet de densité. L'éthane est en effet 15 fois plus massique à volume égal que l'hydrogène. Dans les mêmes proportions volumiques, l'ajout d'éthane dans du méthane par rapport à l'ajout d'hydrogène dans du méthane, donne un mélange avec une densité initiale supérieure.

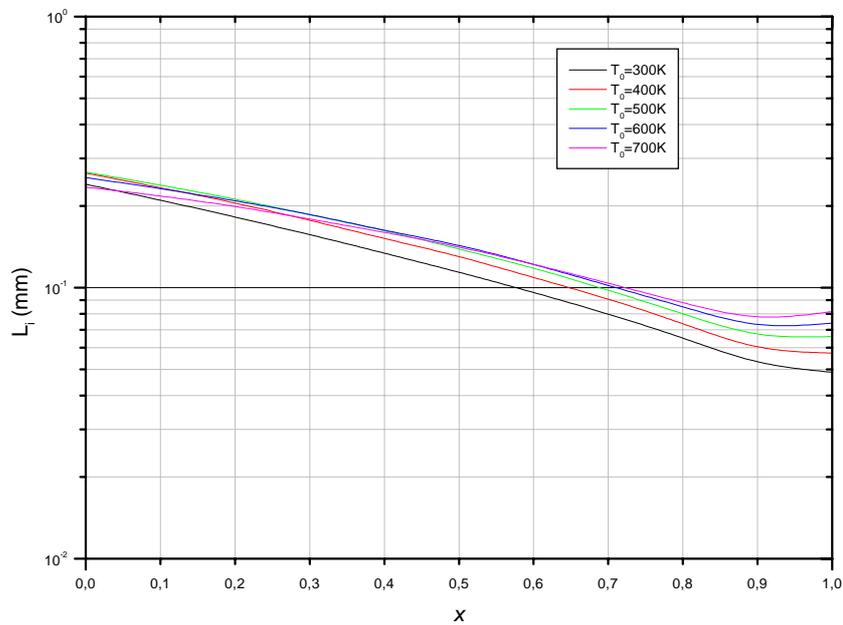
IV-2-A-3. Longueur d'induction en fonction de la température initiale

Nous avons montré au chapitre III que le méthane et l'hydrogène ont des comportements différents quant à l'évolution de L_i en fonction de la température initiale T_0 :

- pour le méthane ($x=0$), lorsque β est petit (faible dilution avec l'azote), l'évolution de L_i est croissante en fonction de la température initiale et pour $\beta \geq 2$, l'évolution de L_i est décroissante en fonction de la température initiale ;
- pour l'hydrogène ($x=1$), l'évolution de L_i en fonction de la température initiale dépend du schéma de cinétique chimique choisi. Il existe deux types de comportement : pour les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. et de Frenklach et al. (1999), L_i est croissante en fonction de T_0 pour $\beta < 3,5$ et décroissante pour $\beta = 3,76$ alors que pour les trois autres schémas, L_i est toujours une fonction croissante de T_0 bien que les valeurs de L_i se resserrent pour $\beta = 3,76$.

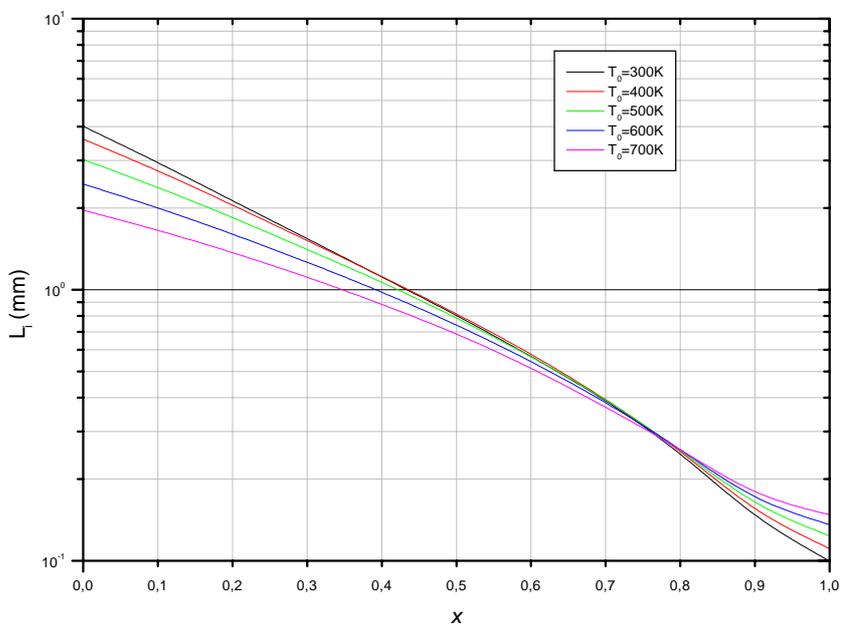
L'influence de la température initiale sur l'évolution de L_i entre ces deux bornes ($x=0$ et $x=1$) est représentée pour le schéma de cinétique de Frenklach et al. (1995) sur la

figure IV-12. La longueur d'induction L_i est représentée en fonction de la proportion volumique x de H_2 dans H_2-CH_4 , à $P_0=1\text{atm}$ et pour $\beta=0$; 2 et 3,76.



Combustibles H_2-CH_4

(a) $\beta=0$



Combustibles H_2-CH_4

(b) $\beta=2$

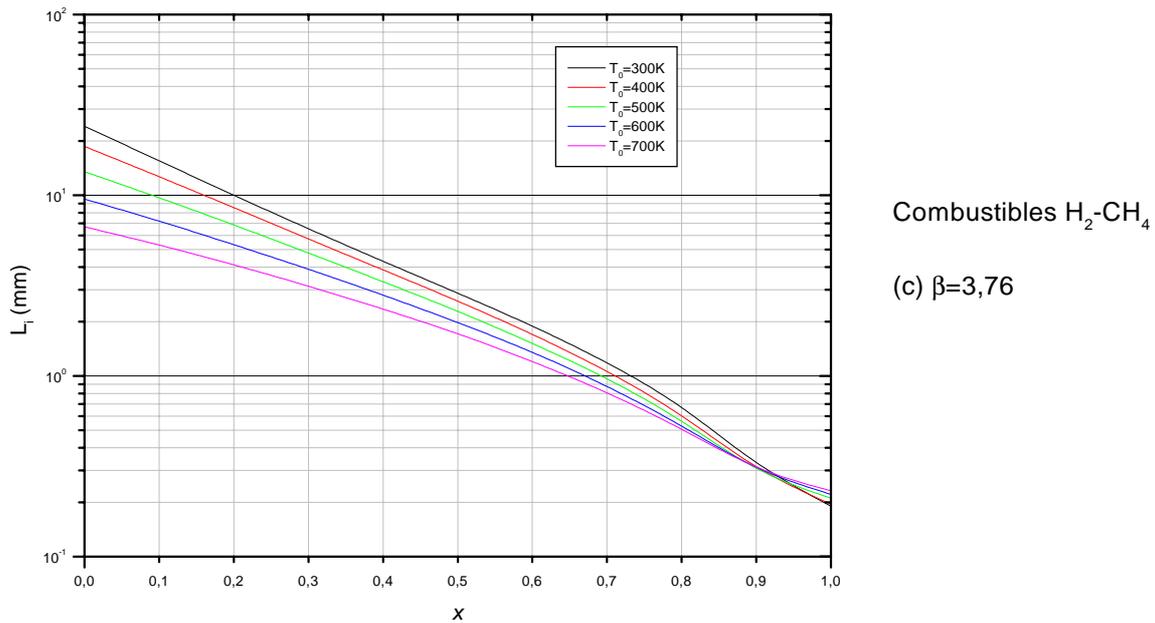


Figure IV-12 : Influence de la température initiale T_0 sur l'évolution de L_i en fonction de la proportion volumique x de H₂ dans CH₄-H₂, à $P_0=1\text{atm}$ et trois dilutions $\beta=0$ (a), $\beta=2$ (b) et $\beta=3,76$ (c) selon le schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995).

Nous distinguons deux cas :

- $\beta=0$: pour $x=1$, L_i est croissante en fonction de T_0 . Pour $x=0$, L_i est une fonction non monotone de T_0 , elle est d'abord croissante lorsque $T_0 < 500\text{K}$, puis décroissante ensuite. La température d'inversion de tendance diminue lorsque x augmente. Pour $x > 0,7$, L_i est croissante en fonction de T_0 ;
- $\beta \geq 2$: l'hydrogène et le méthane ont des comportements opposés. L'inversion de comportement en fonction de x se fait du côté des fortes concentrations en hydrogène (selon les schémas de cinétique chimique pour $0,75 \leq x \leq 0,95$ et dans la majorité des cas autour de $x=0,9$). En dessous de cette valeur, les mélanges se comportent qualitativement comme le méthane (L_i est une fonction décroissante de T_0), au delà ils se comportent comme l'hydrogène (L_i est une fonction croissante de T_0).

IV-2-B. Etude expérimentale des mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$

IV-2-B-1. Etude de la célérité de détonation

La figure IV-13 présente à la fois les résultats des mesures (symboles) de la célérité de détonation autonome et stationnaire des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4$ en fonction de x pour une pression initiale $P_0=1\text{bar}$ et deux valeurs de température initiale T_0 (293K et 473K), ainsi que les valeurs théoriques (CJ) correspondantes calculées à l'aide du code STANJAN.

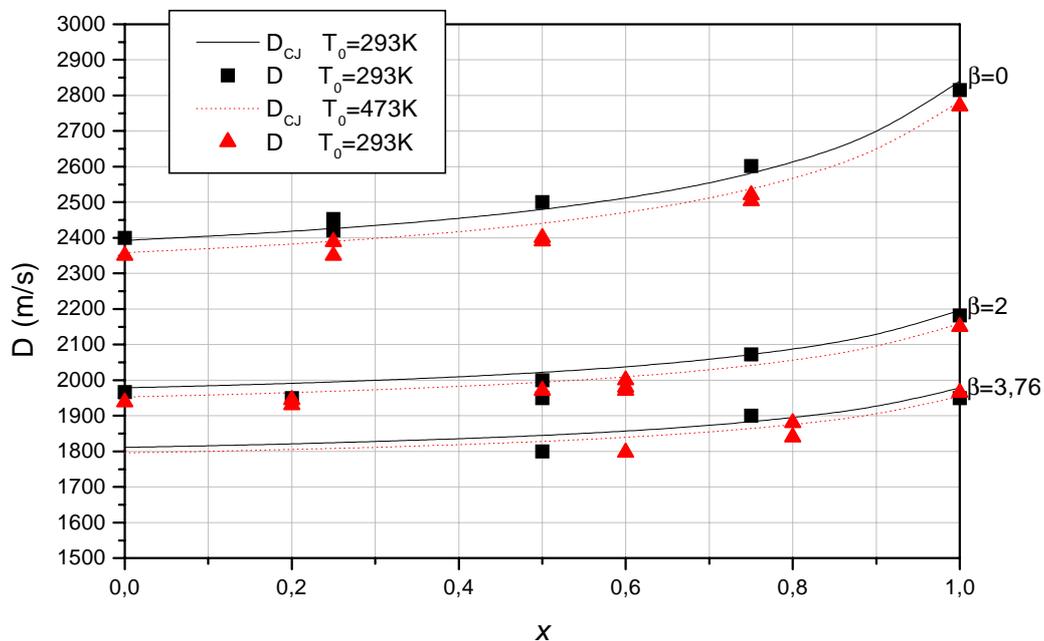


Figure IV-13 : Célérité de détonation des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la proportion x de H_2 dans le mélange CH_4-H_2 pour différentes valeurs de β à $P_0=1\text{bar}$ pour des températures initiales T_0 de 293K et 473K.

A l'exception du domaine combinant une proportion de méthane $x \leq 0,5$ et des fortes dilutions avec l'azote ($\beta=2$ et $\beta=3,76$), où la célérité mesurée D s'écarte légèrement de la célérité théorique D_{CJ} (D environ 2% plus faible que D_{CJ}), on observe un excellent accord entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques (écart inférieur à 1%).

IV-2-B-2. Etude de la largeur de cellule λ

Sur la figure IV-14, sont regroupées les largeurs de cellule de détonation λ des mélanges $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale P_0 pour trois dilutions ($\beta=0$; 2 et 3,76) et deux températures initiales ($T_0=293\text{K}$ et 473K).

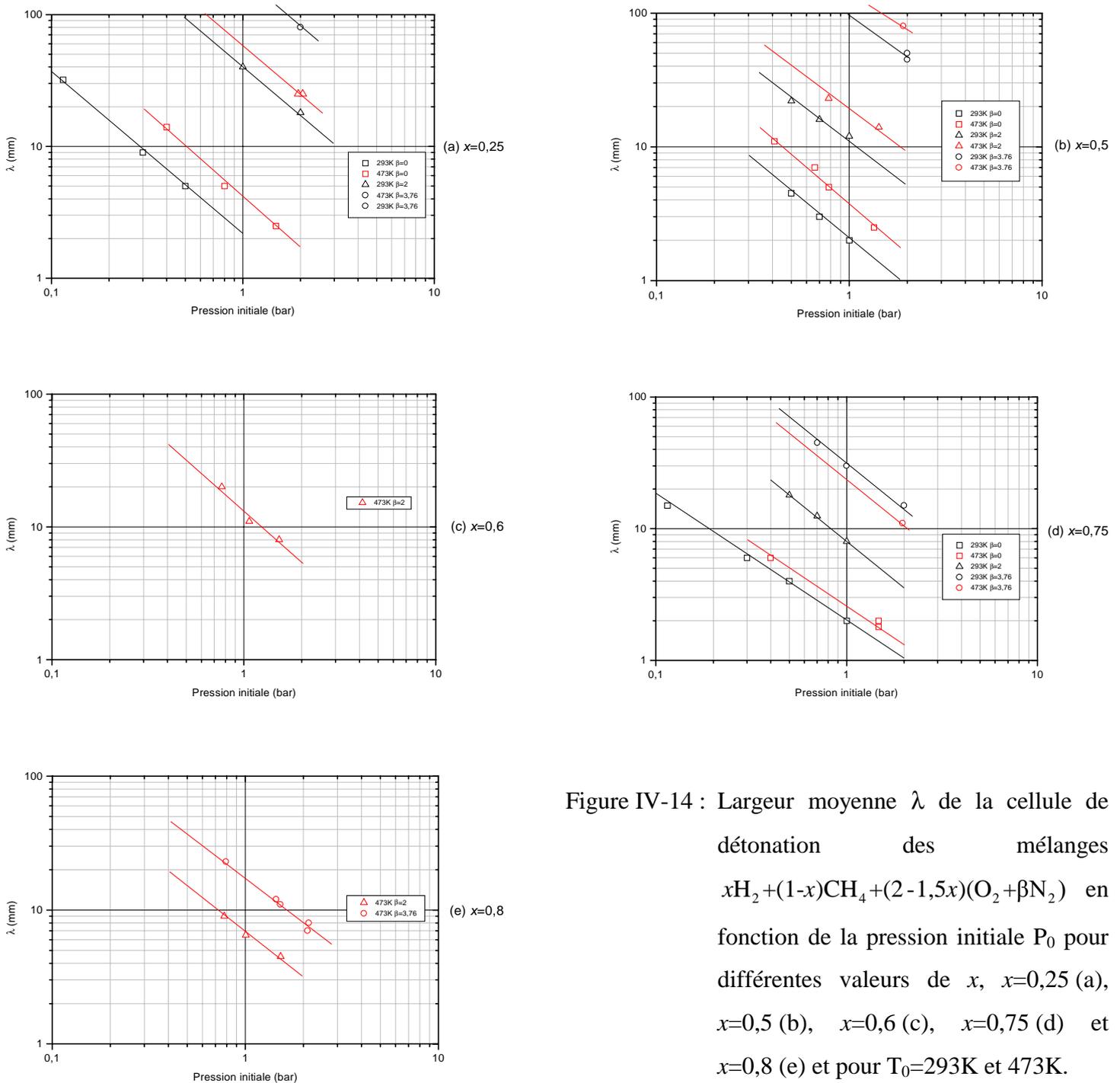


Figure IV-14 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale P_0 pour différentes valeurs de x , $x=0,25$ (a), $x=0,5$ (b), $x=0,6$ (c), $x=0,75$ (d) et $x=0,8$ (e) et pour $T_0=293\text{K}$ et 473K .

L'étude en pression (cf. figure IV-14) révèle un comportement de λ identique aux mélanges à un combustible du type :

$$\lambda \propto P_0^{-n}$$

avec $1,1 \leq n \leq 1,2$ sur le domaine étudié.

De plus, cette loi d'évolution en pression nous permet à la fois de réduire l'incertitude sur la valeur de λ et d'interpoler la valeur λ à la pression standard $P_0=1\text{bar}$. Les résultats de l'étude en pression complétés par des essais réalisés pour une pression initiale unique sont regroupés sur la figure IV-15 qui présente, sur un diagramme en fonction de x , les valeurs de largeur λ de cellules de détonation mesurées pour le mélange $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

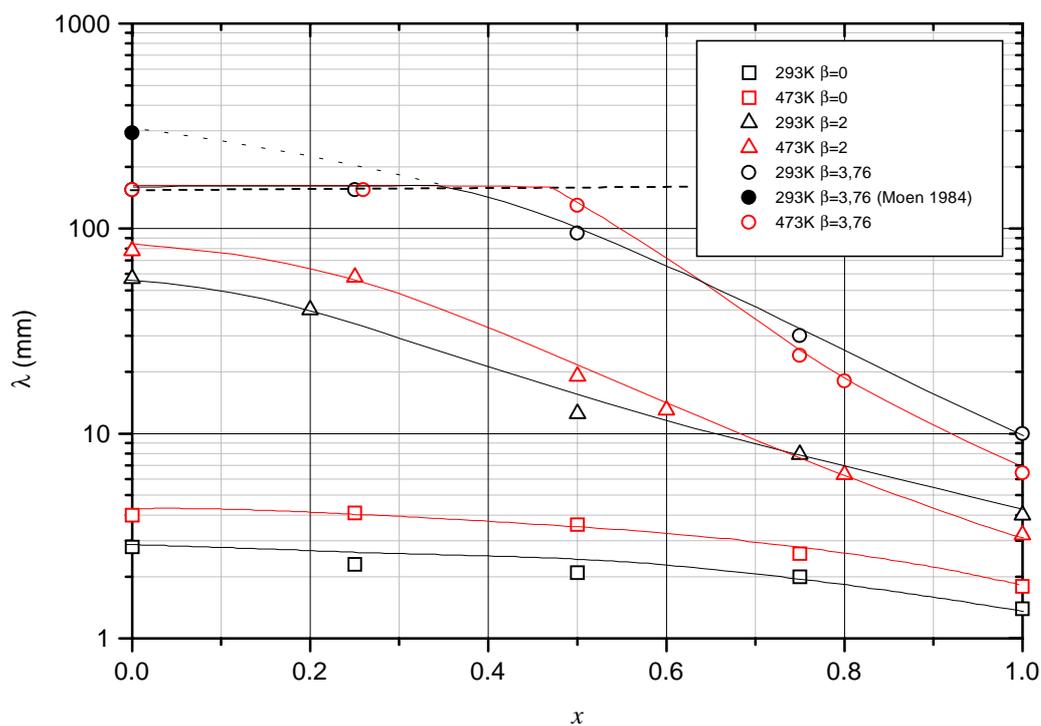


Figure IV-15 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ en fonction de la proportion x de H_2 dans $\text{CH}_4\text{-H}_2$ pour différentes valeurs de β à une pression initiale de 1bar pour des températures initiales T_0 de 293K et 473K.

Dans l'analyse de ces résultats, nous distinguons les trois dilutions correspondant à $\beta=0$ (oxygène), $\beta=2$ et $\beta=3,76$ (air).

1°) pour $\beta=0$ et $0 \leq x \leq 0,75$, l'ajout de H_2 dans le mélange à T_0 fixée modifie très faiblement et de manière progressive la valeur de λ . Il faut une proportion $x \geq 0,75$ pour que λ se rapproche des valeurs mesurées pour l'hydrogène.

Sur tout le domaine, une élévation de T_0 de 293K à 473K entraîne une augmentation de λ quelle que soit la valeur de x dans le rapport approximativement constant $\frac{\lambda_{473K}}{\lambda_{293K}} \approx 1,4$.

La détonabilité diminue donc légèrement lorsque la température initiale augmente.

2°) pour $\beta=2$, λ décroît en fonction de x à T_0 fixée. L'influence de T_0 est très différente du cas précédent. Pour $x=1$ ($H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$) une augmentation de T_0 entraîne une diminution de λ . A l'autre extrémité, pour $x=0$ ($CH_4+2(O_2+\beta N_2)$), on observe l'effet inverse. On peut découper le domaine de variation des x en deux zones situées de part et d'autre de la valeur de x qui correspond à l'inversion de tendance, soit $x \approx 0,75$:

- pour $0 \leq x \leq 0,75$ (zone 1) : une augmentation de T_0 entraîne une augmentation de λ et la détonabilité diminue,

-

- pour $0,75 \leq x \leq 1$ (zone 2) : une augmentation de T_0 entraîne une diminution de λ et la détonabilité augmente ;

3°) pour $\beta=3,76$, le domaine d'étude est limité à $0,5 \leq x \leq 1$ afin d'observer des largeurs de cellules compatibles avec le diamètre du tube à détonation en aluminium de diamètre 40mm dans cette configuration. Le domaine $0 \leq x \leq 0,5$ est celui des détonations hélicoïdales dont la taille de cellule est invariante ($\lambda \approx \pi d$). Toutefois, la tendance amorcée dans le cas $\beta=2$ semble s'accroître.

L'effet de T_0 sur les mélanges à très forte proportion de H_2 (équivalents de la zone 2 précédente) est accentué, la diminution de λ , correspondant à l'augmentation de T_0 est, dans ce cas, très nette.

On remarque également que la concavité des courbes $\lambda=f(x)$ pour le mélange $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ est tournée vers le bas alors que celle du mélange $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ est tournée vers le haut. Cela traduit le fait que la détonabilité des mélanges H_2/CH_4 est plutôt gouvernée par CH_4 alors que celle des mélanges $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ est plutôt gouvernée par C_2H_6 dans un large domaine de x .

Remarque : Daniau (2000) a mesuré la taille λ de la cellule de la détonation du mélange stœchiométrique $x\text{H}_2+(1-x)\text{C}_2\text{H}_6+(3,5-3x)(\text{O}_2+3,76\text{N}_2)$ à $P_0=1\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $x=0,75$. Nous avons reporté cette valeur de λ sur la figure IV-16 où les valeurs pour $x=0$ et $x=1$ sont celles que nous avons obtenues au cours de l'étude précédente.

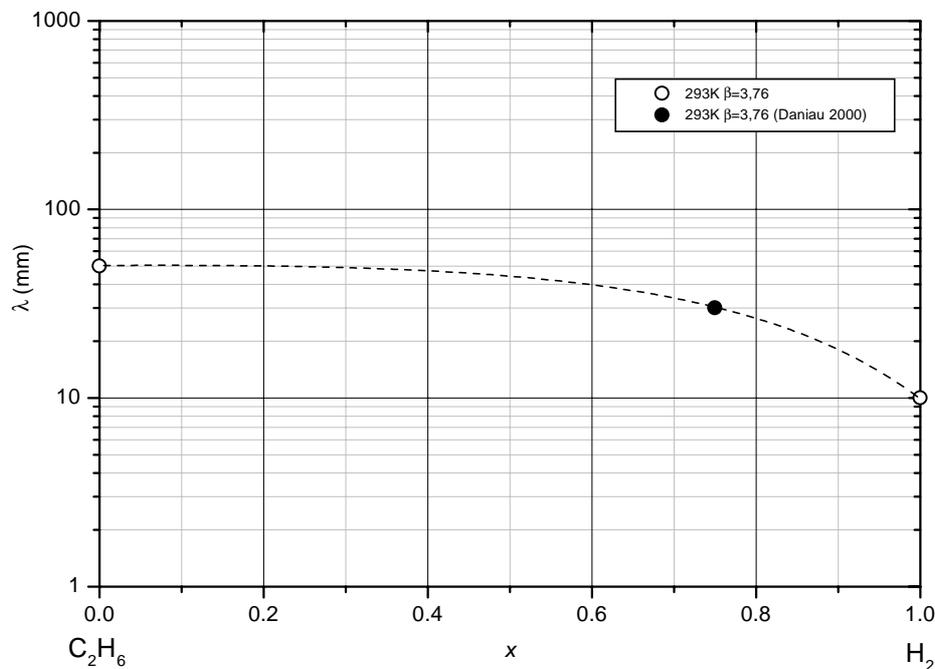


Figure IV-16 : Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $x\text{H}_2+(1-x)\text{C}_2\text{H}_6+(3,5-3x)(\text{O}_2+3,76\text{N}_2)$ en fonction de la proportion x de H_2 dans $\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2$ pour $P_0=1\text{ bar}$ et $T_0=293\text{K}$.

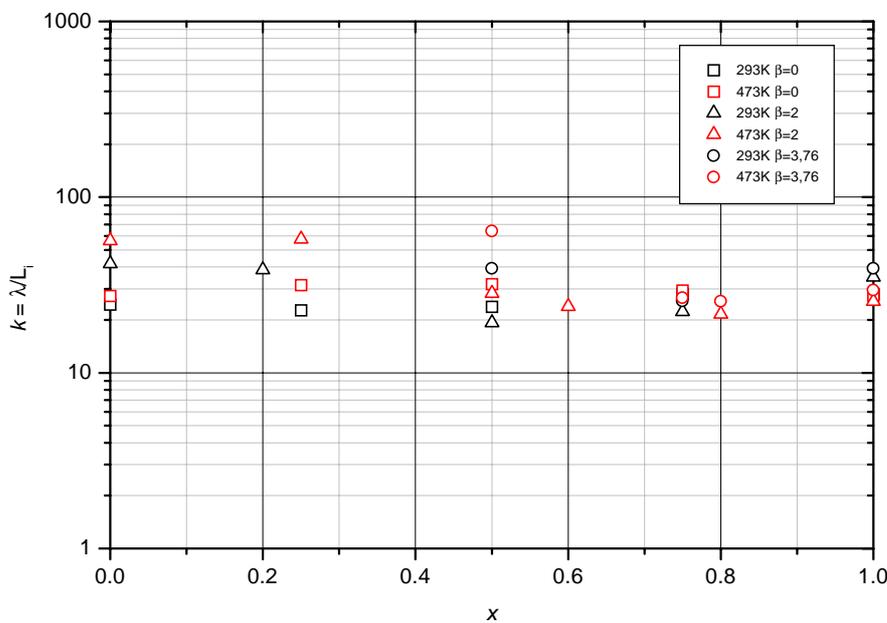
On remarque qu'une forte proportion de H_2 ($x=0,75$) dans le mélange de combustibles ($\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_6$) fait décroître λ .

Si l'on s'intéresse à l'évolution de λ près des limites du graphique ($x=0$ et $x=1$), on remarque qu'un faible apport de H_2 dans C_2H_6 ($x \leq 0,2$) n'a pratiquement pas d'effet alors qu'inversement, un faible apport de C_2H_6 dans H_2 ($x \geq 0,8$) provoque un changement important.

Ces observations confirment le rôle de la densité des combustibles sur la détonabilité des mélanges binaires.

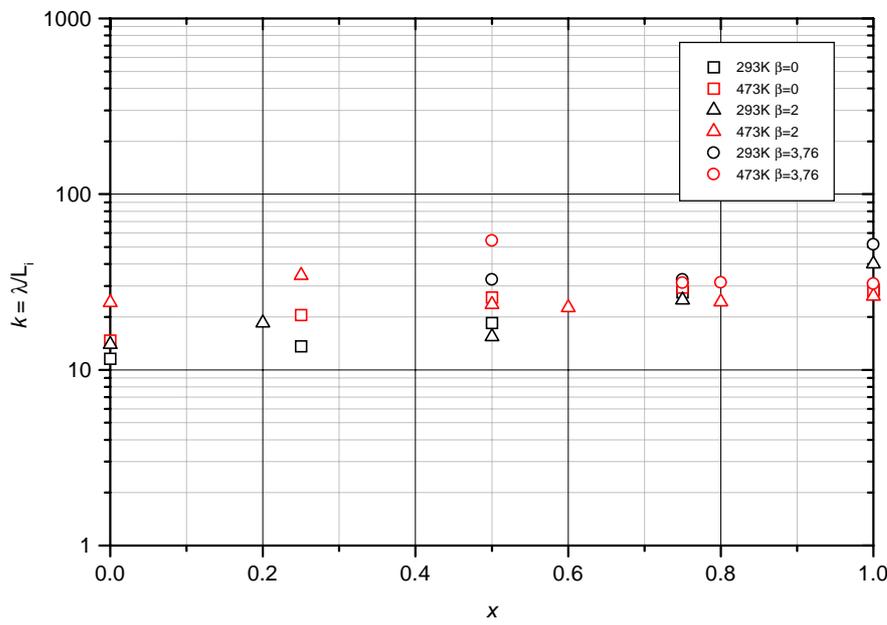
IV-2-C. Discussion : comparaison des études numérique et expérimentale des mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$

Le rapport k des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4$ est présenté sur les figures IV-17 (a) à IV-17 (e) en fonction de x pour une pression initiale $P_0=1\text{bar}$ et deux valeurs de température initiale T_0 (293K et 473K) pour les différents schémas de cinétique chimique.



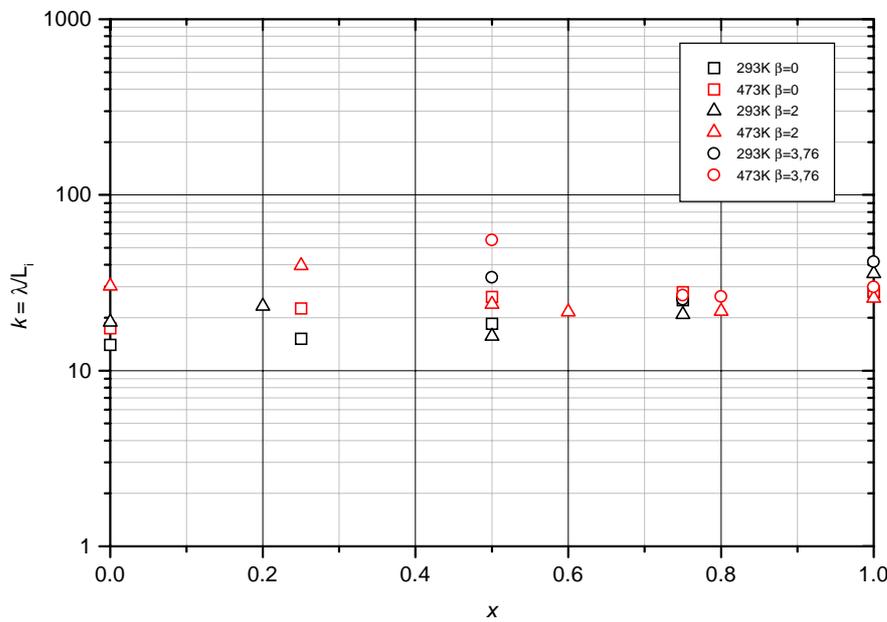
Combustibles H_2-CH_4

(a) Schéma de Baulch et al.



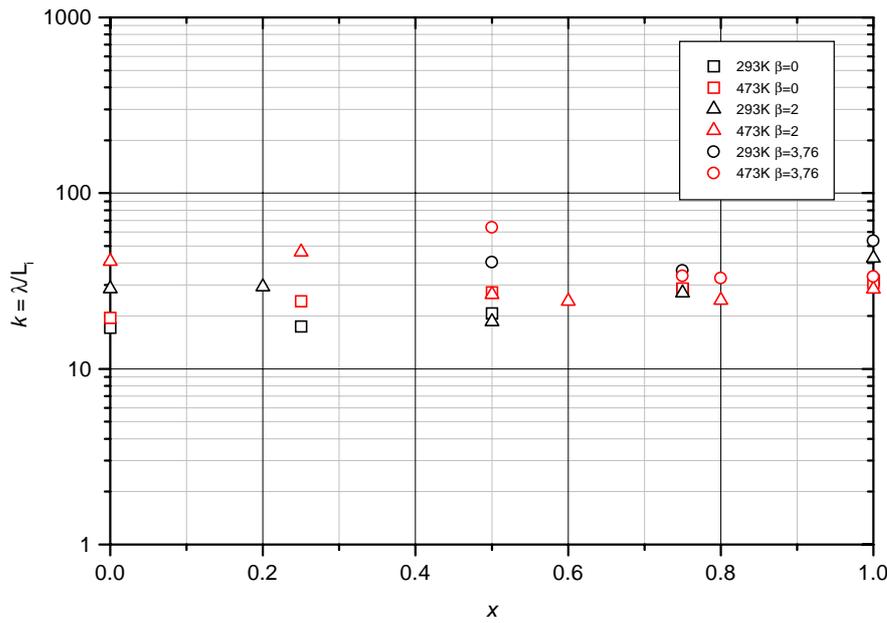
Combustibles H_2-CH_4

(b) Schéma de Frenklach et al. (1995)

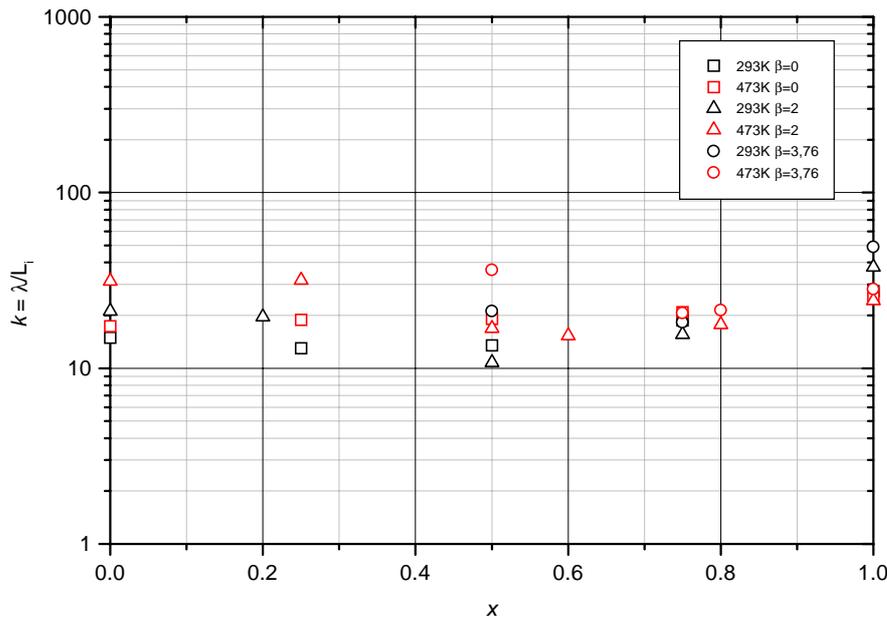


Combustibles H_2-CH_4

(c) Schéma de Frenklach et al. (1999)

Combustibles H₂-CH₄

(d) Schéma de Miller et Bowman

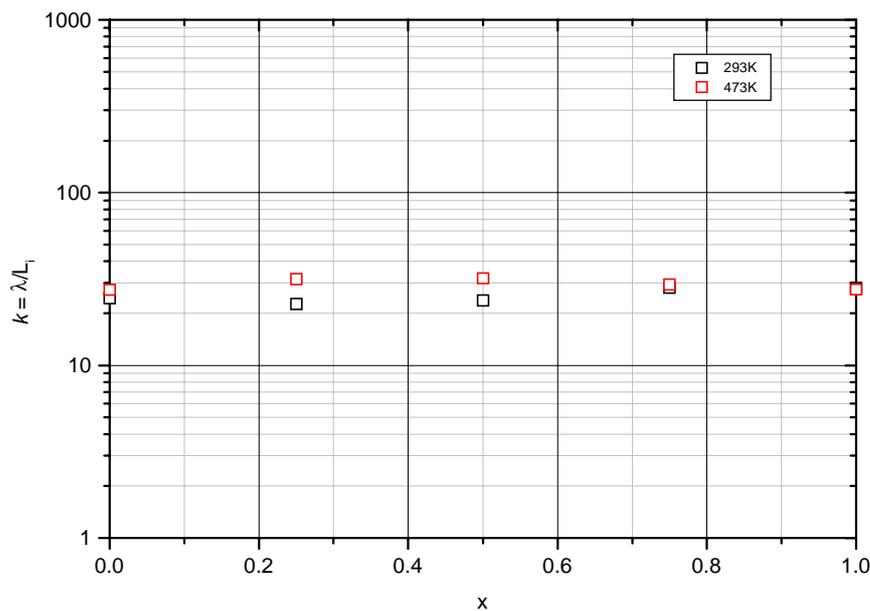
Combustibles H₂-CH₄

(e) Schéma de Westbrook

Figure IV-17 : Comparaison de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction des mélanges $x\text{H}_2 + (1-x)\text{CH}_4 + (2-1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ en fonction de la proportion x de H₂ dans CH₄-H₂ pour différentes valeurs de β à une pression initiale de 1bar pour des températures initiales T_0 de 293K et 473K selon les schémas de cinétique chimique de Baulch et al. (a), Frenklach et al. (1995) (b), Frenklach et al. (1999) (c), Miller et Bowman (d) et Westbrook (e).

L'analyse des figures VI-17 montre une très grande dispersion des rapports k . Il est impossible de conclure sur l'évolution globale de k en fonction de x indépendamment de β et de T_0 .

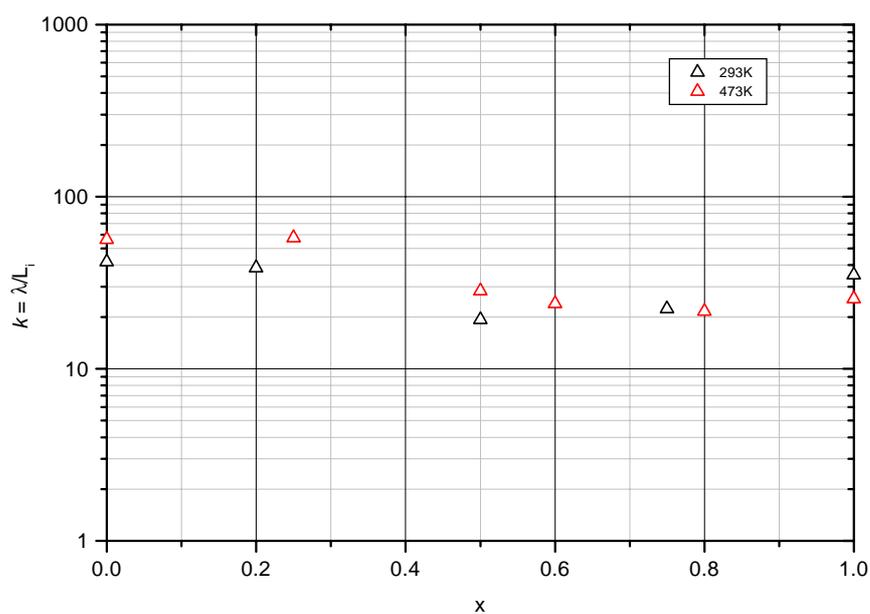
Les figures IV-18, pour le schéma de cinétique chimique de Baulch et al., et IV-19, pour celui de Westbrook, présentent l'évolution de k en fonction de x pour chaque dilution $\beta=0$; 2 et 3,76 séparément.



Combustibles H_2-CH_4

(a) $\beta=0$

Schéma de Baulch et al.



Combustibles H_2-CH_4

(b) $\beta=2$

Schéma de Baulch et al.

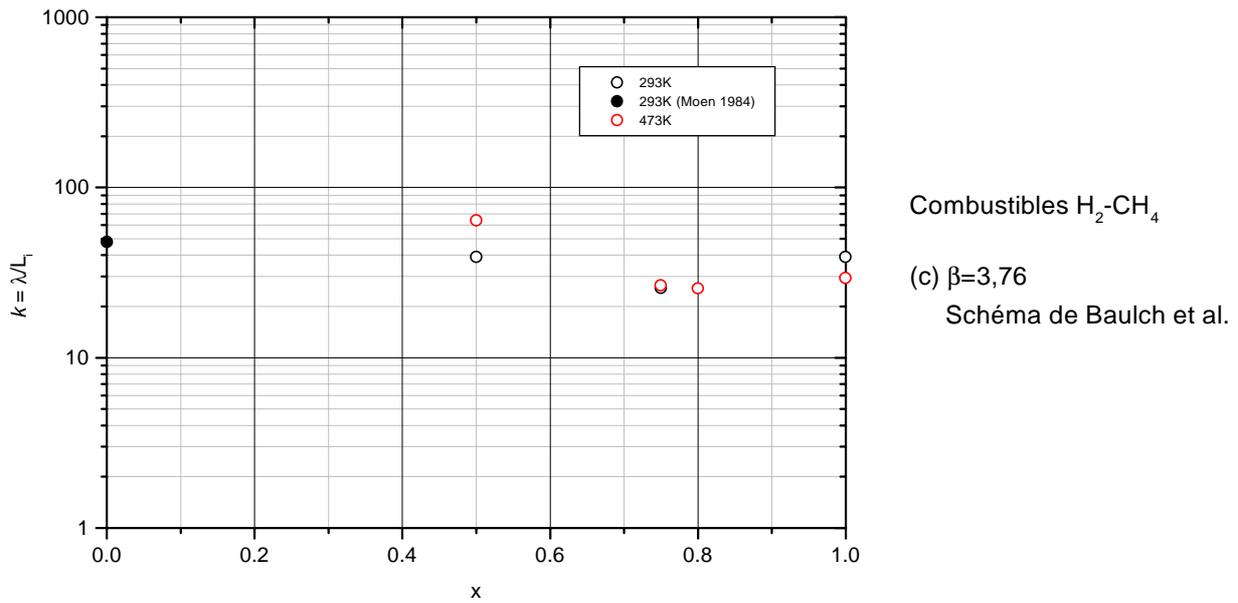
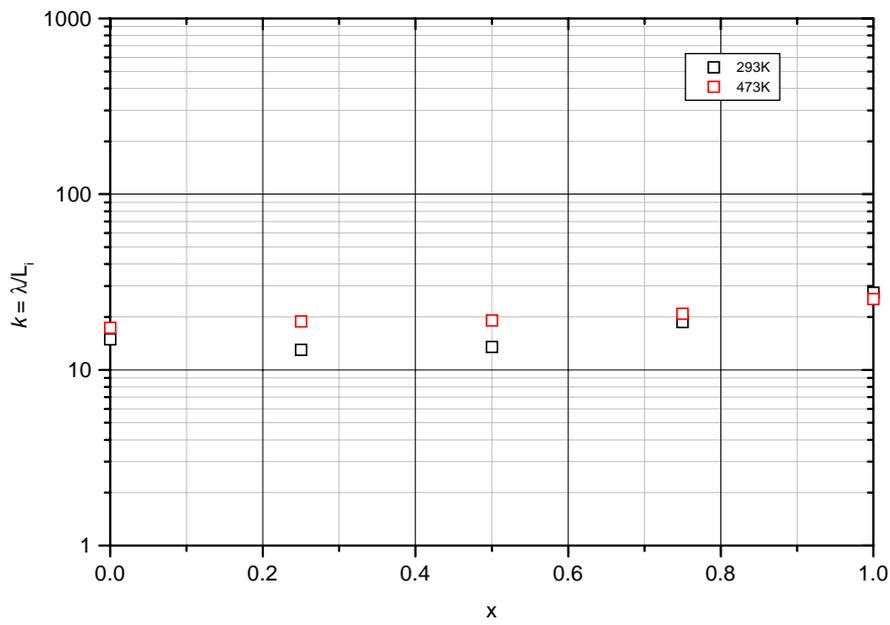
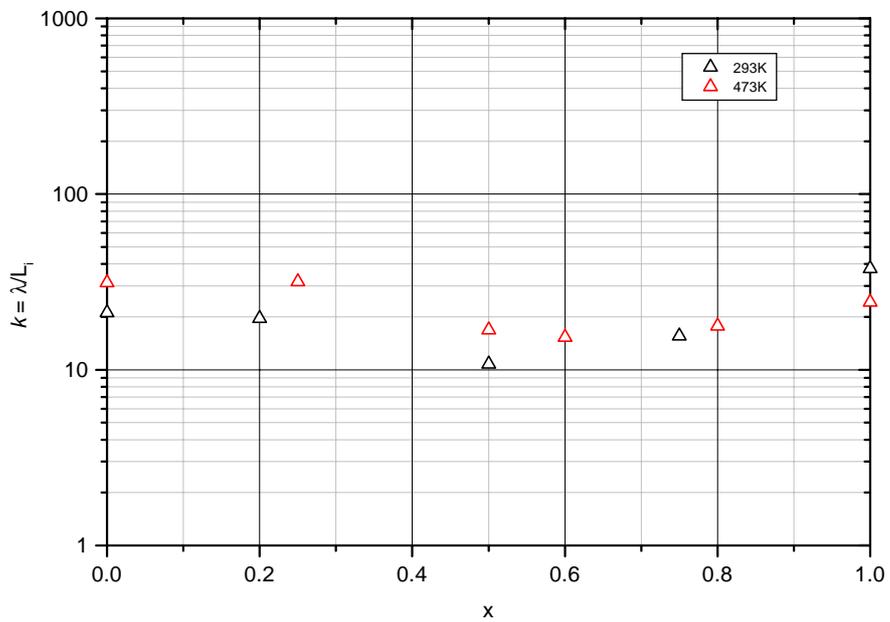


Figure IV-18 : Comparaison de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la proportion x de H_2 dans CH_4-H_2 à une pression initiale de 1bar pour des températures initiales T_0 de 293K et 473K selon le schéma de cinétique chimique de Baulch et al. pour différentes valeurs de la dilution $\beta=0$ (a), $\beta=2$ (b) et $\beta=3,76$ (c).



Combustibles H_2-CH_4
 (a) $\beta=0$
 Schéma de Westbrook



Combustibles H_2-CH_4
 (b) $\beta=2$
 Schéma de Westbrook

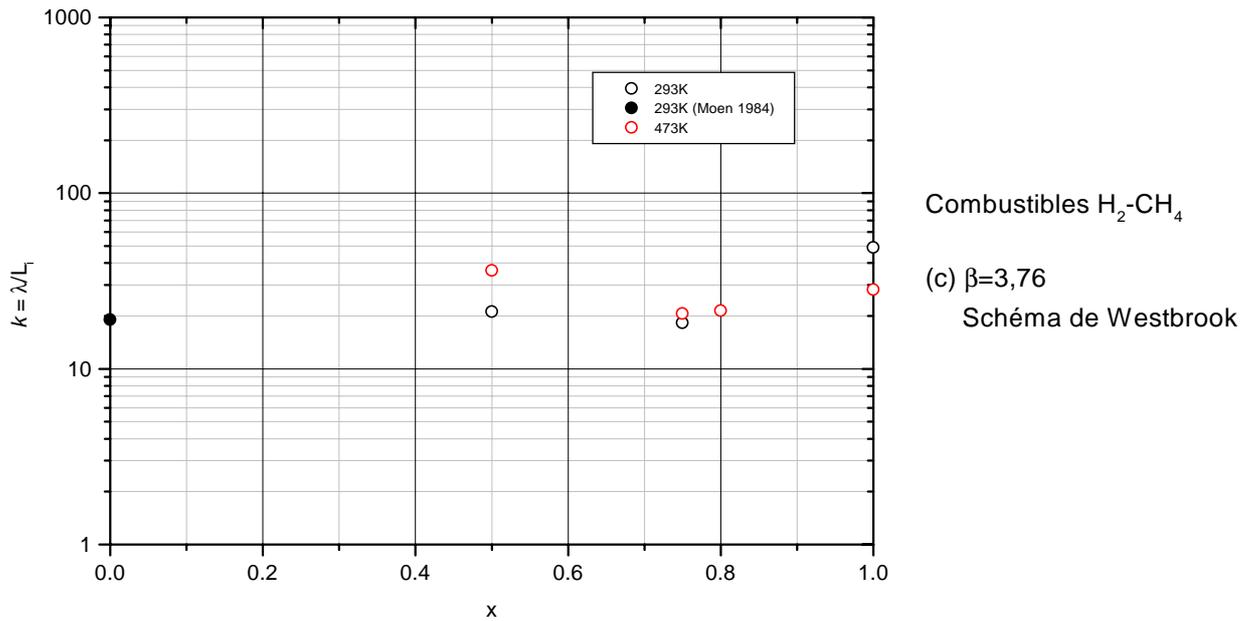


Figure IV-19 : Comparaison de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation et de la longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$ en fonction de la proportion x de H_2 dans CH_4-H_2 à une pression initiale de 1bar pour des températures initiales T_0 de 293K et 473K selon le schéma de cinétique chimique de Westbrook pour différentes valeurs de la dilution $\beta=0$ (a), $\beta=2$ (b) et $\beta=3,76$ (c).

On déduit de l'analyse des figures IV-18 et IV-19 :

1°) pour $\beta=0$, on peut délimiter deux zones :

- pour $0 \leq x \leq 0,5$, le coefficient k n'évolue quasiment pas en fonction de x , et sa valeur est celle des mélanges $CH_4+2(O_2+\beta N_2)$, k croît avec T_0 ;
- pour $0,5 \leq x \leq 1$, sa valeur est celle du mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$.

2°) pour $\beta=2$, la zone d'influence du méthane se réduit à $0 \leq x \leq 0,3$ où les valeurs de k sont quasiment identiques à celles obtenues pour le méthane. Au-delà de $x=0,3$, le comportement de x est plus complexe. On observe d'abord une forte décroissance

de k jusqu'à $x=0,5$, puis pour $T_0=293\text{K}$, une croissance quasi linéaire jusqu'à la valeur pour l'hydrogène et pour $T_0=473\text{K}$, un plateau quasi constant où $k\approx 28$.

3°) pour $\beta=3,76$, le domaine d'étude étant limité à $0,5\leq x\leq 1$, il nous est impossible de conclure simplement et définitivement quant à l'évolution de k en fonction de x .

IV-3. Conclusion

D'une manière générale, nous avons montré que la concavité des courbes $\lambda=f(x)$ pour le mélange $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ était tournée vers le bas alors que celle du mélange $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ était tournée vers le haut. Cela traduit le fait que leur détonabilité est à chaque fois influencée par le combustible le plus lourd, c'est à dire que la détonabilité des mélanges H_2/CH_4 est plutôt gouvernée par CH_4 alors que celle des mélanges $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ est plutôt gouvernée par C_2H_6 .

En particulier pour le mélange $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{Air}$, l'ajout d'une proportion $x=0,1$ de C_2H_6 dans CH_4 conduit à diviser la taille des cellules mesurée par 2, alors que l'ajout de 50% de CH_4 dans le mélange $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$ ne modifie quasiment pas la taille de la cellule.

Et, d'une manière générale, pour les mélanges $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, l'ajout de 20% de H_2 dans $\text{H}_2\text{-CH}_4$ n'a quasiment pas d'effet sur la taille de la cellule de détonation.

Des résultats obtenus par Daniau confirment cette tendance pour les mélanges $x\text{H}_2+(1-x)\text{C}_2\text{H}_6+\text{Air}$ dont la détonabilité est gouvernée par C_2H_6 sur large domaine de x ($x\leq 0,5$).

Cet effet de prédominance du combustible le plus lourd sur la détonabilité d'un mélange contenant deux combustibles déjà été observé expérimentalement via l'énergie critique d'amorçage (charge d'explosif condensé) par Bull, Elsworth et Hooper (1979) sur les

mélanges $C_2H_6/CH_4/Air$ et extrapolé numériquement pour les mélanges $C_3H_8/CH_4/Air$ et $C_4H_{10}/CH_4/Air$.

L'influence de la température initiale sur l'évolution de la détonabilité des mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$ dépend de la dilution avec l'azote. Pour $\beta=0$, une augmentation de température initiale conduit systématiquement à une réduction de la détonabilité. Pour $\beta=2$, la température initiale n'a pas d'influence sur la détonabilité. Enfin, pour $\beta=3,76$, la détonabilité de l'éthane augmente avec la température initiale. La mesure de λ n'a pas pu être effectuée pour $x<0,6$. Toutefois, on remarque que dès $x=0,6$ (c'est à dire un ajout de 40% de méthane dans le mélange $CH_4-C_2H_6$), la taille de cellule ne diminue plus avec la température initiale, et sachant que pour $0\leq\beta\leq 2,5$, la détonabilité du méthane diminue en fonction de la température initiale, nous pouvons supposer qu'il en est de même pour les mélanges $C_2H_6/CH_4/Air$ pour x faible.

De même, l'influence de la température initiale sur la détonabilité des mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$ dépend elle aussi de la dilution β . Pour $\beta=0$, la détonabilité diminue lorsque la température initiale augmente. Pour $\beta= 2$, la détonabilité diminue en fonction de la température initiale pour $x<0,6$ et augmente lorsque $x>0,8$. Et enfin, pour $\beta=3,76$, la détonabilité augmente pour $x>0,7$ et pour les mêmes raisons que pour le mélange précédemment cité, nous pouvons supposer que la détonabilité diminue lorsque x est inférieur à 0,6.

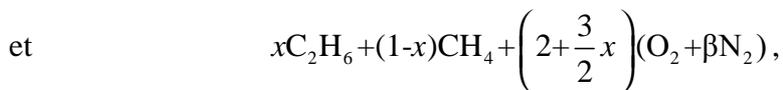
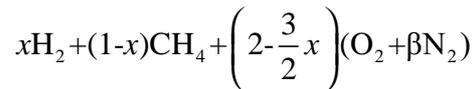
En outre, nous avons montré que l'évaluation de la longueur d'induction L_i , bien qu'elle reproduise qualitativement l'importance relative de chaque combustible dans les mélanges binaires, ne permet pas de prévoir correctement les effets de la température initiale et de la dilution avec l'azote.

Toutefois, pour les mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$, les valeurs du coefficient $k=\lambda/L_i$ peuvent être assimilées à celles de l'éthane pour une large plage ($0,2\leq x\leq 1$). Et pour les mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$, pour un faible ajout de H_2 dans CH_4 , le rapport k peut être assimilé à celui du méthane seul.

Conclusion

Conclusion

L'objectif du travail, dont les principaux résultats sont exposés dans ce mémoire, était de caractériser la détonation de deux mélanges réactifs gazeux stœchiométriques contenant chacun deux combustibles :



pour lesquels x varie entre 0 et 1, et β entre 0 (oxygène pur) et 3,76 (air). Les paramètres de l'étude sont x , la dilution avec l'azote β , la pression initiale P_0 (0,1 à 3bar) et la température initiale T_0 (293 à 600K). Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des conditions de sécurité de procédés chimiques. Il s'agit en effet d'évaluer l'influence sur la détonabilité d'un mélange gazeux à un combustible lorsqu'une partie de ce dernier est remplacée par un autre combustible, comme cela peut se produire lors de la déviation d'un procédé.

Une étude expérimentale et une étude numérique ont été menées conjointement.

L'étude expérimentale a été réalisée au moyen d'une installation existante qui permet de porter la température initiale T_0 à des valeurs élevées (plusieurs centaines de K à raison d'environ 100K/min.) et d'en étudier la détonation. Nous avons caractérisé la détonation de ces mélanges par la mesure de la célérité de détonation locale tout le long du tube à détonation par interférométrie Doppler aux hyperfréquences (ondes centimétriques) et de la largeur moyenne λ de la structure cellulaire. Cette grandeur est représentative de la sensibilité à la détonation par le biais de corrélations avec des grandeurs telles que l'énergie critique d'amorçage direct de la détonation ou le diamètre critique de transmission d'un tube à l'espace libre.

L'étude numérique a porté sur le calcul de la zone de réaction de l'onde de détonation et notamment, sur la longueur d'induction chimique L_i dans le cadre des hypothèses du modèle ZND stationnaire monodimensionnel plan en utilisant plusieurs schémas détaillés de la cinétique d'oxydation des combustibles utilisés.

A) Pour les mélanges à un combustible qui représentaient les cas limites des mélanges à deux combustibles, nous avons obtenu les résultats suivants :

1°) La largeur λ de la cellule de détonation des mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ est une fonction croissante de la température initiale, et ce, quelle que soit la dilution β avec l'azote pour $0 \leq \beta \leq 2,5$. Une augmentation de la température initiale entraîne une diminution de la détonabilité de ces mélanges.

2°) La largeur λ de la cellule de détonation des mélanges $\text{H}_2+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ et $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ suit une évolution différente. Avec l'oxygène pur ($\beta=0$), l'augmentation de la température initiale conduit à une augmentation de la valeur mesurée de λ . A contrario, avec l'air ($\beta=3,76$), elle conduit à une diminution de λ . Une augmentation de la température initiale entraîne donc une diminution de la détonabilité des mélanges stœchiométriques $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ et H_2/O_2 alors qu'elle entraîne une augmentation de la détonabilité des mélanges stœchiométriques $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Air}$ et H_2/Air . L'inversion de comportement en fonction de la température initiale se produit pour $\beta=2$ pour l'éthane, et pour $\beta=1$ pour l'hydrogène.

3°) La longueur d'induction L_i calculée avec les différents schémas de cinétique chimique suit une évolution en fonction de P_0 du type $L_i \propto P_0^{-n}$ comparable avec celle de λ en fonction de P_0 . Elle permet donc de prédire correctement l'évolution de λ en fonction de P_0 .

4°) Pour les mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ pour $T_0=293\text{K}$, $\text{H}_2+0,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ pour $T_0=473\text{K}$ et $\text{C}_2\text{H}_6+3,5(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ quelle que soit T_0 , le rapport $k=\lambda/L_i$ est indépendant de la dilution β et a une valeur spécifique pour chaque schéma de cinétique chimique.

5°) En revanche, pour CH_4 à $T_0=600\text{K}$, et H_2 à $T_0=293\text{K}$, le rapport k n'est pas constant en fonction de β . Il est une fonction croissante de β que l'on peut exprimer sous la forme $k=A\exp(B.\beta)$ où les coefficients A et B dépendent également du schéma de cinétique chimique choisi.

6°) Enfin, pour le méthane et l'éthane, la valeur du rapport $k=\lambda/L_i$ est une fonction croissante de T_0 alors que pour l'hydrogène, soit k ne dépend pas de T_0 pour les faibles dilutions, soit k est une fonction décroissante de la température initiale.

7°) Dans le cas particulier des mélanges $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ pour lesquels nous avons fait varier la richesse de 0,21 à 2, il a été montré que du côté des richesses inférieures à $r=1$, la valeur de λ reste constante et égale à $\lambda(r=1)$ sur une plage de richesse dont l'étendue se réduit lorsque β augmente. Cet effet est la conséquence de l'augmentation de densité du mélange $\text{H}_2+1/2\text{O}_2$ par adjonction de O_2 ou de N_2 .

B) En ce qui concerne les mélanges à deux combustibles, nous avons montré que :

1°) L'évolution des courbes $\lambda=f(x)$ entre les bornes $x=0$ et $x=1$ est monotone. La concavité des courbes $\lambda=f(x)$ pour le mélange $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ est tournée vers le bas alors que celle du mélange $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ est tournée vers le haut. Cela traduit le fait que leur détonabilité est à chaque fois influencée par le combustible le plus lourd, c'est à dire que la détonabilité des mélanges H_2/CH_4 est plutôt gouvernée par CH_4 alors que celle des mélanges $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ est plutôt gouvernée par C_2H_6 .

2°) En particulier pour le mélange $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{Air}$, la proportion $x=0,1$ de C_2H_6 dans $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$ conduit à diviser la taille des cellules mesurée par 2 alors que pour $0,5\leq x\leq 1$, λ n'est que peu modifié par rapport à $x=1$ (éthane seul).

3°) Pour les mélanges $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, la proportion $x=0,2$ de H_2 dans $\text{H}_2\text{-CH}_4$ n'a quasiment pas d'effet sur la taille de la cellule de détonation.

Ces résultats montrent que la substitution d'un volume limité de CH_4 par H_2 ou C_2H_6 conduit à une sensibilisation du mélange mais que l'effet est beaucoup plus marqué avec C_2H_6 qu'avec H_2 et ce, d'autant plus que la dilution β est grande.

4°) L'influence de la température initiale sur l'évolution de la détonabilité des mélanges $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ dépend de la dilution avec l'azote :

- a) pour $\beta=0$, une augmentation de température initiale conduit systématiquement à une diminution de la détonabilité ;
- b) pour $\beta=2$, la température initiale n'a que très peu d'influence ;
- c) enfin, pour $\beta=3,76$, la détonabilité de l'éthane augmente avec la température initiale. La mesure de λ n'a pas pu être effectuée pour $x < 0,6$ dans le mélange $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$. Toutefois, pour $x=0,6$, la taille de cellule ne diminue plus avec la température initiale et sachant que pour $0 \leq \beta \leq 2,5$, la détonabilité du méthane diminue en fonction de la température initiale, nous pouvons supposer qu'il en est de même pour les mélanges $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{Air}$ lorsque $x < 0,6$.

5°) De même, l'influence de la température initiale sur la détonabilité des mélanges $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ dépend elle aussi de la dilution β :

- a) pour $\beta=0$, la détonabilité diminue lorsque la température initiale augmente ;
- b) pour $\beta=2$, la détonabilité diminue en fonction de la température initiale pour $x < 0,75$ et augmente lorsque x est supérieur à $0,6$;
- c) pour $\beta=3,76$, la détonabilité augmente pour $x > 0,6$ et pour les mêmes raisons que pour le mélange précédemment cité, nous pouvons supposer que la détonabilité diminue lorsque x est inférieur à $0,6$.

D'autre part, nous avons montré que l'évaluation de la longueur d'induction L_i , bien qu'elle reproduise qualitativement l'importance relative de chaque combustible dans les mélanges binaires, ne permet pas de prévoir correctement les effets de la température initiale et de la dilution avec l'azote.

Toutefois, pour les mélanges $C_2H_6/CH_4/O_2/N_2$, les valeurs du coefficient $k=\lambda/L_i$ peuvent être assimilées à celles de l'éthane pour une large plage ($0,2 \leq x \leq 1$). Et pour les mélanges $H_2/CH_4/O_2/N_2$, pour une faible concentration de H_2 , le rapport k peut être assimilé à celui du méthane seul.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude permet d'appréhender quantitativement la détonabilité des mélanges à deux combustibles.

Toutefois, la prévision de la structure cellulaire de la détonation stationnaire et autonome λ_{CJ} par le calcul de la longueur d'induction L_i reste encore difficile, essentiellement en fonction de la température initiale et pour les systèmes avec l'air.

Ceci peut s'expliquer par :

- 1°) la difficulté de mesurer correctement la taille de la cellule pour certains systèmes chimiques (hydrocarbures-Air) ;
- 2°) les différents schémas de cinétique chimique détaillée utilisés dans cette étude, essentiellement validés sur des phénomènes de déflagration, conduisent à des variations différentes de L_i en fonction des paramètres de composition (x et β) et d'état initial (P_0 et T_0).

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Akbar R., Kaneshige M., Schulz E. and Sheperd J. : Detonations in $H_2-N_2O-CH_4-NH_3-O_2-N_2$ mixtures. *Explosion Dynamics Laboratory Report*, FM97-3, 1997.
- [2] Abid S., Dupré G. and Paillard C. : Oxidation of gaseous unsymmetrical dimethylhydrazine at high temperatures and detonation of UDMH/ O_2 mixtures. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol 153, pages 162-181, 1991.
- [3] Aminallah M., Brossard J. and Vasiliev A. : Cylindrical detonations in methane-oxygen-nitrogen mixtures. In *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 153, pages 203-228, 1993.
- [4] Auffret Y. : Etude de la détonabilité de mélanges réactifs gazeux à température initiale élevée. Thèse à l'Université de Poitiers, 1998.
- [5] Bauer P. : Contribution à l'étude de la détonation des mélanges explosifs gazeux à pression initiale élevée. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Poitiers, 1985.
- [6] Bauer P., Presles H.N., Heuze O. and Brochet C. : Measurement of cell lengths in the detonation front of hydrocarbon oxygen and nitrogen mixtures at elevated initial pressures. *Combustion and Flame*, vol. 64, pages 113-123, 1986.
- [7] Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J. A., Murrells T., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W. and Warnatz J. : Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling. *Combustion and Flame*, vol. 98, pages 59-79, 1994.
- [8] Beeson H.D., McClenagan R.D., Bishop C.V., Benz F.J., Pitz W.J., Westbrook C.K. and Lee J.H.S. : Detonability of hydrocarbon fuels in air. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 133, pages 19-36, 1991.
- [9] Benedick W.B., Guirao C.M., Knystautas R. and Lee J.H.S. : Critical charge for direct initiation of detonation in gaseous fuel-air mixtures, Dynamics of Explosions. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 106, 1986.
- [10] Benedick W.B., Knystautas R., and Lee J.H.S. : Large-scale experiments on the transmission of fuel-air detonations from two-dimensional channels. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 94, pages 546-555, 1984.
- [11] Bull D.C. : Towards an understanding of the detonability of vapour clouds. *Fuel-air explosions*, pages 139-155. University of Waterloo Press, 1982.
- [12] Bull D.C., Elsworth J.E. and Hooper G.: Initiation of spherical detonation in hydrocarbon / air mixtures. *Acta Astronautica*, vol. 5, pages 997-1008, 1978.

-
- [13] Bull D.C., Elsworth J.E. and Hooper G.: Susceptibility of methane - ethane mixtures to gaseous detonation in air. *Combustion and Flame*, vol. 34, pages 327-330, 1979.
- [14] Bull D.C., Elsworth J.E., Shu P.J. and Metcalfe E. : Detonation cell structures in fuel/air mixtures. *Combustion and Flame*, vol. 45, pages 7-22, 1982.
- [15] Burcat A., Scheller K. and Lifshitz A. : Shock tube investigation of ignition delay times for C₁-C₅ alkanes. *Combustion and Flame*, vol. 16, pages 29-33, 1971.
- [16] Burcat A., Crossley R.W., Scheller K. and Skinner G.B. : Shock tube investigation of ignition in ethane-oxygen-argon mixtures. *Combustion and Flame*, vol. 18, pages 115-123, 1972.
- [17] Ciccarelli G., Ginsburg T., Boccio J., Economos C., Finfrock C., Gerlach L. (BNL), and Kinoshita M. (NUREG) : High-temperature hydrogen-air-steam detonation experiments in the BNL small-scale development apparatus. *NUREG/CD-6213, BNL-NUREG-52414*, 1994.
- [18] Ciccarelli G., Ginsberg T., Boccio J., Economos C., Sato K. and Kinoshita M. : Detonation cell size measurements and predictions in hydrogen-air-steam mixtures at elevated temperatures. *Combustion and Flame*, vol. 99, pages 212-220, 1994.
- [19] Ciccarelli G., Ginsberg T. and Boccio J. : The influence of initial temperature on the detonability characteristics of hydrogen-air-steam mixtures. *Combustion Sciences and Technology*, vol. 01, pages 1-16, 1997.
- [20] Ciccarelli G., Boccio J. and Tagawa H. : Preliminary study of the influence of initial temperature on detonation critical tube diameter. *Technical Report L1924*, 1997.
- [21] Chambeyron T. : Etude des caractéristiques dynamiques de détonation des mélanges H₂/O₂/N₂ à température initiale T₀=293K pour une pression initiale variant de 0,1 à 2bar. *Rapport de DEA*, Université de Poitiers.
- [22] Daniau E. : Etude d'un engin à détonation pulsée en fonctionnement aérobie. *Rapport d'avancement n°6, contrat n° 503097, convention CIFRE n°43397*, 2000.
- [23] Denisov Yu. N. and Troshin Ya. K. : On the mechanism of detonation combustion. *8th International Symposium on Combustion*, pages 600-606, 1959.
- [24] Denisov Yu. N. and Troshin Ya. K. : Structure of gaseous detonation in tubes. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 5, pages 419-431, 1960.
- [25] Desbordes D. : Célérité de propagation des détonations sphériques divergentes dans les mélanges gazeux. Thèse à l'Université de Poitiers, 1973.

-
- [26] Desbordes D. and Vachon M. : Critical diameter of diffraction for strong plane detonation, *Dynamics of Explosions. Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 106, 1986.
- [27] Desbordes D. : Aspects stationnaires et transitoires de la détonation dans les gaz : relation avec la structure cellulaire du front. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Poitiers, 1990.
- [28] Desbordes D. : Critical initiation conditions for gaseous diverging spherical detonations. *Journal de Physique IV*, vol. 5, Colloque C4, pages 152-162, 1995.
- [29] Desbordes D., Guerraud C., Hamada L. and Presles H.N. : Failure of the classical dynamic parameters relationships in highly regular cellular detonation systems. *Progress in Astronautics and Aerodynamics*, vol. 153, pages 347-359, 1993.
- [30] Desbordes D., Zitoun R. and Presles H.N. : Détonabilité à haute température initiale. *Rapport final contrat Rhône-Poulenc*, Février 1997.
- [31] Edwards D.H., Hooper G. and Morgan J.M. : An experimental investigation of direct initiation of spherical detonation. *Acta Astronaut.*, vol. 3, pages 177-130, 1976.
- [32] Fickett W. and Davis W.C. : *Detonation*, University of California Press, 1979.
- [33] Frenklach M., Bowman T., Smith G. and Gardiner B. : Mechanism of elementary chemical reaction developed by the Gas Research Institute (GRI), adresse internet : http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, GRI-Mech-2.11, 1995.
- [34] Frenklach M., Bowman T., Smith G. and Gardiner B. : Mechanism of elementary chemical reaction developed by The Gas Research Institute (GRI), adresse internet : http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, GRI-Mech-3.0, 1999.
- [35] Guirao C.H., Knystautas R., Lee J., Benedick W. and Berman M. : Hydrogen-air detonations. *19th Symp. Int. Combust. Proc.*, pages 583-590, 1982.
- [36] He L. and Clavin P. : *Journal of fluid mechanics*, vol. 277, pages 227-248, 1994.
- [37] Johnson C. : Contribution à l'étude des détonations dans les mélanges hydrogène-oxygène-azote. Thèse à l'Université de Poitiers, 1968.
- [38] Kee R.J., Rupley F.M. and Miller J.A. : The Chemkin thermodynamic data base. *Sandia Report, SAND87-8215B . UC-4*, 1993.
- [39] Kee R.J., Rupley F.M. and Miller J.A. : Chemkin-II : A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. *Sandia Report, SAND89-8009B . UC-706*, 1994.

-
- [40] Knystautas R., Guirao C., Lee J.H. and Sulmistras A. : Measurement of cell size in hydrocarbon-air mixtures and predictions of critical tube diameter, critical initiation energy and detonability limits. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 94, pages 23-37, 1984.
- [41] Knystautas R., Lee J.H. and Guirao C.M. : The critical tube diameter for detonation failure in hydrocarbon-air mixtures. *Combustion and Flame*, vol. 48, pages 63-83, 1982.
- [42] Laberge S., Knystautas R. and Lee J.H.S. : Propagation and extinction of detonation waves in tube bundles. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 153, pages 381-396, 1993.
- [43] Lamoureux N. : Propriétés explosives des mélanges à base d'hydrocarbures légers et de gaz naturel. Analyse de la propagation des flammes de ces mélanges en présence d'obstacles répétés. Thèse à l'Université d'Orléans, 1995.
- [44] Manzhalei V.I., Mitrofanov V.V. and Subbotin V.A. : Measurement of inhomogeneities of a detonation front in gas mixtures at elevated pressures. *Combust. Explos. Shock Waves (USSR)*, vol. 10, pages 89-95, 1974.
- [45] Miller J.A. and Bowman C.T. : Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 15, pages 287-338, 1989.
- [46] Moen I.O., Funk J.W., Ward S.A., Rude G.M. and Thibault P.A. : Detonation length scales for fuel-air explosives. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 94, pages 55-79, 1984.
- [47] Plaster M., McCleanagan R.D., Benz F.J., Shepherd J.E. and Lee J.H. : Detonation of cryogenic gaseous hydrogen-oxygen mixtures, Dynamics of Detonations and Explosions : Detonations. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 133, pages 37-55, 1991.
- [48] Presles H.N., Desbordes D., Guirard M. and Guerraud C. : Gaseous nitromethane and nitromethane-oxygen mixtures : a new detonation structure. *Shock Waves*, vol. 6, pages 111-114, (1996).
- [49] Pujol Y. : Contribution à l'étude des détonations par la « méthode inverse ». Thèse à l'Université de Poitiers, 1968.
- [50] Révéreault P. : Etude de la détonabilité des mélanges H₂/O₂ à température ambiante (293K) pour des pressions initiales P₀ variant entre 0,1 et 2,5 bar et des richesses variant entre 0,25 et 1. *Rapport de DEA*. Université de Poitiers, 1995.
- [51] Rouvreau S. : Etude des caractéristiques dynamiques de détonation des mélanges 2H₂+O₂ dilués par des inertes monoatomiques He,Ar,Kr et diatomique N₂ à température ambiante T₀=293K pour des pressions initiales variant de 0,1 à 2,8bar. *Rapport de DEA*. Université de Poitiers, 1996.
- [52] Serry D.J. and Bowman C.T. : An experimental and analytical study of methane oxidation behind a shock waves. *Combustion and Flame*, pages 37-47, 1970.
- [53] Shelkin K.I. and Troshin Ya. K. : *Gasodynamica Gorenyia*, Moscwa, 1963.

-
- [54] Shepherd J.E., Kaneshige M. and Teodorczyk A. : Detonation data base on the internet, http://www.galcit.caltech.edu/~jeshep/detn_db/html, présenté au 16thICDERS, page 585, 1997.
- [55] Shepherd J.E. : Chemical kinetics of hydrogen-air diluent detonations, Dynamics of Explosions. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 106, 1986.
- [56] Soloukhin R.I. : Quasi-stationary reaction zone in gaseous detonation. *15th Symposium international of Combustion*, pages 671-676, 1965.
- [57] Stamps D.W. and Tieszen S.R. : The influence of initial pressure and temperature on hydrogen-air-diluent detonations. *Combustion and Flame*, vol. 83, pages 353-364, 1991.
- [58] Stamps D.W., Benedick W.B. and Tieszen S.R. : Hydrogen-air-diluent detonation study for nuclear reactor safety analyses. *NUREG/CR-5525, SAND89-2398*, 1990.
- [59] Strehlow R.A. : Gas phase detonations : Recent developments. *Combustion and Flame*, vol. 12, pages 81-101, 1968.
- [60] Strehlow R.A. : The nature of transverse waves in detonations. *Acta Astronautica*, vol. 14, pages 539-548, 1969.
- [61] Strehlow R.A. : Transverse waves in detonations: II. structure and spacing in H₂-O₂, C₂H₂-O₂, C₂H₄-O₂ and CH₄-O₂ systems. *AIAA J.*, vol. 7, pages 492-496, 1969.
- [62] Tan Y. : Cinétique de combustion du gaz naturel : Etude expérimentale et modélisation. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1994.
- [63] Tieszen S.R., Sherman M.P., Benedick W.B., Shepherd J.E., Knystautas R. and Lee J.H.S. : Detonation cell size measurements in hydrogen-air-steam mixtures. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 106, pages 205-219, 1986.
- [64] Tieszen S.R. and Stamps D.W., Westbrook C.K. and Pitz W.J. : Gaseous hydrocarbon-air detonations. *Combustion and Flame*, vol. 84, pages 376-384, 1991.
- [65] Westbrook C.K. : Chemical kinetics in gaseous detonations, fuel-air explosions. University of Waterloo Press, pages 189-242, 1982.
- [66] Westbrook C.K. and Urtiew P.A. : Chemical kinetic prediction of critical parameters in gaseous detonations. *19th Symposium International on Combustion*, pages 583-590, Pittsburg 1982.
- [67] Voitsekhovskii B.V., Mitrofanov V.V. and Topchian M.E. : The structure of a detonation front in gases. *Technical Report FTD-MT-64-527 (AD 633821)*, Wright-Patterson AFB, 1966.

- [68] Zeldovitch Ya. B., Kogarko S.M. and Simonov N.H. : Etude expérimentale de la détonation sphérique dans les gaz. *Zh. Tekh. Fiz.*, vol. 26, pages 1744-1772, 1956.
- [69] Zitoun R. : Flamme et détonation dans les mélanges stœchiométriques et riches d'hydrogène-oxygène gazeux en condition cryotechniques. Thèse de l'Université de Poitiers, 1992.
- [70] Zitoun R., Desbordes D., Gueraud C. and Deshaies B. : Direct initiation of detonation in cryogenic gaseous H₂-O₂ mixtures. *Shock Waves*, vol. 4, pages 331-337, 1995.

Annexe A

Annexe A

Le modèle de Zeldovich Von Neuman et Doring ou ZND de l'onde de détonation

A-1 Hypothèses et équations fondamentales

Dans ce modèle, l'écoulement est considéré comme monodimensionnel, non visqueux, sans forces extérieures et adiabatique, c'est-à-dire sans pertes aux parois. De plus, nous ne considérerons ici que le cas plan (coordonnées cartésiennes).

Dans ces conditions, les équations de conservation s'écrivent, dans le cas où l'écoulement est continu, sous la forme :

$$\text{masse : } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} = 0 \quad (\text{A-1})$$

$$\text{quantité de mouvement : } \rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho U \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (\text{A-2})$$

$$\text{énergie : } \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + U \frac{\partial u}{\partial x} \right) + p \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad (\text{A-3})$$

où ρ est la masse volumique, p la pression, U la vitesse matérielle du gaz dans un repère fixe, u l'énergie interne et h l'enthalpie par unité de masse du gaz.

Dans le cas où l'écoulement présente maintenant une discontinuité (ce qui est le cas dans le modèle ZND représentant une détonation) qui se déplace à une célérité D par rapport à un repère fixe. En considérant que l'état (0) est celui des gaz frais, l'état (c) celui des gaz choqués et l'état (b) celui des gaz brûlés, les lois de conservation au travers de la discontinuité peuvent alors s'écrire :

$$\text{pour la masse : } \rho_0 W_0 = \rho W = \dot{m} = \text{cte} \quad (\text{A-4})$$

$$\text{pour la quantité de mouvement: } \dot{m} W_0 + p_0 = \dot{m} W + p \quad (\text{A-5})$$

$$\text{pour l'énergie : } h_0 + \frac{W_0^2}{2} = h + \frac{W^2}{2} \quad (\text{A-6})$$

où W_i est la vitesse matérielle d'un gaz par rapport à la discontinuité, et s'écrit aussi :

$$W_i = U_i - D \quad (\text{A-7})$$

Dans ces conditions, en combinant les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement, on obtient :

$$p - p_0 = \frac{\rho}{\rho_0} W_0^2 (\rho - \rho_0) \quad (\text{A-8})$$

soit encore :

$$-\dot{m}^2 = -\rho_0^2 W_0^2 = \frac{p - p_0}{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0}} \quad (\text{A-9})$$

On obtient ainsi l'équation d'une droite connue sous le nom de droite de Rayleigh-Michelson. Cette droite passe par l'état initial des gaz frais (0), sa pente est négative et est proportionnelle au carré de la vitesse des gaz dans l'état final.

Partant de l'équation de la conservation de l'énergie et en utilisant aussi les deux premières, on en déduit l'équation d'Hugoniot généralisée :

$$h\left(p, \frac{1}{\rho}, T, \alpha\right) - h_0\left(p_0, \frac{1}{\rho_0}, T_0, \alpha_0 = 0\right) = \frac{1}{2}(p - p_0) \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (\text{A-10})$$

Dans cette équation, le terme α représente le degré d'avancement global de la réaction chimique. La valeur de α est alors comprise entre 0, dans le cas d'une onde de choc pure (adiabatique d'Hugoniot), et 1 en fin de réaction chimique (adiabatique de Crussard). La loi de dépendance au temps derrière le choc du degré d'avancement α de la réaction est donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(P, T, \alpha) \quad (\text{A-11})$$

où f est la loi de production qui peut être intégrée pour connaître $\alpha(t)$.

En supposant maintenant que l'on puisse appliquer l'hypothèse des gaz parfaits :

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{m} \quad (\text{A-12})$$

la célérité du son est alors donnée par : $a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}}$ (A-13)

sachant aussi que : $h - h_0 = \int_{T_0}^T C_p dT$ (A-

14)

Dans ces conditions, le C_p du mélange (et donc γ) varie avec la température. On a alors, pour chaque espèce chimique k du mélange :

$$C_p = \sum C_{pk} \quad \text{avec} \quad C_{pk} = \frac{\gamma_k}{\gamma_k - 1} \frac{RT}{m_k} \quad (\text{A-15})$$

ce dernier pouvant être calculé à partir de l'expression polynomiale suivante :

$$C_{pk} = a_{0k} + a_{1k}T + a_{2k}T^2 + a_{3k}T^3 + a_{4k}T^4 + \dots \quad (\text{A-16})$$

où a_{0k}, \dots, a_{4k} sont des constantes.

on peut alors poser : $h = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho} + \alpha Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{RT}{m} + \alpha Q$ (A-17)

où Q est la quantité de chaleur spécifique libérée par la réaction à $T=T^*$, i.e. :

$$Q = h^*_{(\alpha=1)} - h^*_{(\alpha=0)} \quad (\text{A-18})$$

l'équation d'Hugoniot généralisée peut alors s'écrire :

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{RT}{m} - \frac{\gamma_0}{\gamma_0 - 1} \frac{RT_0}{m_0} + \alpha Q = \frac{1}{2}(p - p_0) \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (\text{A-19})$$

A-2 Cas de l'onde de choc pure

Partant des relations précédentes, dans le cas de l'onde de choc, il n'existe pas de réaction chimique au sein des gaz frais, donc $\alpha=0$. Si l'on suppose de plus que $\gamma=\gamma_0=\text{constante}$ et sans aucune dissociation, l'expression des rapports entre l'état (0) et l'état (c) s'écrit alors :

$$\frac{P_C}{P_0} \cong \frac{2\gamma_0 M_0^2 - (\gamma_0 - 1)}{\gamma_0 + 1} \quad (\text{A-20})$$

$$\frac{\rho_C}{\rho_0} \cong \frac{(\gamma_0 + 1)M_0^2}{(\gamma_0 - 1)M_0^2 + 2} \quad (\text{A-21})$$

$$\frac{T_C}{T_0} \cong \frac{[2\gamma_0 M_0^2 - (\gamma_0 - 1)][(\gamma_0 - 1)M_0^2 + 2]}{(\gamma_0 + 1)^2 M_0^2} \quad (\text{A-22})$$

$$\frac{a_C}{a_0} \cong \sqrt{\frac{T_C}{T_0}} \quad (\text{A-23})$$

dans le cas d'un choc fort (comme cela est le cas dans les conditions ZND), on a, de plus, $M_0 \gg 1$ et $p \gg p_0$, ce qui simplifie alors les équations précédentes en :

$$\frac{P_{ZND}}{P_0} \cong \frac{2\gamma M_0^2}{\gamma + 1} \quad (\text{A-24})$$

$$\frac{\rho_{ZND}}{\rho_0} \cong \frac{(\gamma + 1)}{(\gamma - 1)} \quad (\text{A-25})$$

$$\frac{T_{ZND}}{T_0} \cong \frac{2\gamma(\gamma - 1)M_0^2}{(\gamma + 1)^2} \quad (\text{A-26})$$

$$a_{ZND} \cong \frac{\sqrt{2\gamma(\gamma - 1)D}}{(\gamma + 1)} \quad (\text{A-27})$$

$$U_{ZND} \cong \frac{2D}{\gamma + 1} \quad (\text{A-28})$$

A-3 Etat Chapman-Jouguet de l'onde de détonation

Dans le cas d'une détonation, on a $\alpha=1$. Si l'on suppose de plus que :

$$\gamma = \gamma_0 = \text{cte} \quad - \quad M_0^2 \gg 1 \quad - \quad p_{CJ} \gg p_0 \quad - \quad h_{CJ} \gg h_0 \quad \text{et} \quad \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{RT}{m} \gg \frac{\gamma_0}{\gamma_0-1} \frac{RT_0}{m_0}$$

on obtient alors les rapports suivants :

$$p_{CJ} \cong \rho_0 \frac{D_{CJ}^2}{\gamma+1} \quad (\text{A-29})$$

$$\rho_{CJ} \cong \rho_0 \frac{\gamma+1}{\gamma} \quad (\text{A-30})$$

$$T_{CJ} \cong T_0 \frac{\gamma}{\gamma+1} \frac{\rho_0 D_{CJ}^2}{p_0(\gamma+1)} \quad (\text{A-31})$$

$$a_{CJ} \cong \frac{\gamma D_{CJ}}{\gamma+1} \quad (\text{A-32})$$

$$D_{CJ} \cong \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q} \quad (\text{A-33})$$

$$U_{CJ} \cong \frac{D_{CJ}}{\gamma+1} \quad (\text{A-34})$$

Dans ces conditions, on obtient : $P_{ZND} \cong 2 P_{CJ}$, $T_{ZND} \cong 1/2 T_{CJ}$ et $U_{ZND} \cong 2 U_{CJ}$.

Annexe B

Annexe B

Le modèle de cinétique chimique, évaluation du taux de production molaire de chaque espèce chimique

B-1 Hypothèses

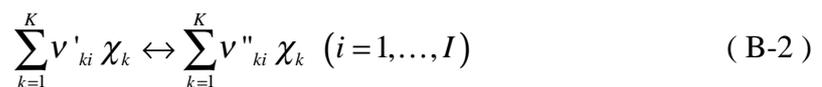
On étudie un système fermé, adiabatique, renfermant un mélange réactif. On suppose que le temps caractéristique de l'équilibre chimique est infiniment plus grand que les autres temps caractéristiques (on considère en particulier l'équilibre thermique réalisé à chaque instant).

Ce système est constitué d'un mélange réactif de K espèces chimiques dont on connaît les caractéristiques thermodynamiques en fonction de la température :

- capacité calorifique $C_{p,k} = C_{p,k}(T)$,
- enthalpie $H_k = H_k(T)$, et
- entropie $S_k = S_k(T)$,

ainsi que les équations d'état : $\rho_k = \frac{pW_k}{RT}$ (B-1)

Le modèle de cinétique chimique est composé de K espèces chimiques et de I réactions élémentaires. Ce modèle peut être représenté par les I équations stœchiométriques suivantes :



où v'_{ki} et v''_{ki} sont les coefficients stœchiométriques et χ_k le symbole chimique de l'espèce chimique k pour la réaction élémentaire i .

Pour chaque réaction élémentaire, le modèle fournit les valeurs de l'énergie d'activation Ea , l'exposant de la température β , et le facteur pré-exponentiel A qui interviennent dans la constante de vitesse $k_{forward}$ de production de chaque réaction. La constante de vitesse suit une évolution dépendante de la température du type Arrhénius :

$$k_f = AT^\beta \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{B-3})$$

Rappelons que dans le cadre du modèle ZND, nous avons besoin de résoudre les équations suivantes :

Conservation de l'énergie (cf. *Ficket-Davis, Chap. 4 page 91*) :

$$\frac{dP}{dt} - a^2 \frac{d\rho}{dt} = \rho a^2 \vec{\sigma} \cdot \vec{\omega} \quad (\text{B-4})$$

où $a = \sqrt{\gamma r T}$ est la célérité du son figée.

Conservation de la masse :

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{1}{\rho} \omega_k W_k \quad (\text{B-5})$$

avec $\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \dots \\ \sigma_k \\ \dots \\ \sigma_K \end{pmatrix}$ et $\vec{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \dots \\ \omega_k \\ \dots \\ \omega_K \end{pmatrix}$, où σ_k est le coefficient de thermicité, ω_k le taux de

production molaire, Y_k représente la fraction massique, W_k la masse, et ω_k le taux de production molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce chimique.

Il est donc nécessaire, pour résoudre ce système, d'évaluer le taux de production molaire.

B-2 Calcul du taux de production molaire

Le taux de production molaire ω_k de l'espèce chimique k s'écrit comme la somme des taux d'avancement de toutes les réactions qui impliquent l'espèce chimique k :

$$\omega_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i \quad (k=1, \dots, K) \quad (\text{B-6})$$

où
$$v_{ki} = (v''_{ki} - v'_{ki}) \quad (\text{B-7})$$

La vitesse q_i de la réaction i est donnée par la différence du taux de production et du taux de destruction des produits de la réaction i :

$$q_i = k_{f,i} \prod_{k=1}^K (X_k)^{v'_{ki}} - k_{r,i} \prod_{k=1}^K (X_k)^{v''_{ki}} \quad (\text{B-8})$$

où X_k est la concentration molaire de l'espèce chimique k , $k_{f,i}$ et $k_{r,i}$ sont les constantes de vitesse de production et de destruction des produits de la réaction i .

La constante de vitesse de production $k_{f,i}$ de la réaction i suit une évolution dépendante de la température du type Arrhénius :

$$k_{f,i} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (\text{B-9})$$

où le facteur pré-exponentiel A_i , l'exposant de la température β_i et l'énergie d'activation E_i sont spécifiés par le modèle cinétique pour chaque réaction.

Dans le cas où la constante de vitesse de destruction $k_{r,i}$ n'est pas explicitement spécifiée par le schéma de cinétique chimique, elle est calculée à partir de la constante d'équilibre de la réaction. La constante de vitesse de destruction $k_{r,i}$ de la réaction i est alors liée à la constante de vitesse de production $k_{f,i}$ par la constante d'équilibre $K_{c,i}$:

$$k_{r,i} = \frac{k_{f,i}}{K_{c,i}} \quad (\text{B-10})$$

Bien que la constante d'équilibre $K_{c,i}$ soit donnée en unité molaire, elle se calcule très facilement, à partir des propriétés thermodynamiques, en unité de pression. Les constantes d'équilibre dans ces deux unités sont liées par la relation :

$$K_{c,i} = K_{p,i} \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^K \nu_{ki}} \quad (\text{B-11})$$

où P_{atm} représente une pression d'une atmosphère.

La constante d'équilibre $K_{p,i}$ exprimée en unité de pression s'exprime alors avec la relation :

$$K_{p,i} = \exp \left(\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right) \quad (\text{B-12})$$

L'entropie ΔS_i^0 , entropie de T^0 et l'enthalpie ΔH_i^0 font référence à la transformation complète des réactifs en produits, elles s'expriment en fonction de l'entropie et de l'enthalpie dans l'état de référence et des coefficients stœchiométriques :

$$\frac{\Delta S_i^0}{R} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \frac{S_k^0}{R} \quad (\text{B-13})$$

$$\frac{\Delta H_i^0}{R} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \frac{S_k^0}{R} \quad (\text{B-14})$$

Dans quelques réactions, un "troisième corps" est nécessaire pour que la réaction ait lieu (c'est très souvent le cas pour les réactions de dissociation ou de recombinaison).

Par exemple : $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$

Dans ce cas, la concentration de ce “troisième corps” doit apparaître dans l’expression du taux d’avancement de la réaction. L’équation (B-8) devient alors :

$$q_i = \left(\sum_{k=1}^K \alpha_{ki} \cdot X_k \right) \left(k_{f,i} \prod_{k=1}^K (X_k)^{v'_{ki}} - k_{r,i} \prod_{k=1}^K (X_k)^{v''_{ki}} \right) \quad (\text{B-15})$$

où les coefficients α_{ki} sont utilisés pour accroître l’efficacité de l’espèce k dans la “réaction à trois corps” i .

Si toutes les espèces du mélange contribuent à la réaction avec la même importance (comme “troisième corps”), alors tous les $\alpha_{ki} = 1$ et le premier facteur de l’équation (B-15) s’écrit :

$$\sum_{k=1}^K X_k = [\text{M}] = \frac{P}{RT} \quad (\text{B-16})$$

Annexe C

Annexe C

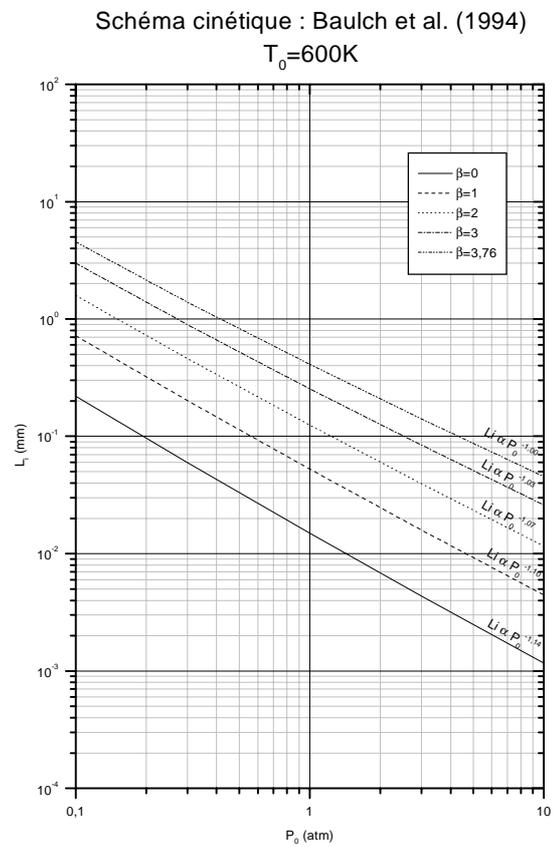
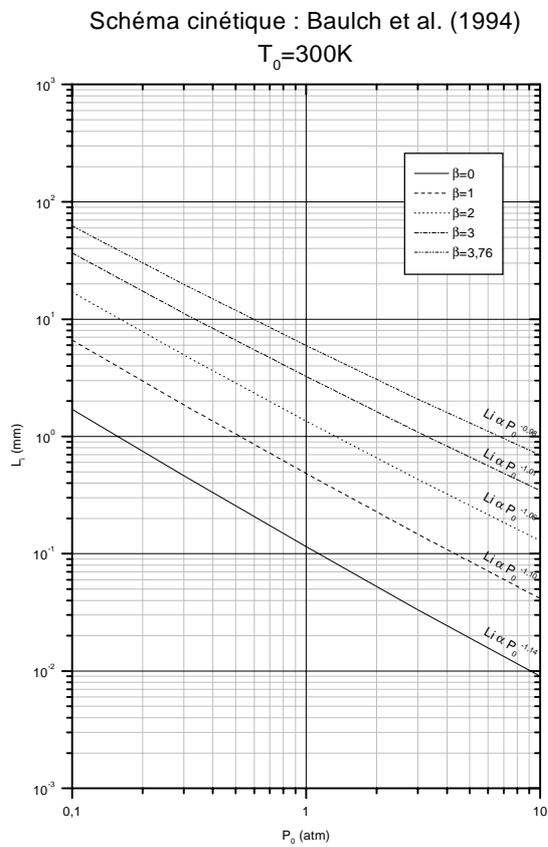
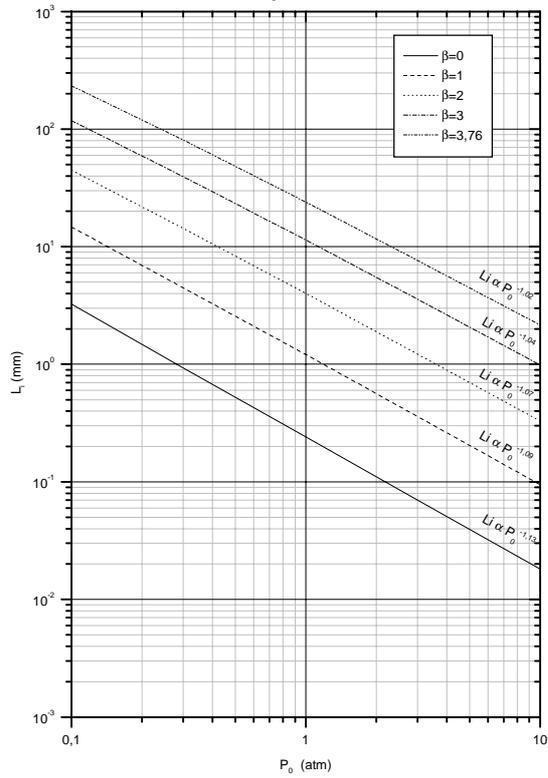
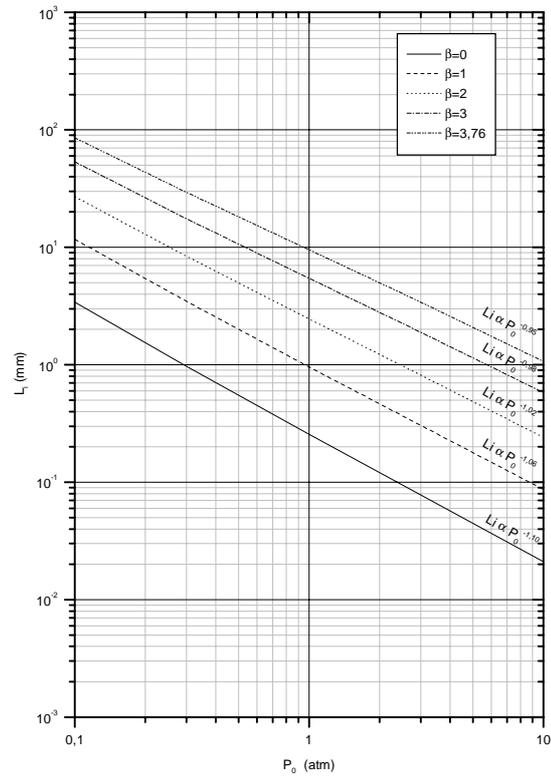
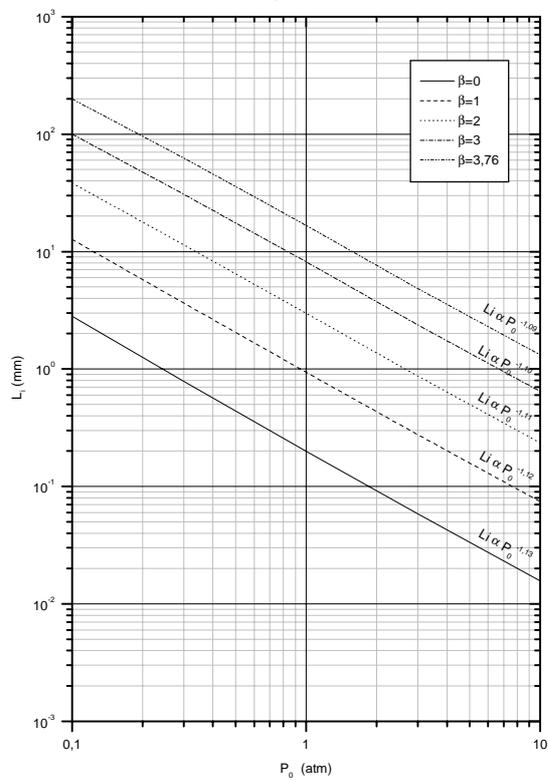
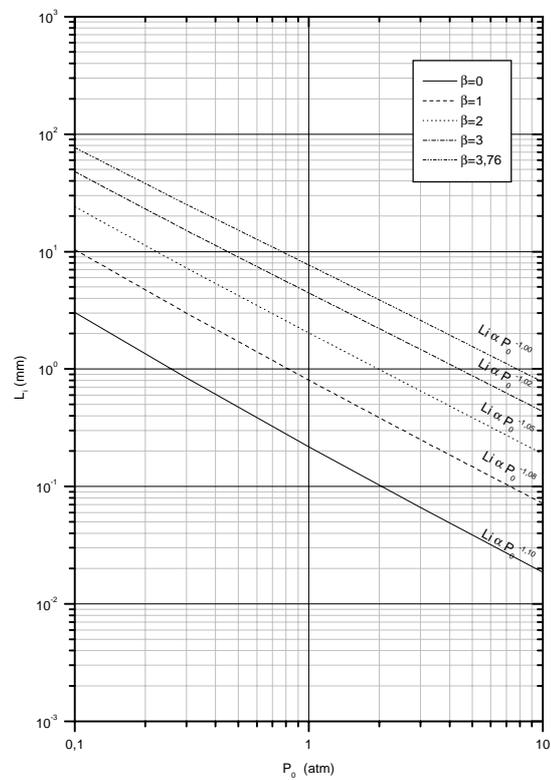
Longueur d'induction L_i des mélanges à un combustibleC-1 Mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$ C-1-1 L_i en fonction de la pression initiale P_0 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $T_0=300\text{K}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $T_0=600\text{K}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $T_0=300\text{K}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $T_0=600\text{K}$ 

Longueur d'induction des mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $T_0=300\text{K}$

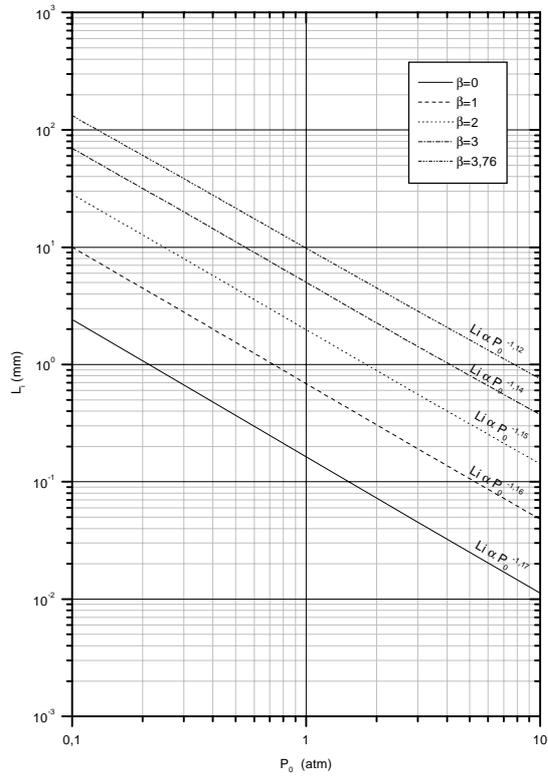


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $T_0=600\text{K}$

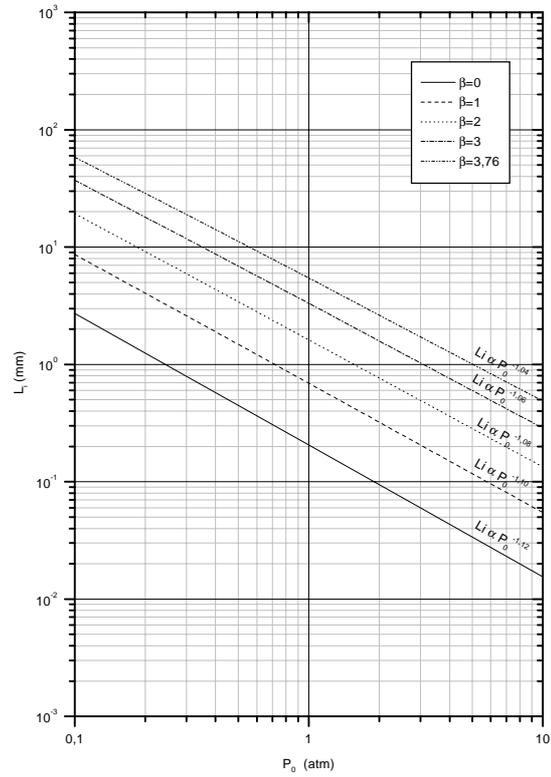


Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $T_0=300\text{K}$

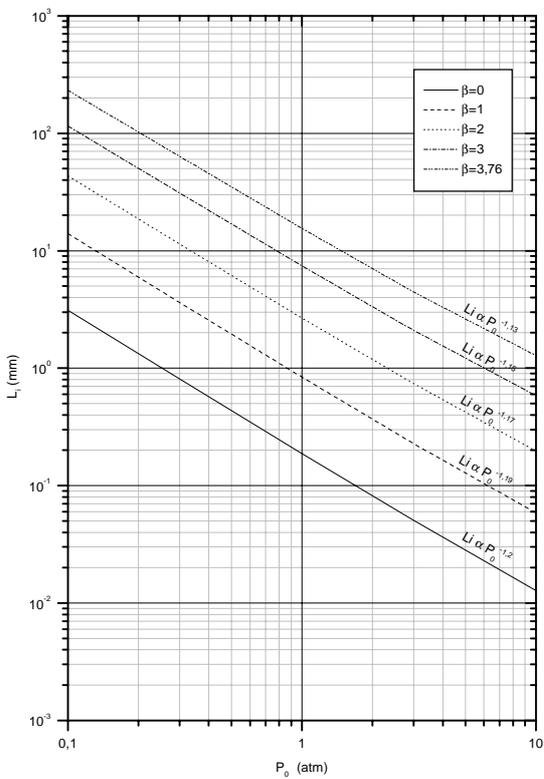
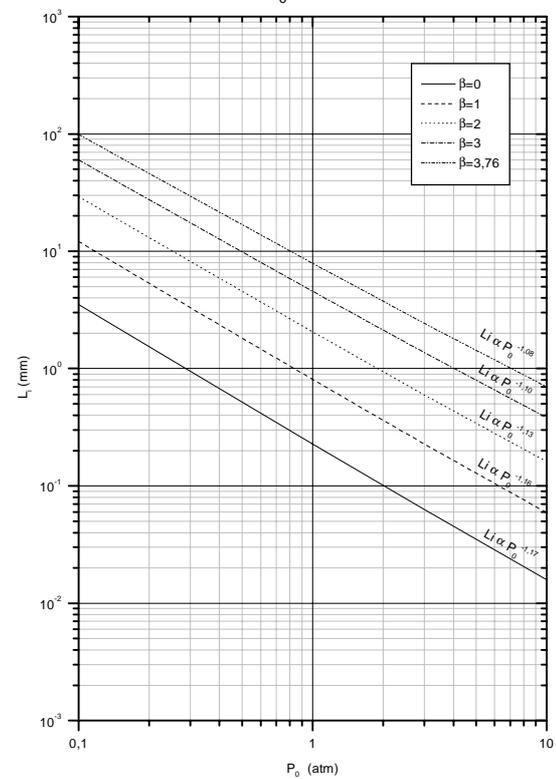
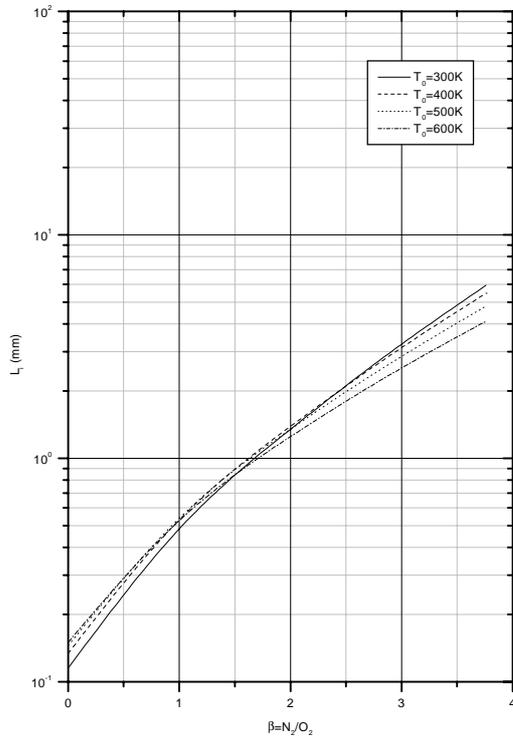
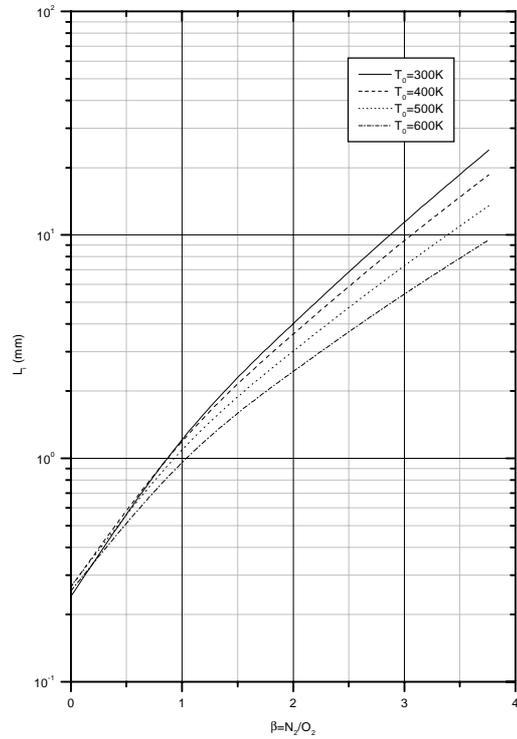
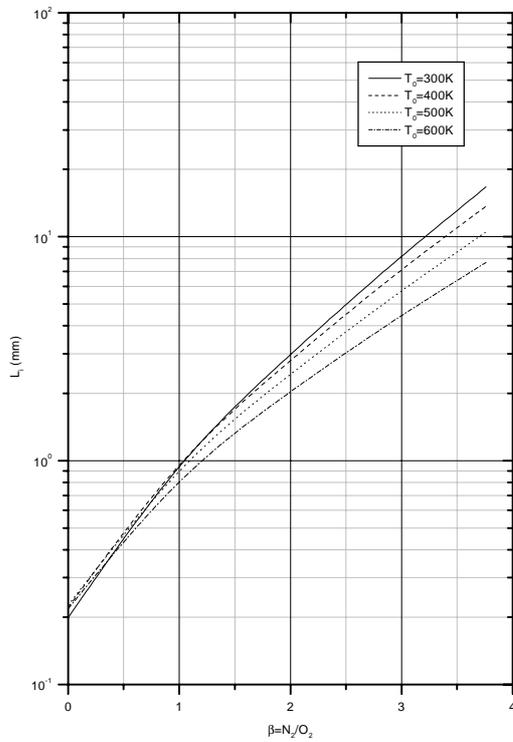
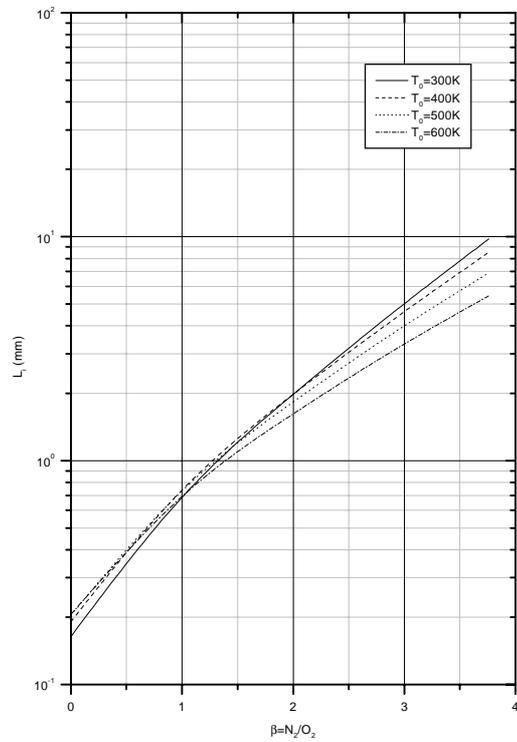


Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $T_0=600\text{K}$



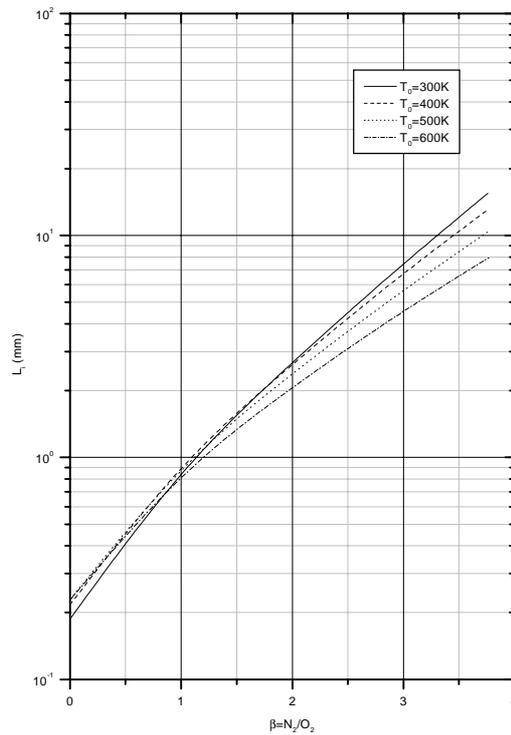
Longueur d'induction des mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

C-1-2 L_i en fonction de la dilution β Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $P_0=1\text{atm}$ 

Longueur d'induction des mélanges $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

$P_0=1\text{atm}$



C-1-3 L_i en fonction de la température initiale T_0

Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)

$P_0=1\text{atm}$

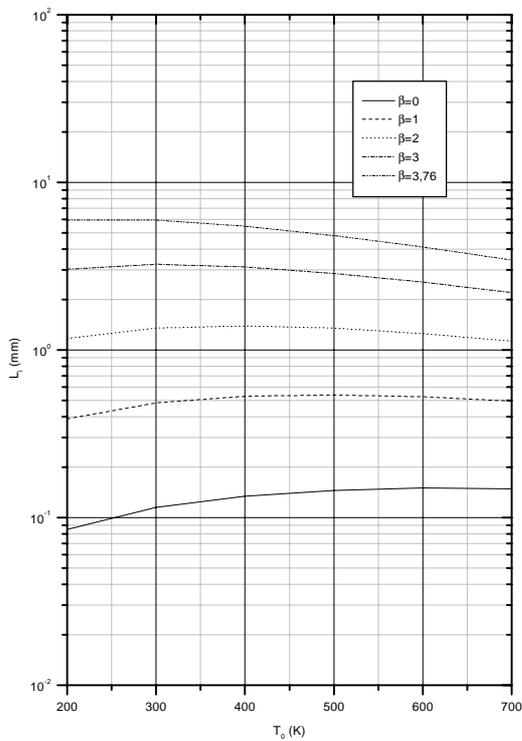
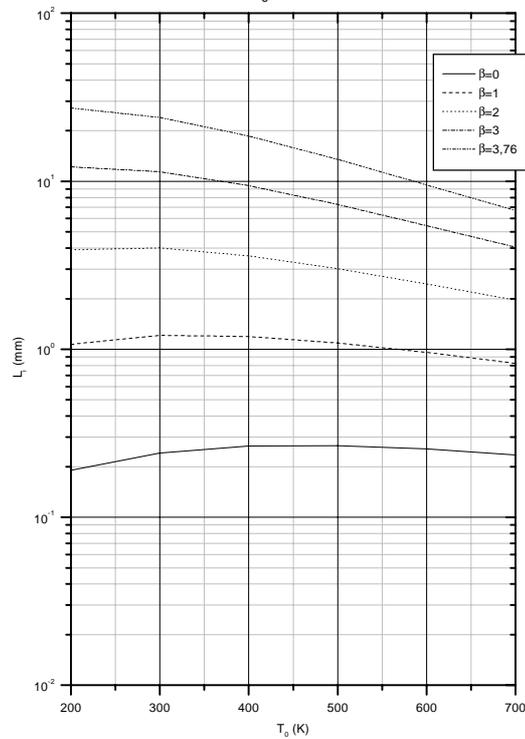
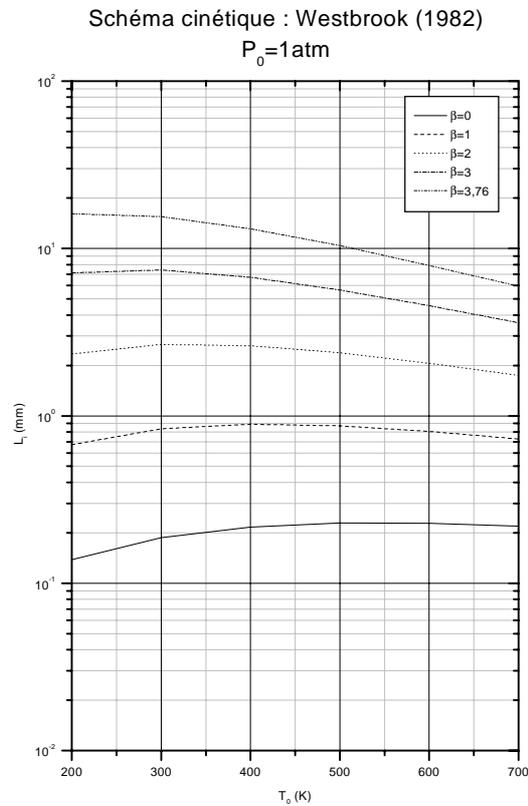
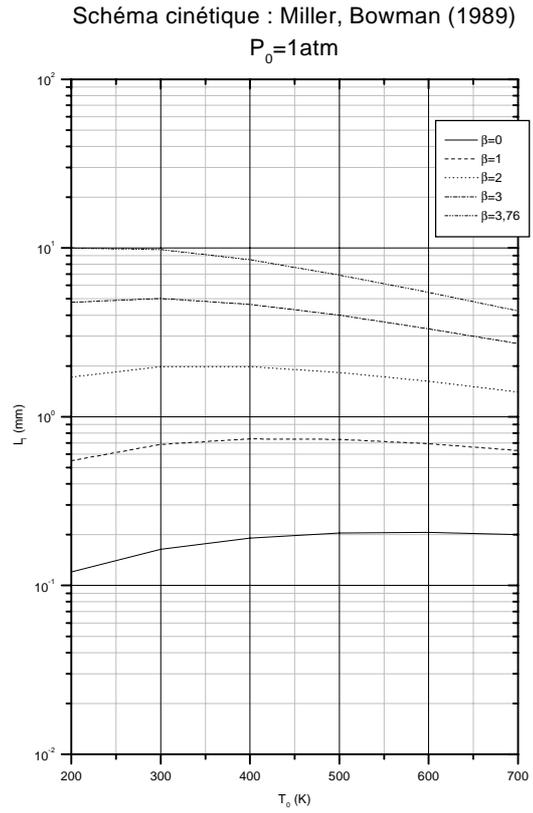
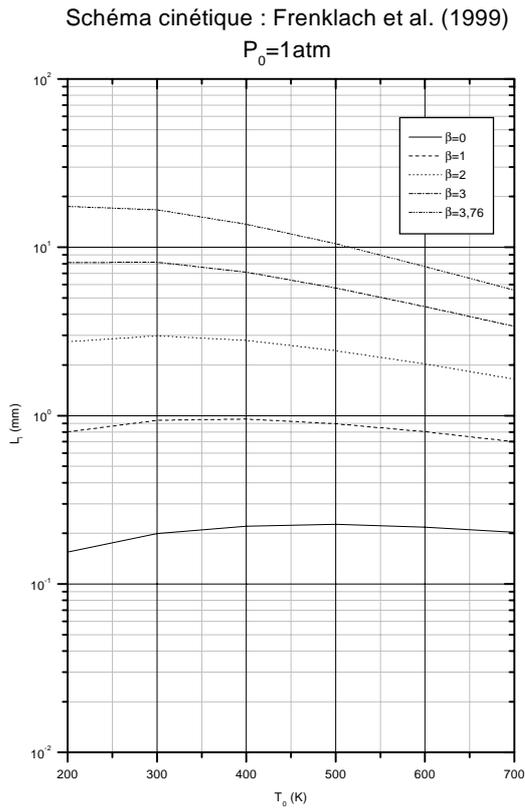


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

$P_0=1\text{atm}$



Longueur d'induction des mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$



Longueur d'induction des mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

C-2 Mélanges $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$

C-2-1 L_i en fonction de la pression initiale P_0

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $T_0=300K$

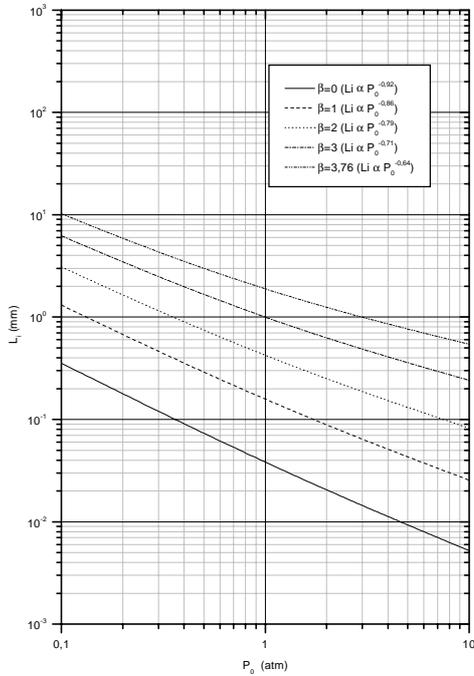


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $T_0=600K$

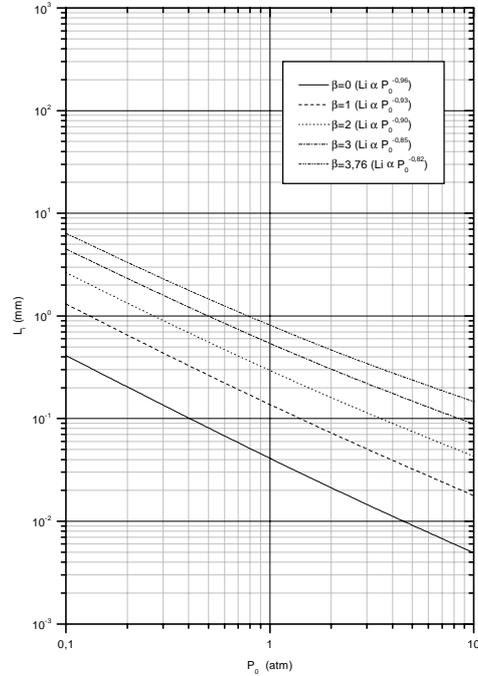


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $T_0=300K$

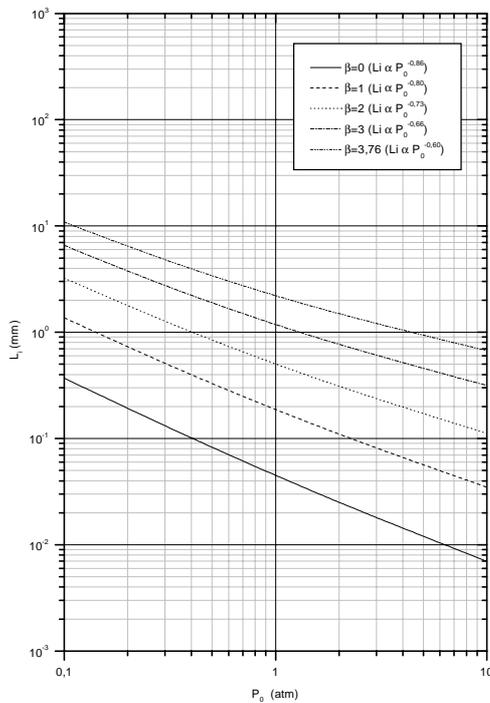


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $T_0=600K$

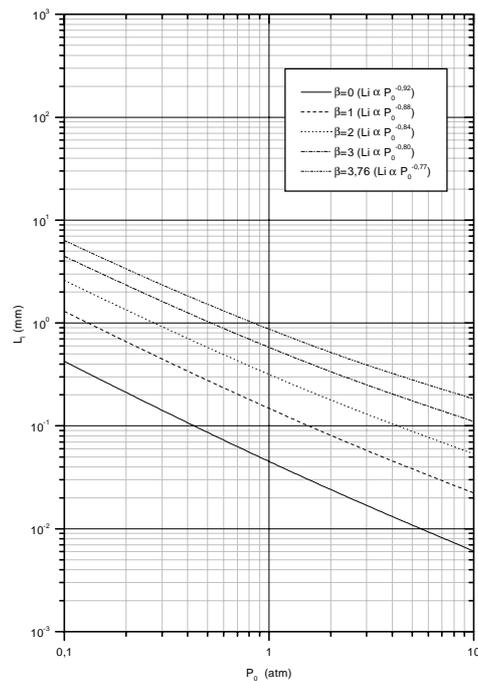
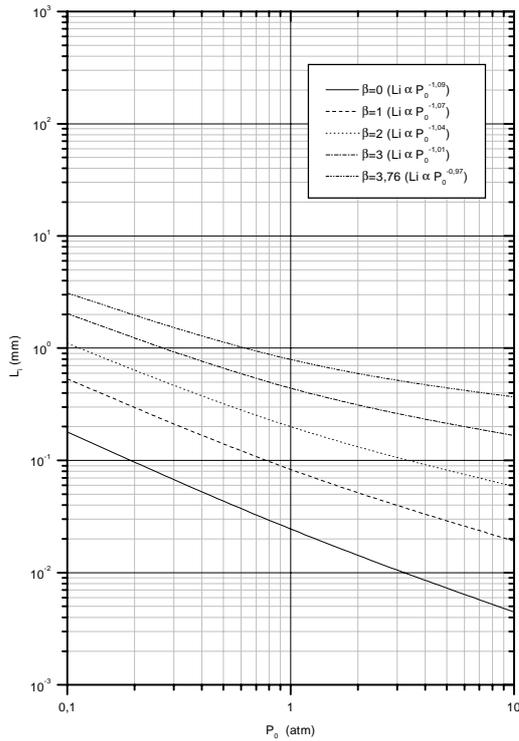
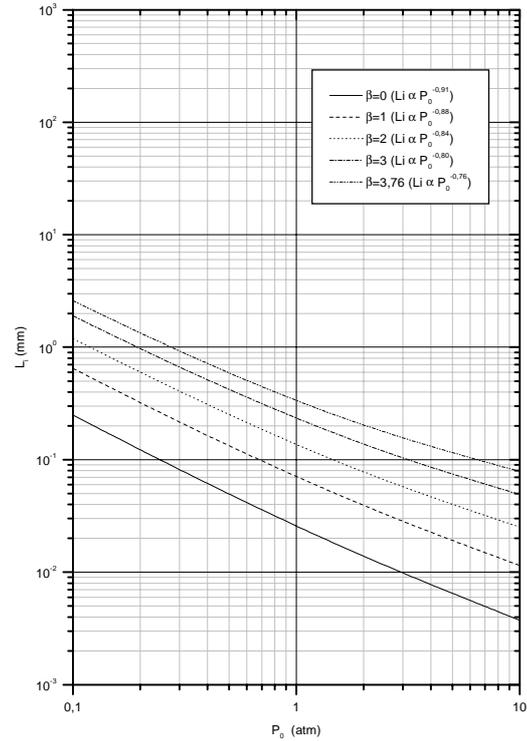
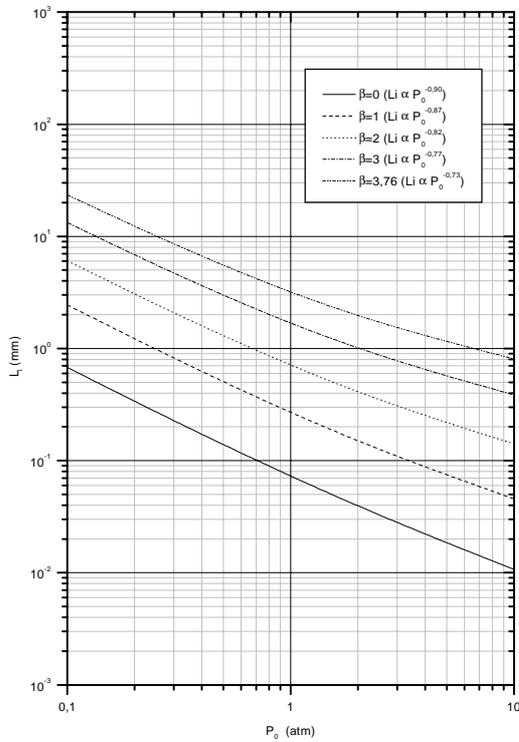
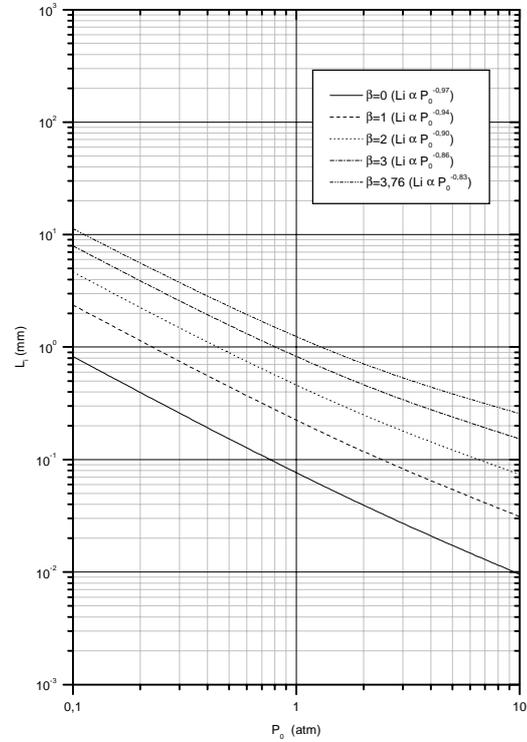
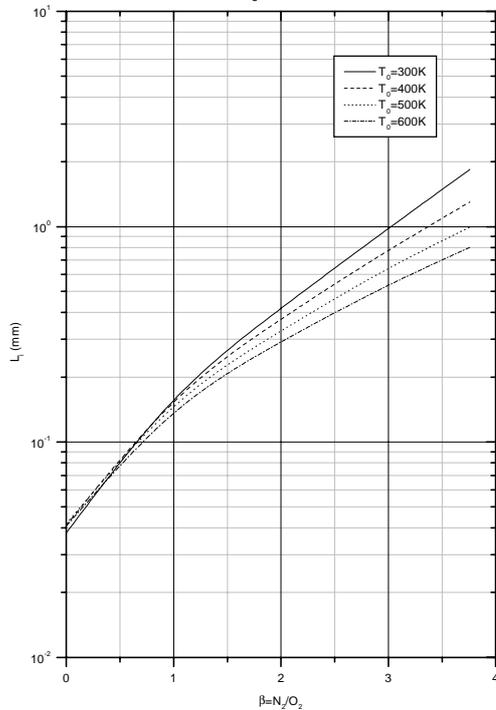
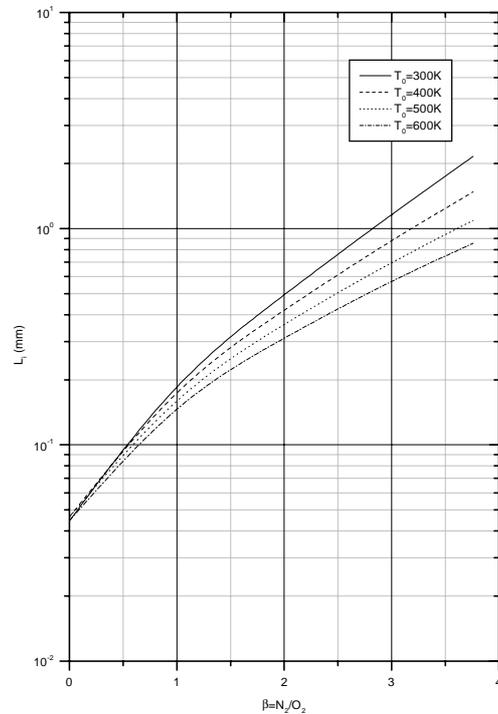
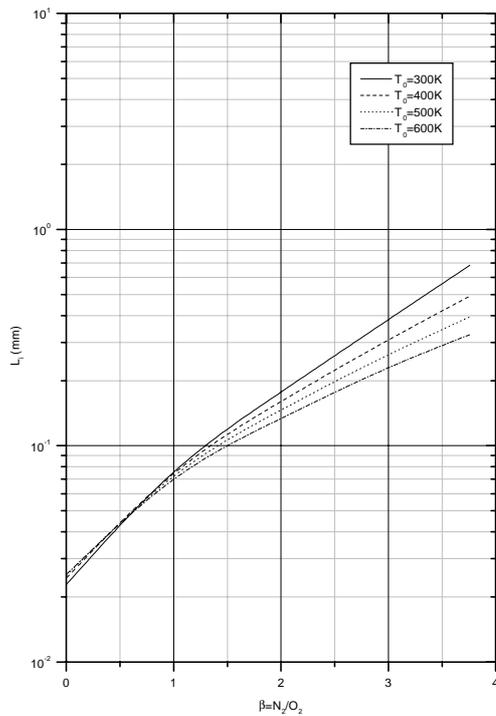
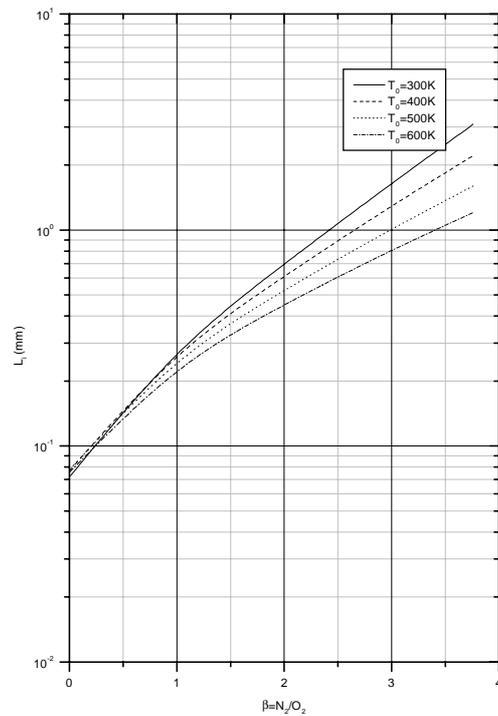
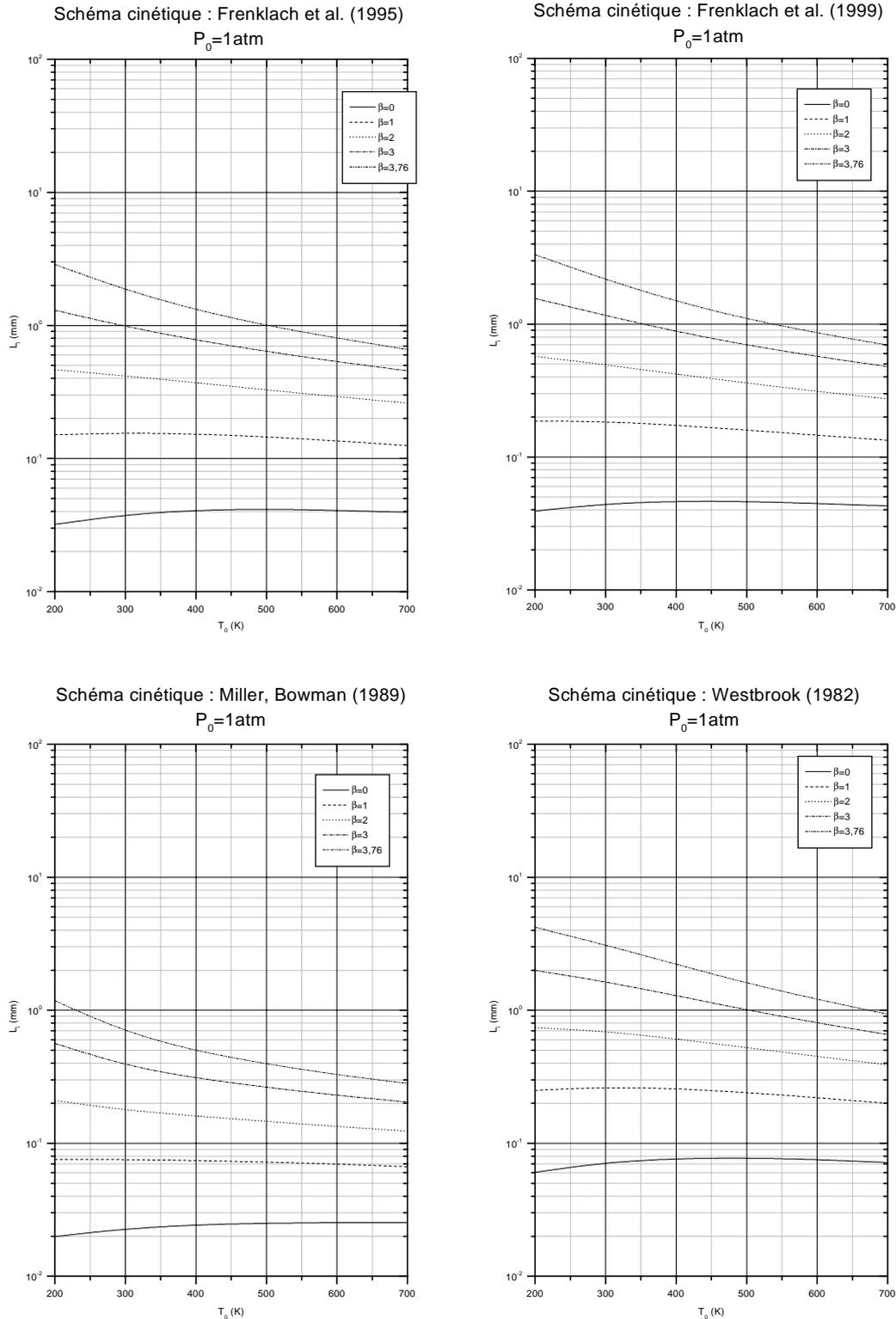


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $T_0=300\text{K}$ Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $T_0=600\text{K}$ Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $T_0=300\text{K}$ Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $T_0=600\text{K}$ 

C-2-2 L_i en fonction de la dilution β Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $P_0=1\text{atm}$ 

Longueur d'induction des mélanges $C_2H_6 + 3,5(O_2 + \beta N_2)$

C-2-3 L_i en fonction de la température initiale T_0 

Longueur d'induction des mélanges $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$

C-3 Mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

C-3-1 L_i en fonction de la pression initiale P_0

Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)
 $T_0=300K$

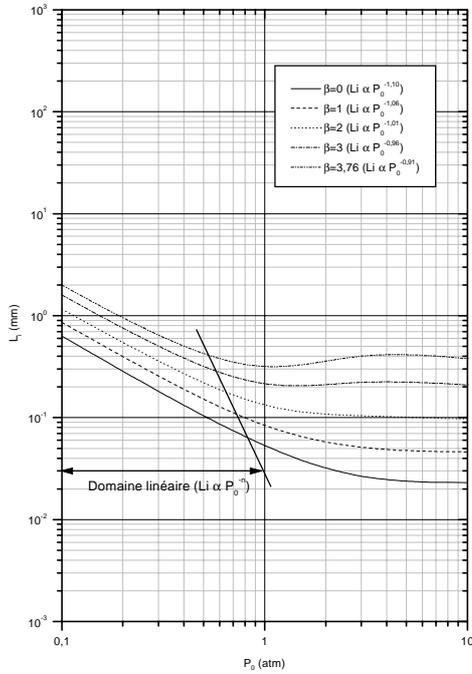


Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)
 $T_0=600K$

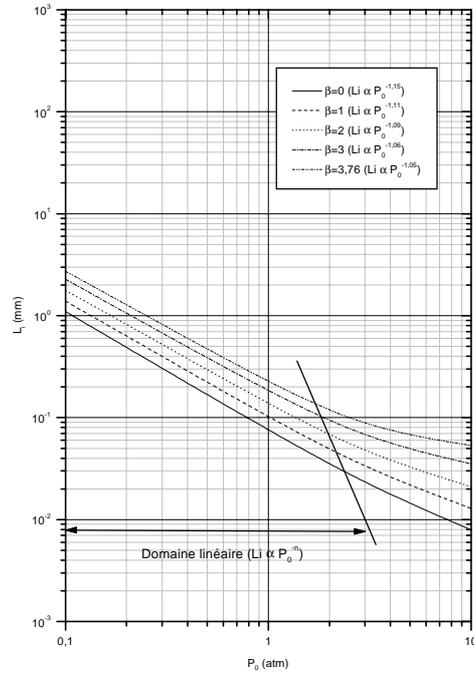


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $T_0=300K$

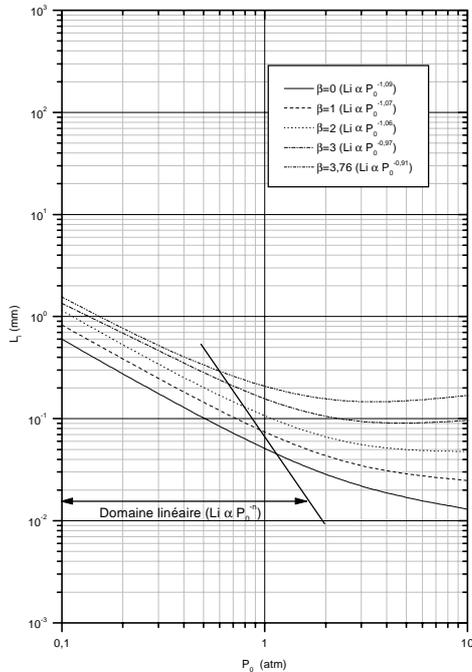


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $T_0=600K$

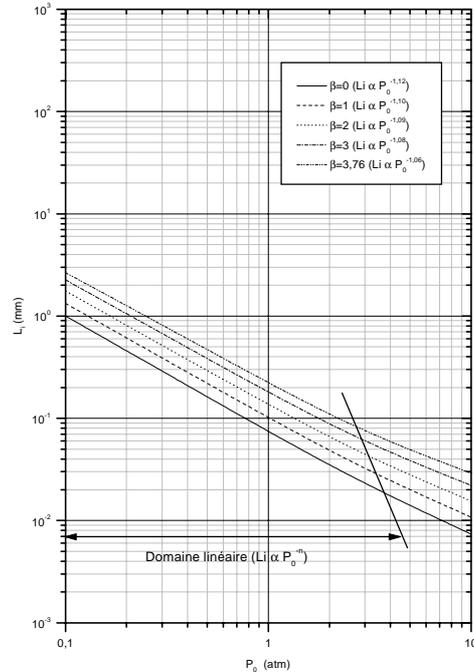


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $T_0=300K$

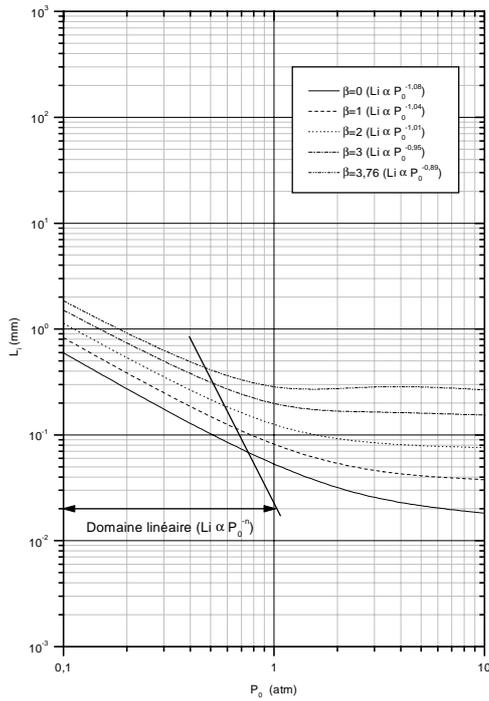


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $T_0=600K$

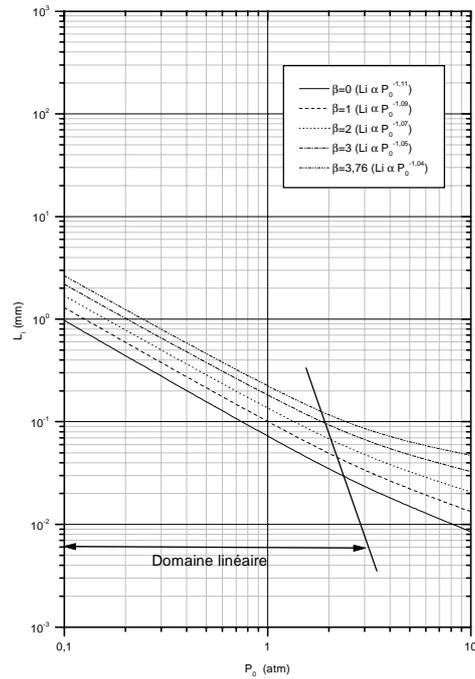


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $T_0=300K$

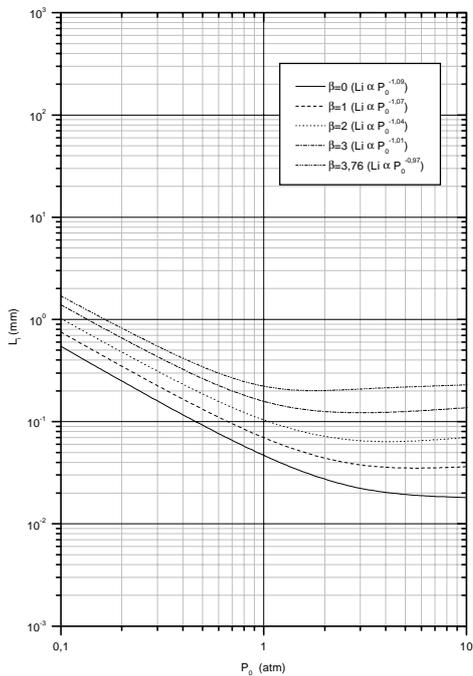
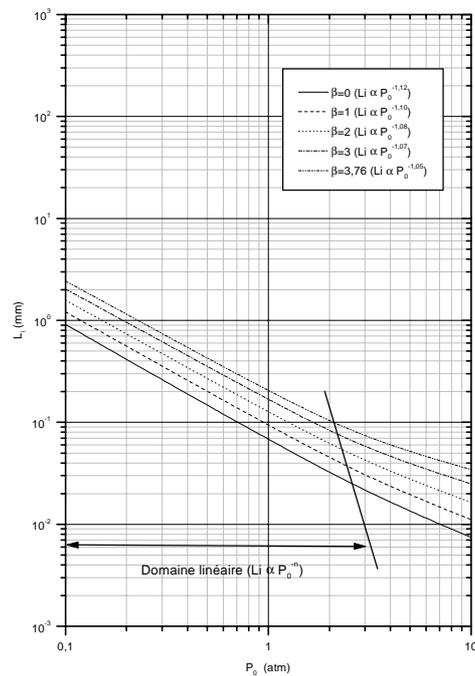
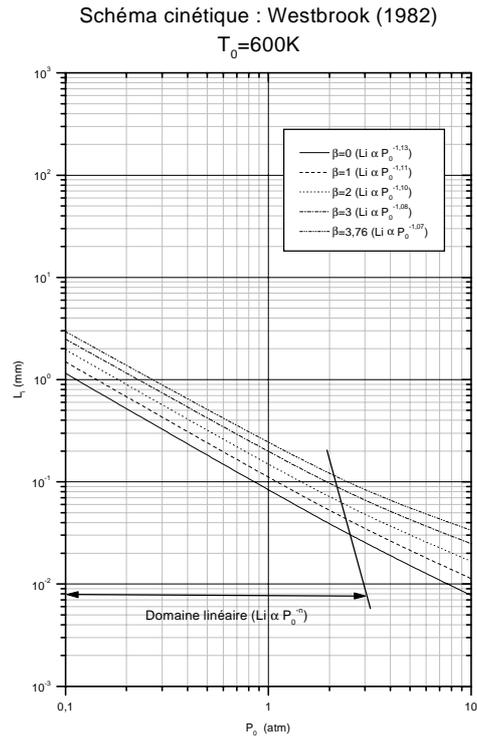
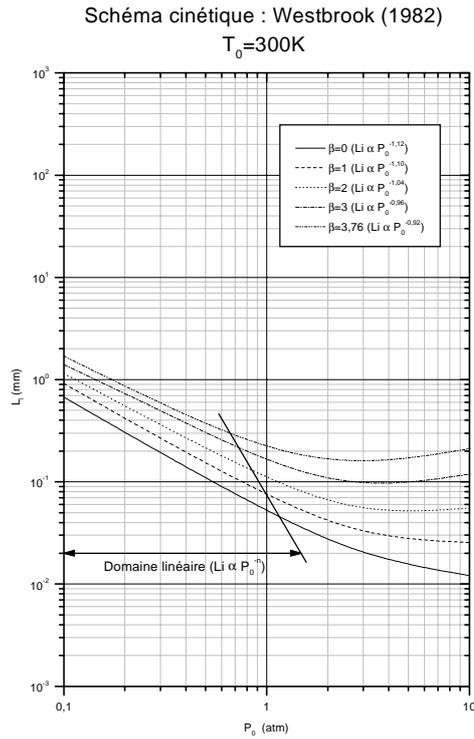
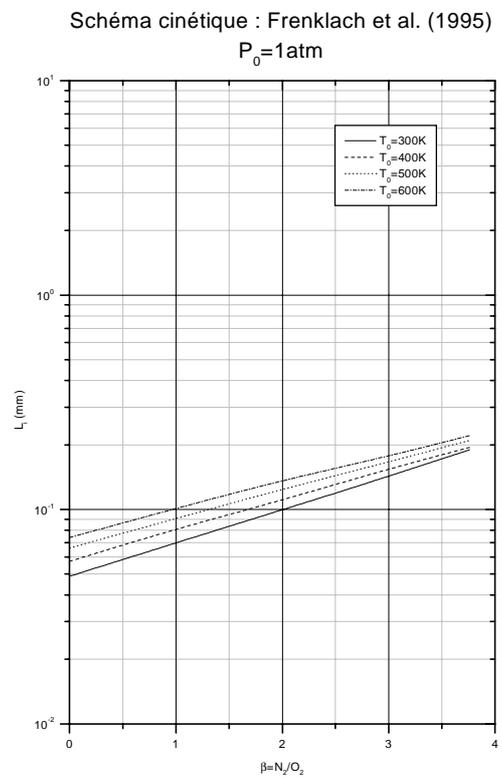
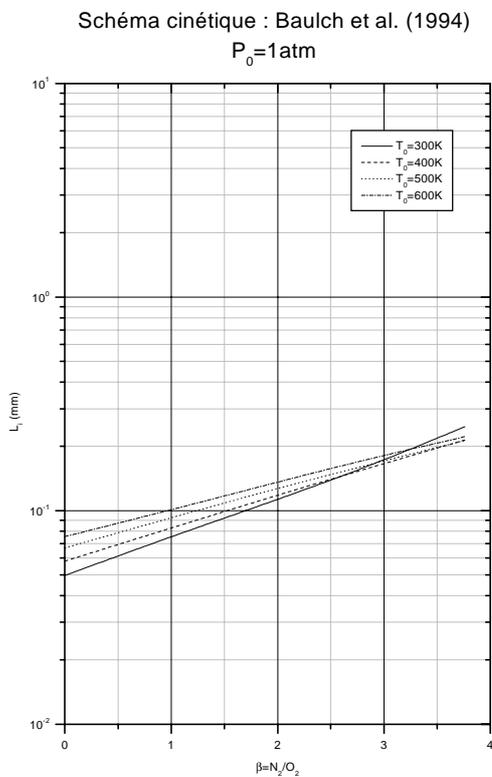


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $T_0=600K$

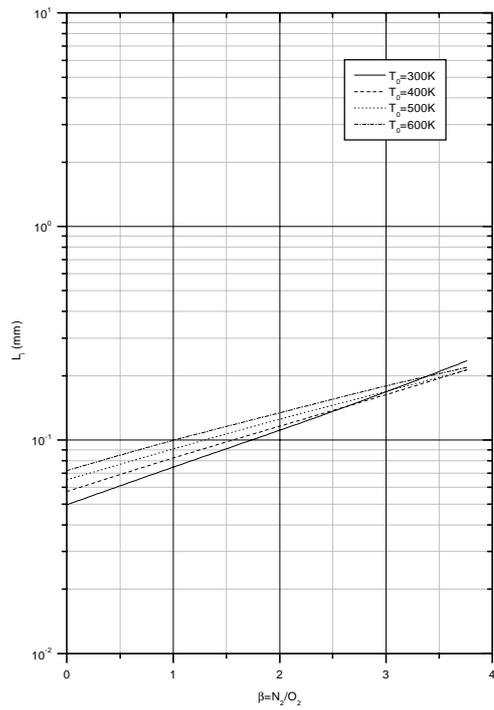
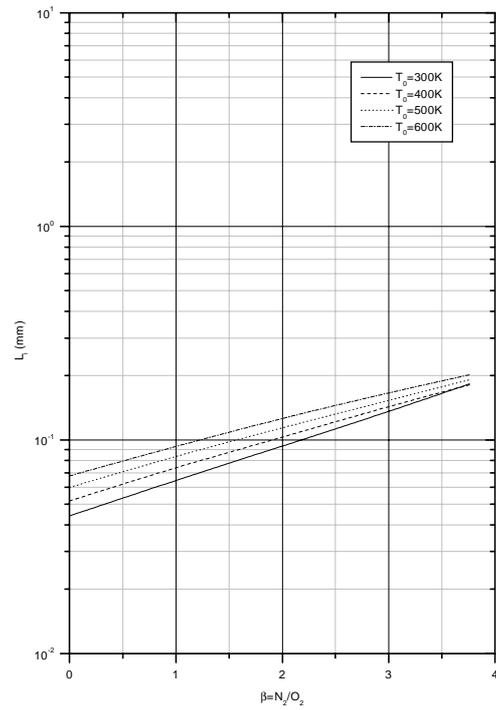
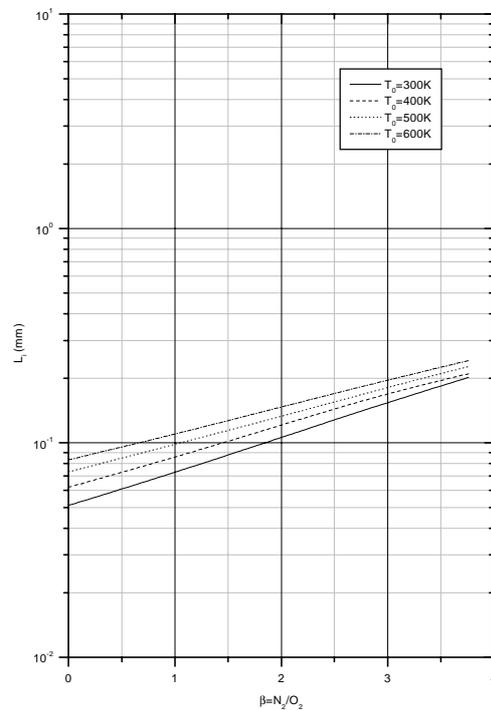




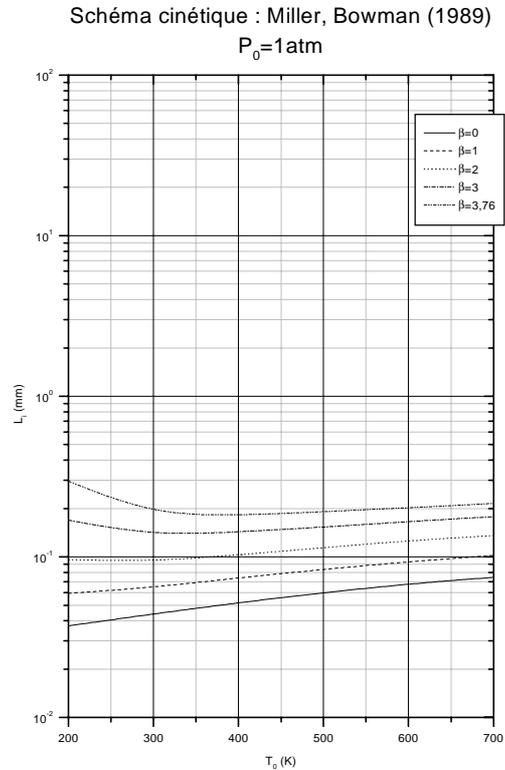
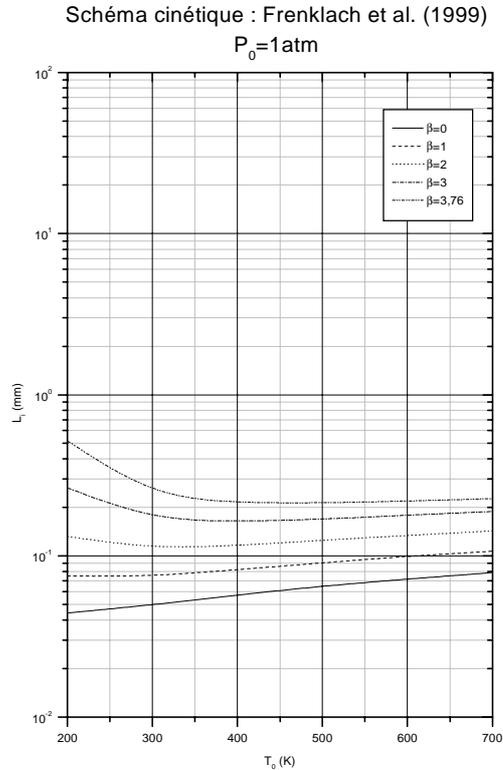
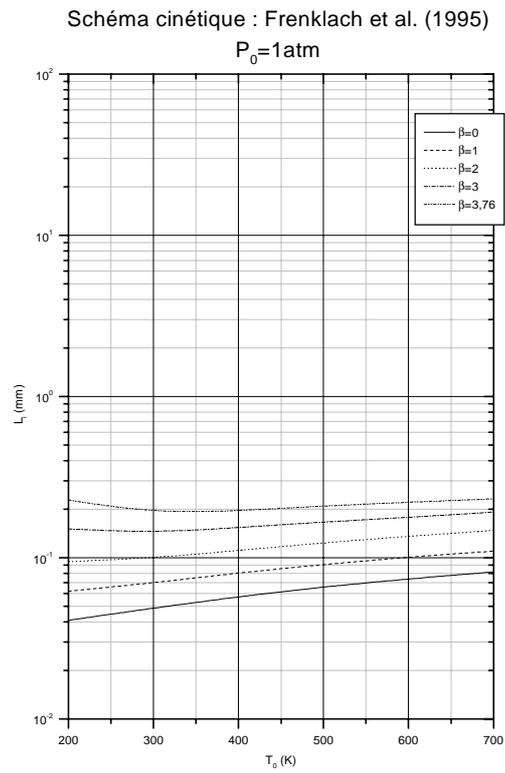
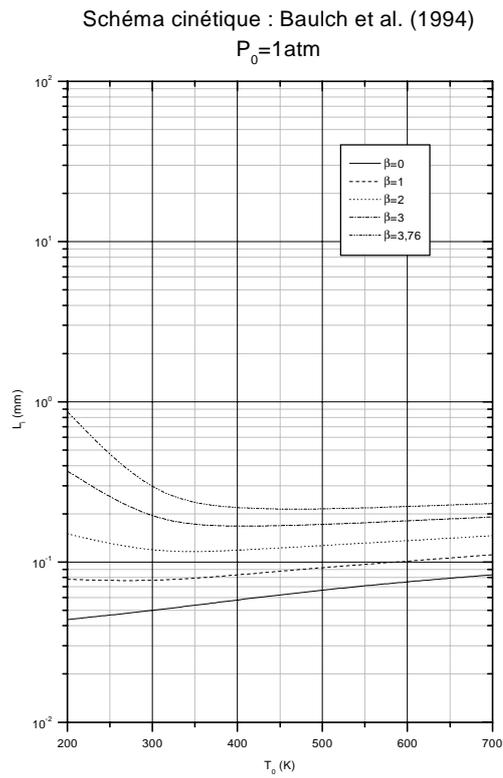
C-3-1 L_i en fonction de la dilution β



Longueur d'induction des mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

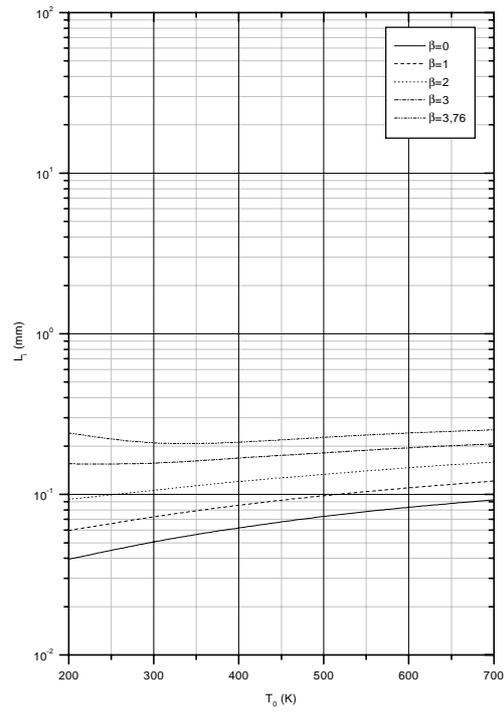
Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $P_0=1\text{atm}$ 

Longueur d'induction des mélanges $H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$

C-3-1 L_i en fonction de la température initiale T_0 

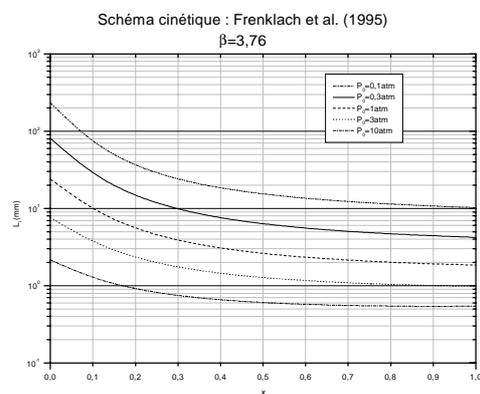
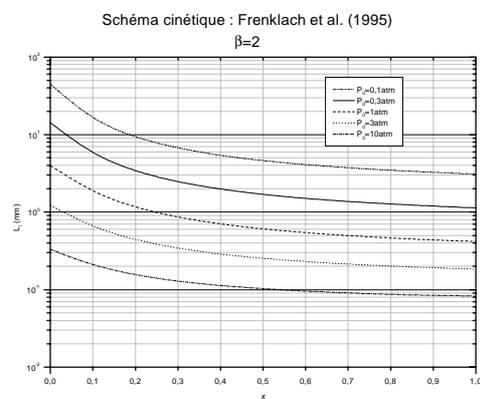
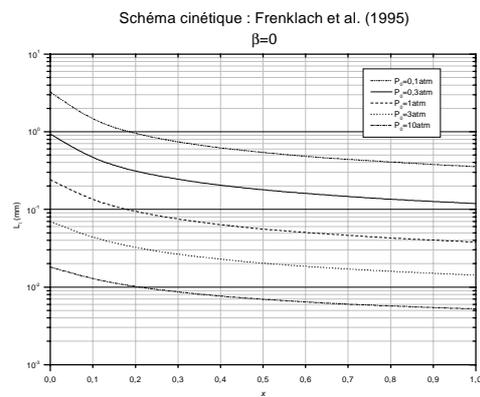
Longueur d'induction des mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

 $P_0 = 1 \text{ atm}$ Longueur d'induction des mélanges $H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$

Annexe D

Annexe D

Longueur d'induction L_i des mélanges à deux combustiblesD-1 Mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6 + (1-x)\text{CH}_4 + (2+1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ D-1-1 L_i en fonction de la pression initiale P_0 

Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6 + (1-x)\text{CH}_4 + (2+1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

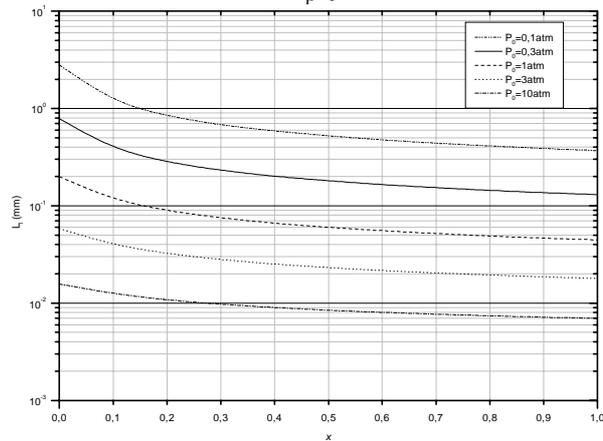
 $\beta=0$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

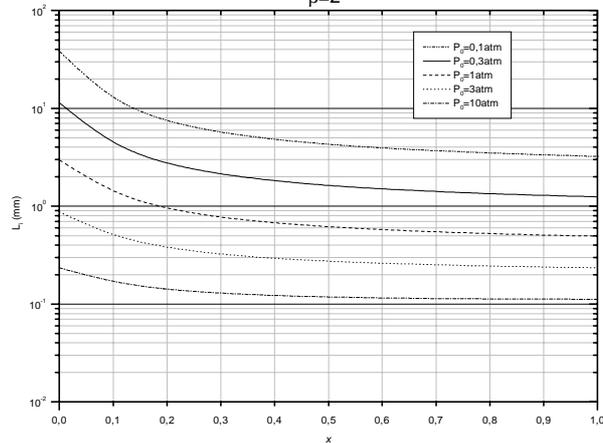
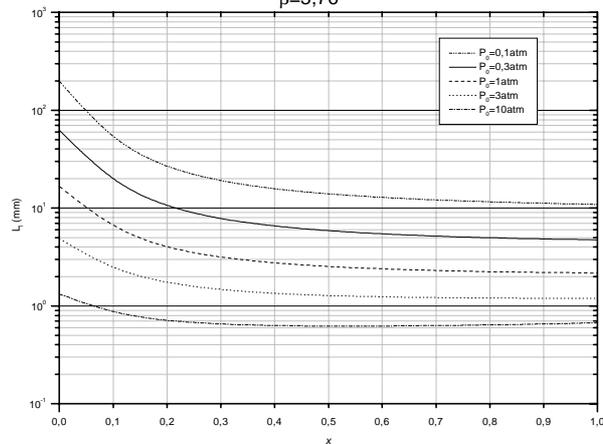
 $\beta=2$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

 $\beta=3,76$ 

Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6 + (1-x)\text{CH}_4 + (2+1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

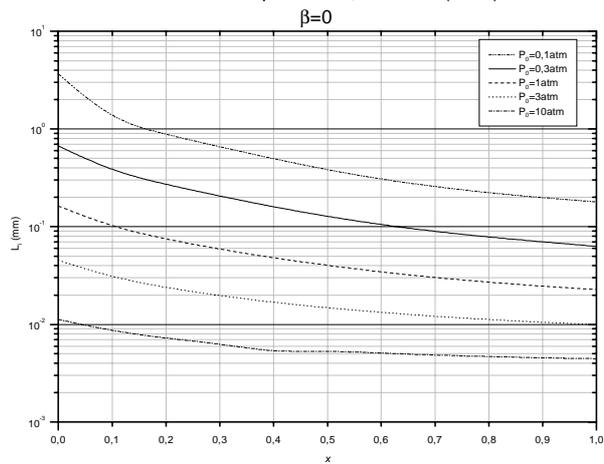


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

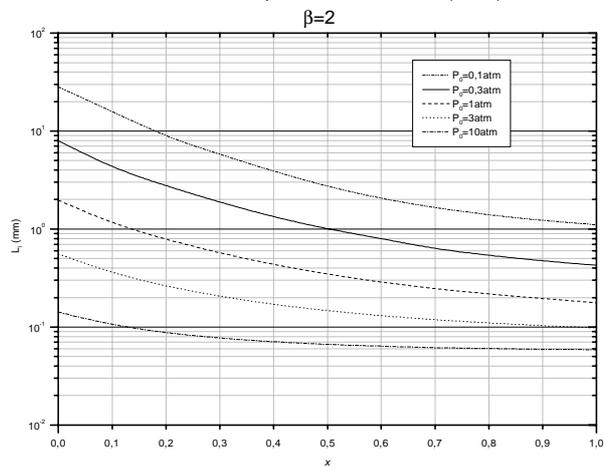
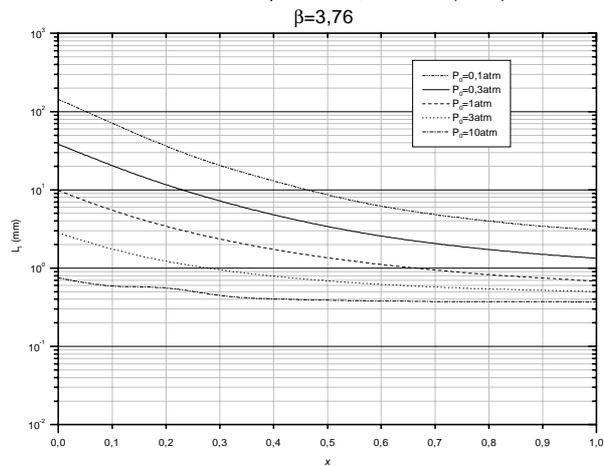
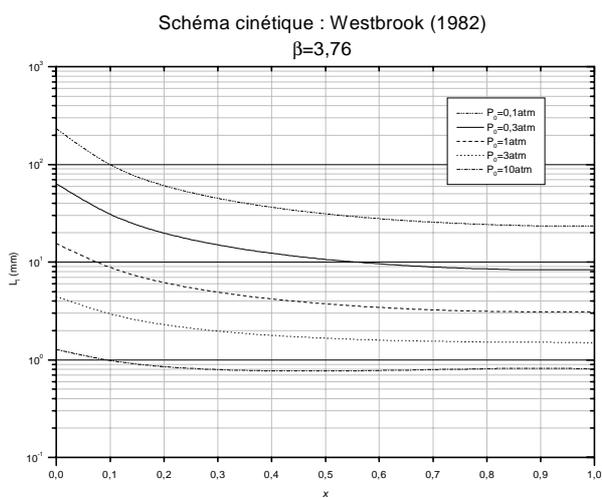
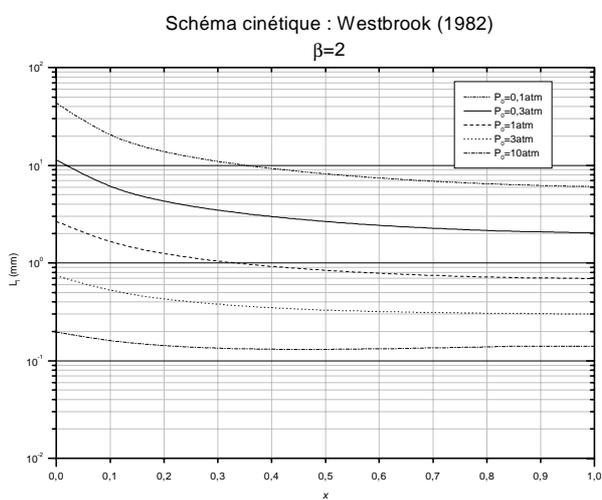
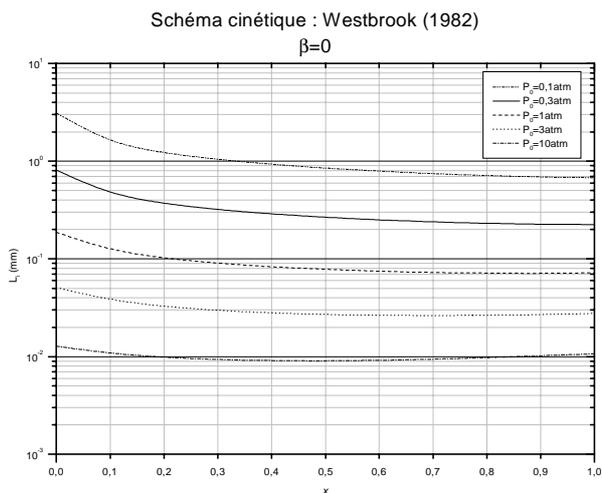


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)



Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$



Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

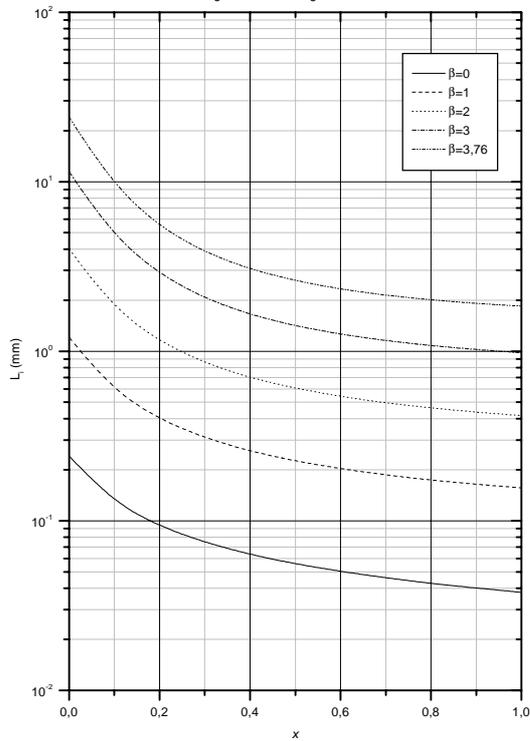
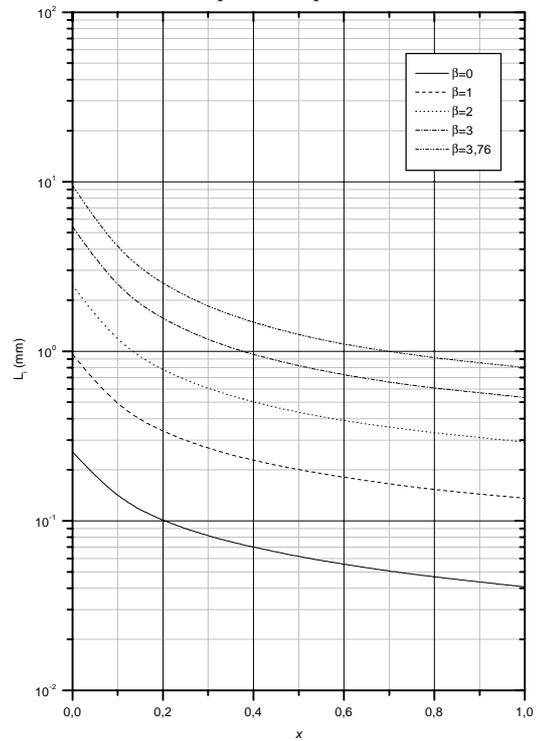
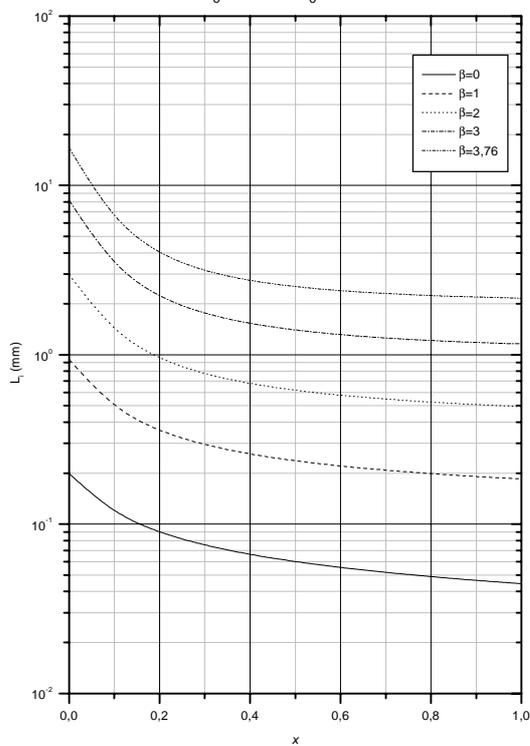
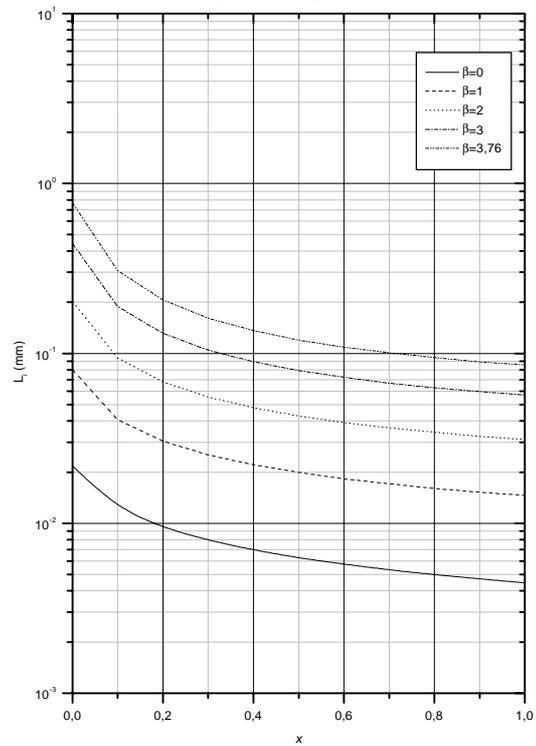
D-1-2 L_i en fonction de la dilution β Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=300\text{K}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=600\text{K}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=300\text{K}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=600\text{K}$ Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

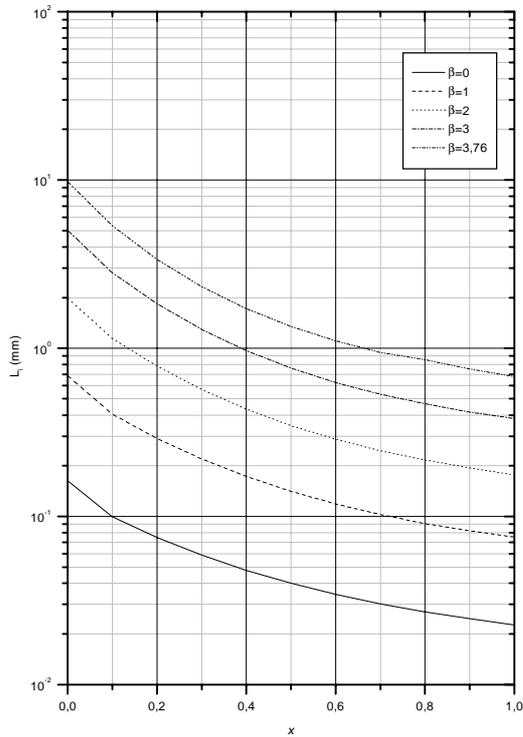
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=300\text{K}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

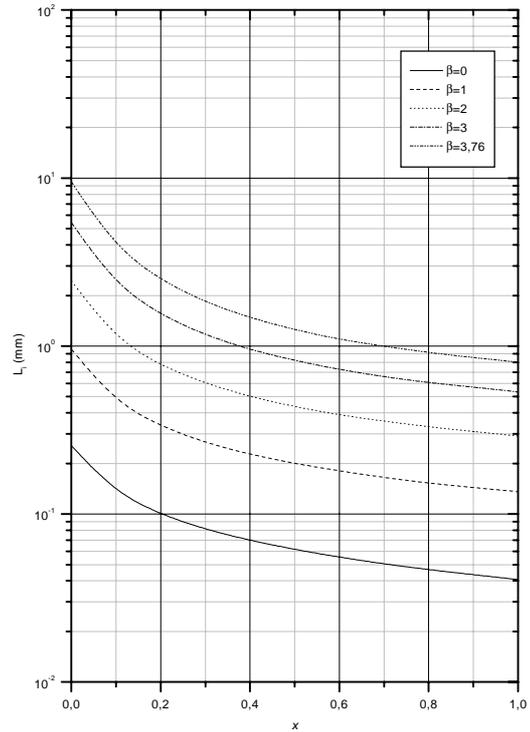
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=600\text{K}$ 

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

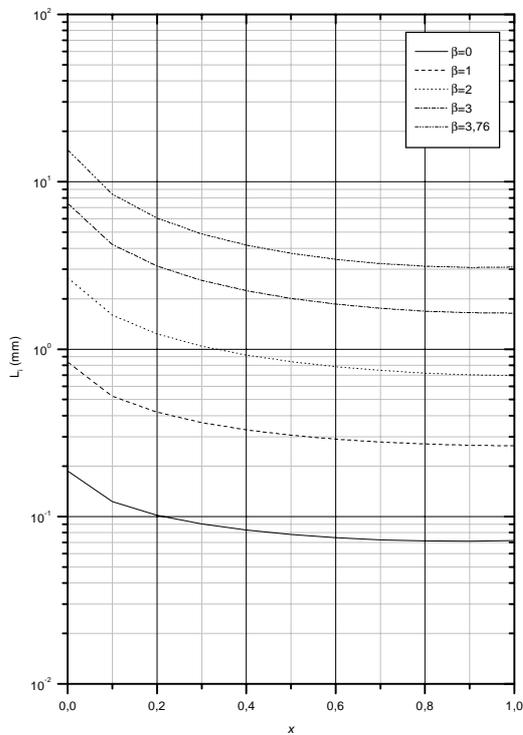
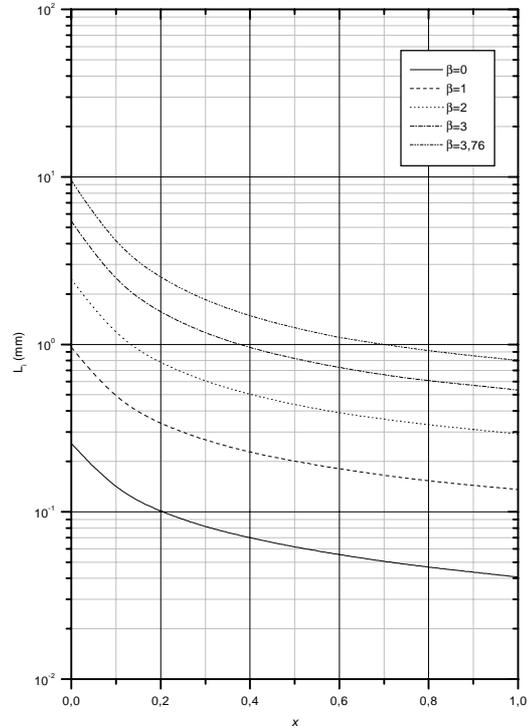
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=300\text{K}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=600\text{K}$ 

Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

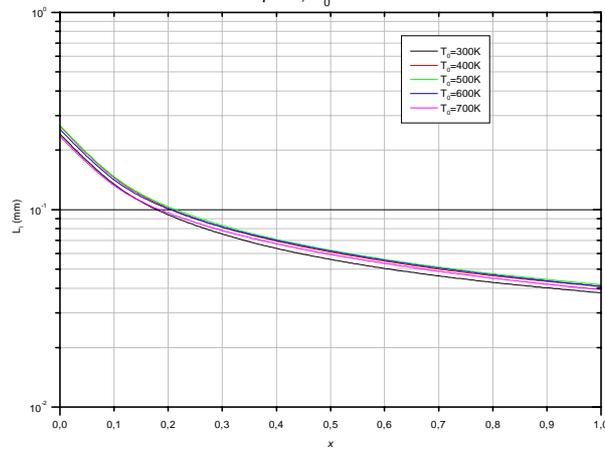
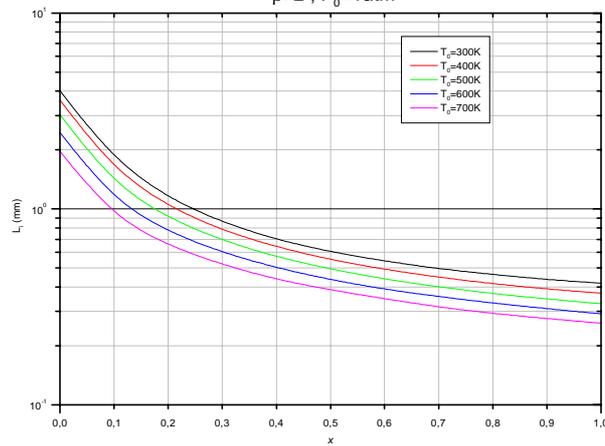
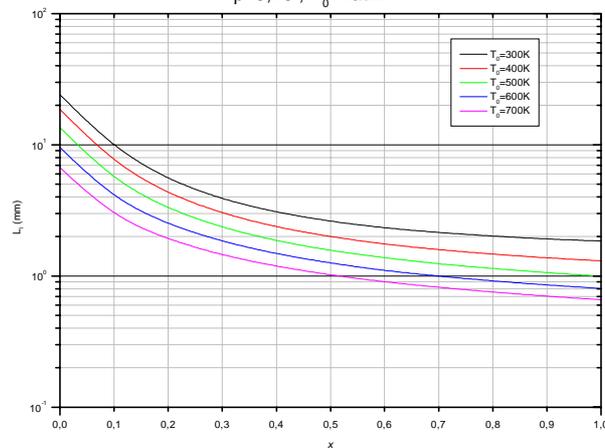
D-1-3 L_i en fonction de la température initiale T_0 Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $\beta=0$; $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $\beta=2$; $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $\beta=3,76$; $P_0=1\text{atm}$ Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

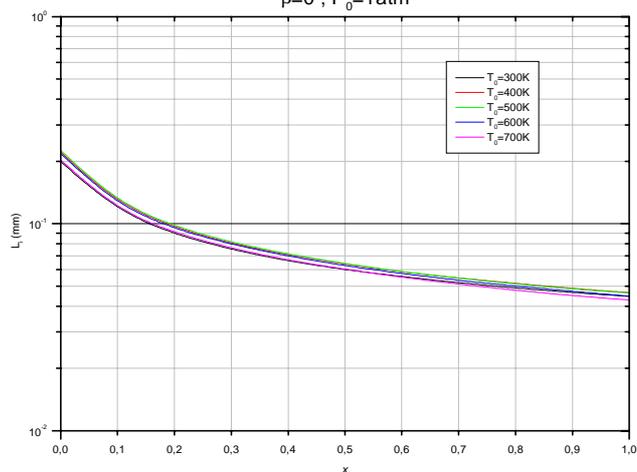
 $\beta=0$; $P_0=1\text{ atm}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

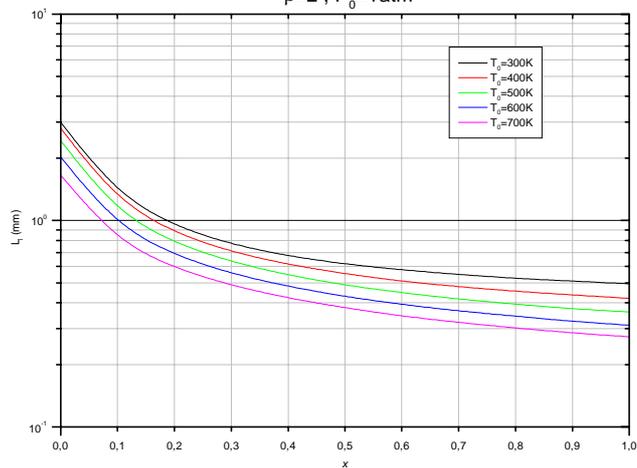
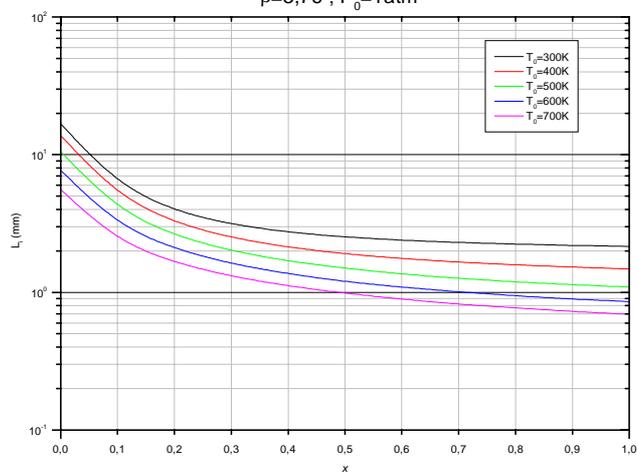
 $\beta=2$; $P_0=1\text{ atm}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

 $\beta=3,76$; $P_0=1\text{ atm}$ 

Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $\beta=0$; $P_0=1\text{atm}$

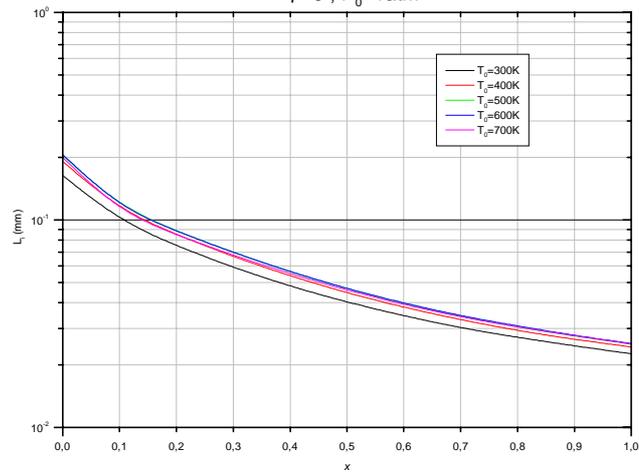


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $\beta=2$; $P_0=1\text{atm}$

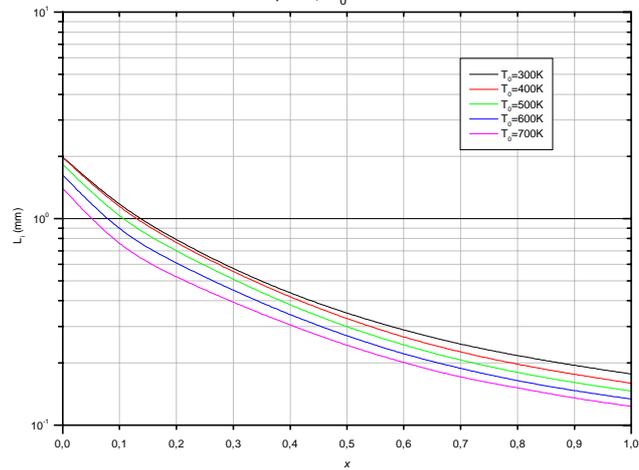
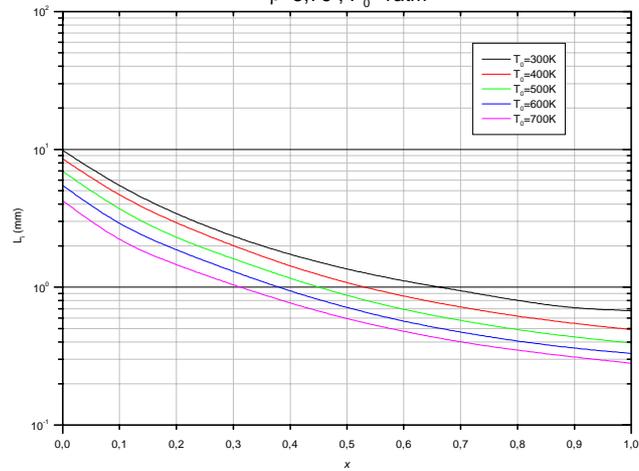


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $\beta=3,76$; $P_0=1\text{atm}$



Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

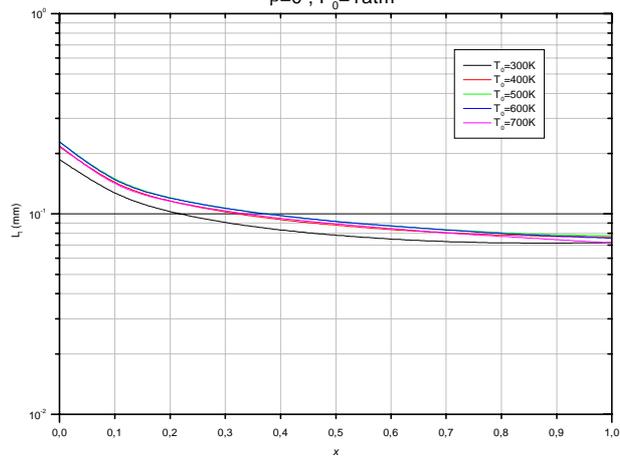
 $\beta=0 ; P_0=1\text{atm}$ 

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

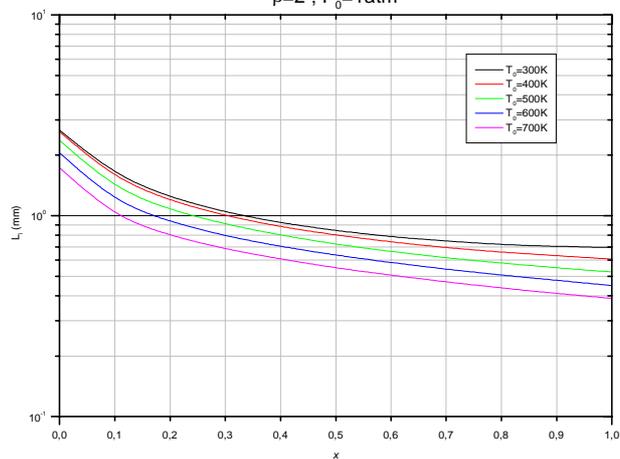
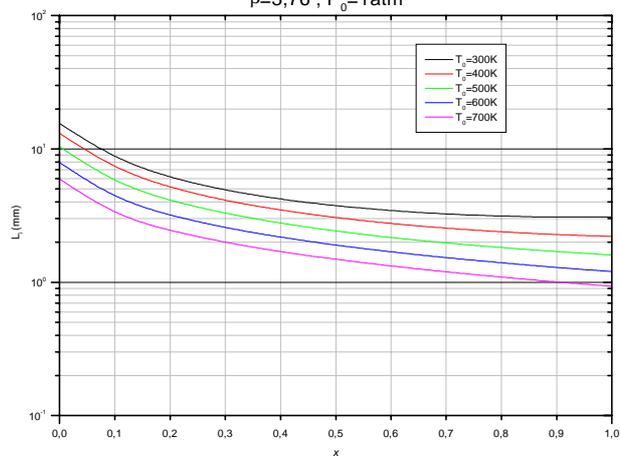
 $\beta=2 ; P_0=1\text{atm}$ 

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

 $\beta=3,76 ; P_0=1\text{atm}$ 

Longueur d'induction des mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

D-2 Mélanges $xH_2 + (1-x)CH_4 + (2-1,5x)(O_2 + \beta N_2)$

D-2-1 L_i en fonction de la pression initiale P_0

Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)

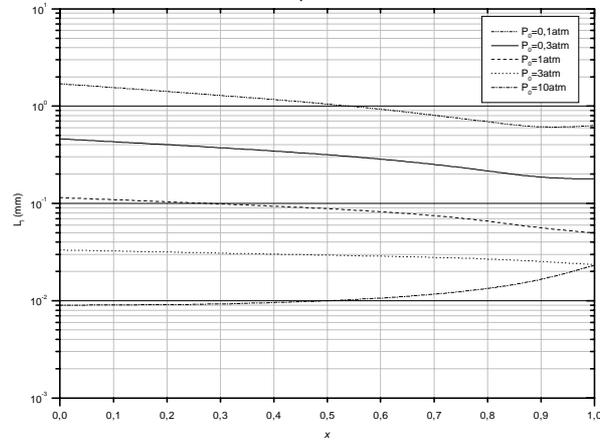
 $\beta=0$ 

Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)

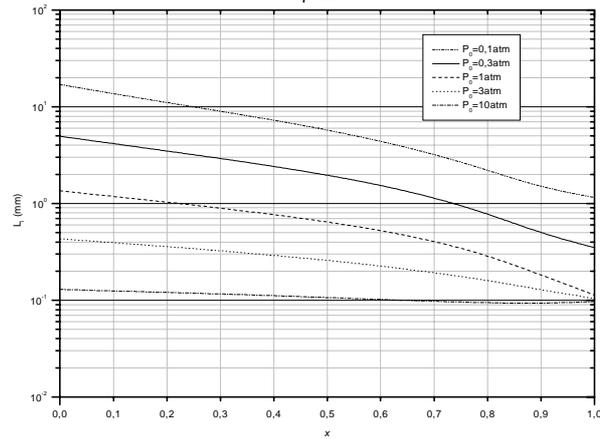
 $\beta=2$ 

Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)

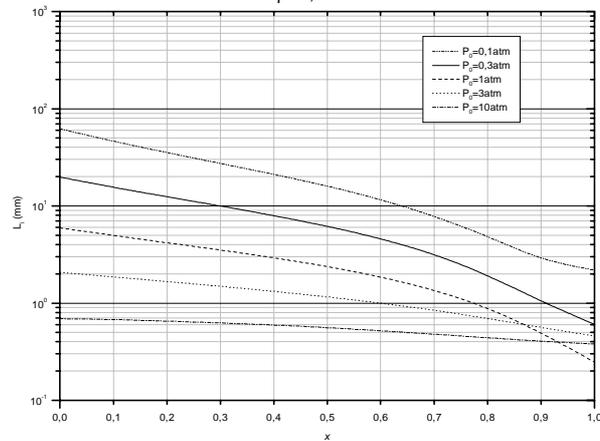
 $\beta=3,76$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

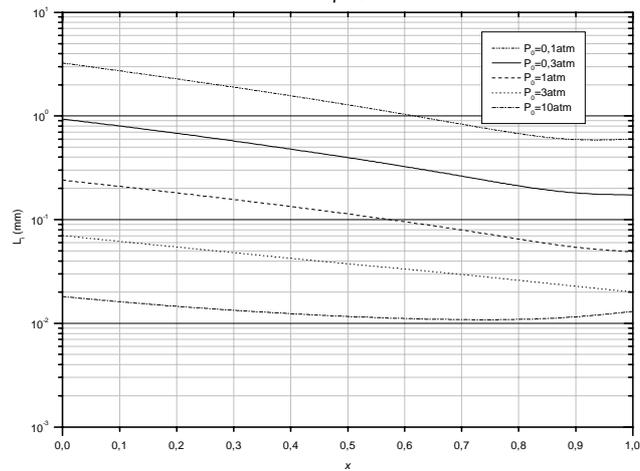
 $\beta=0$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

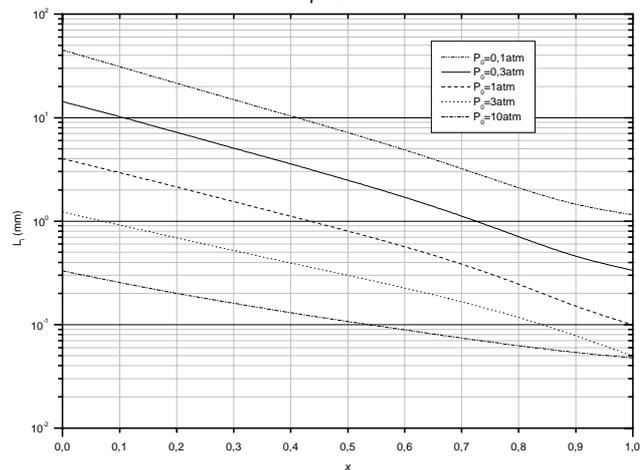
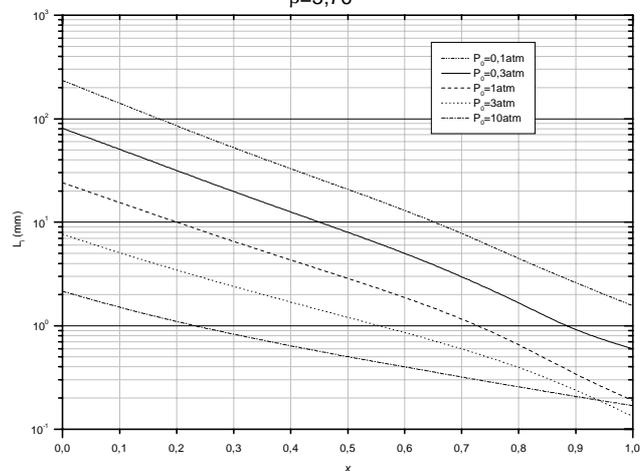
 $\beta=2$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

 $\beta=3,76$ 

Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

$\beta=0$

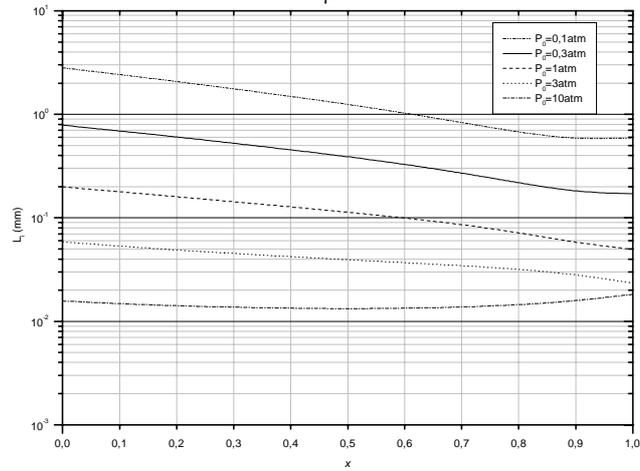


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

$\beta=2$

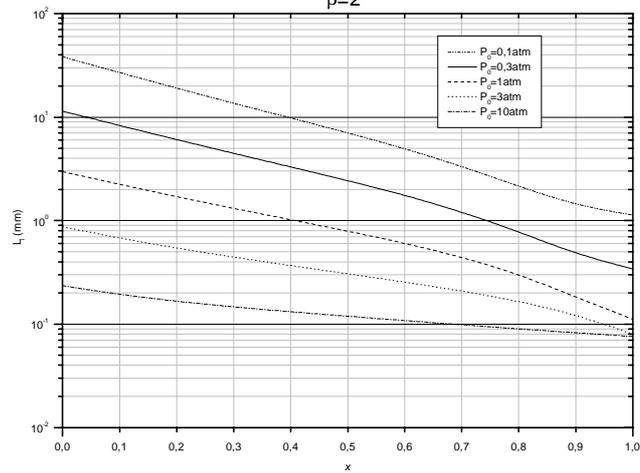
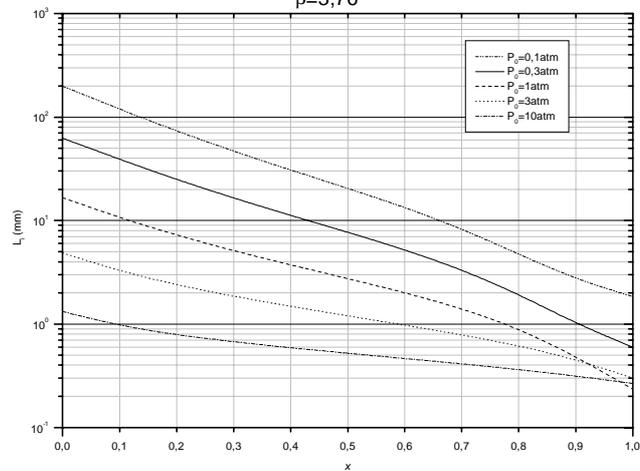


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

$\beta=3,76$



Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

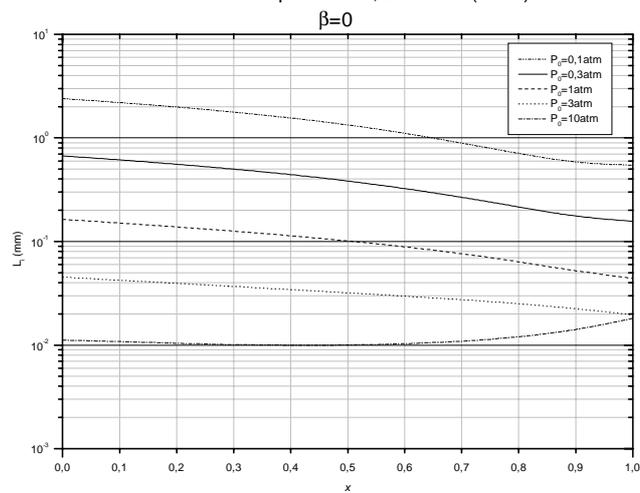


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

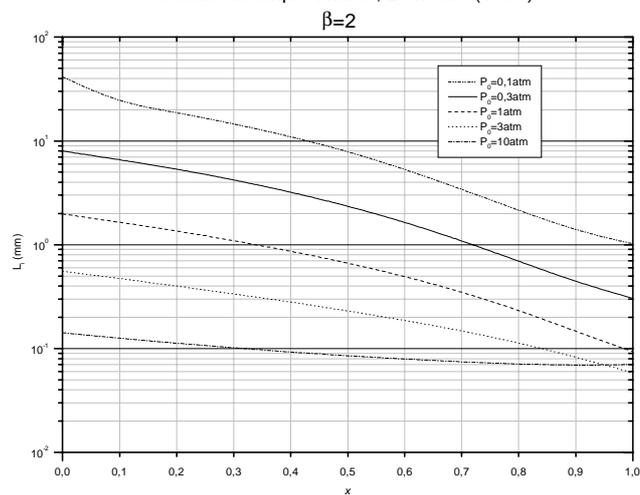
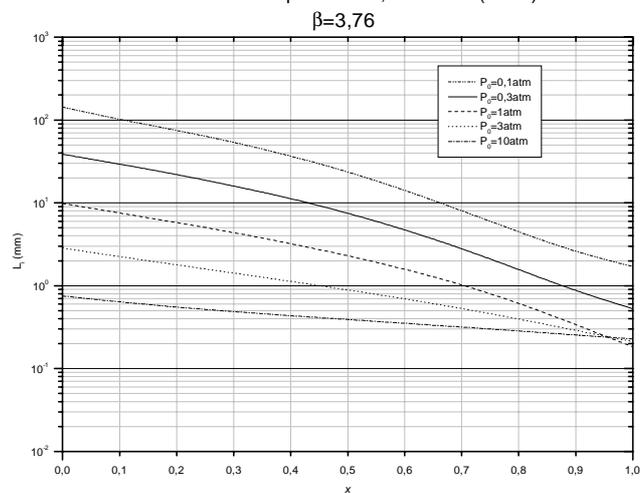


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)



Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

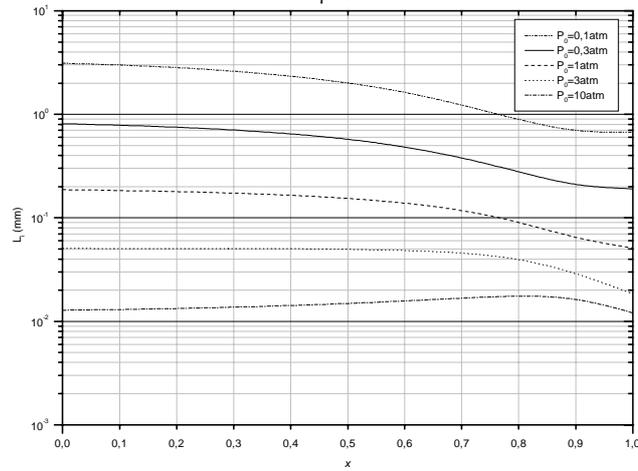
 $\beta=0$ 

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

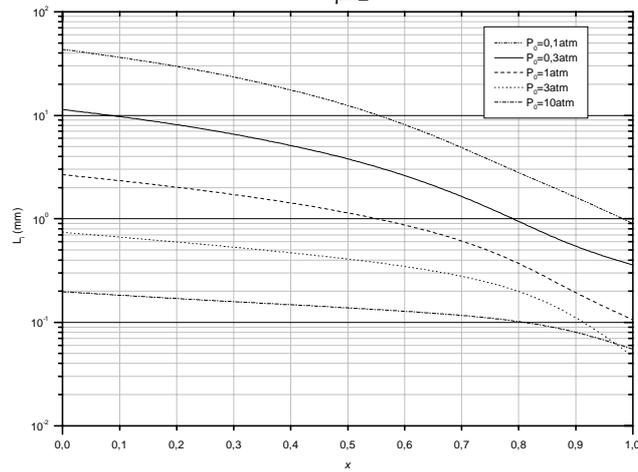
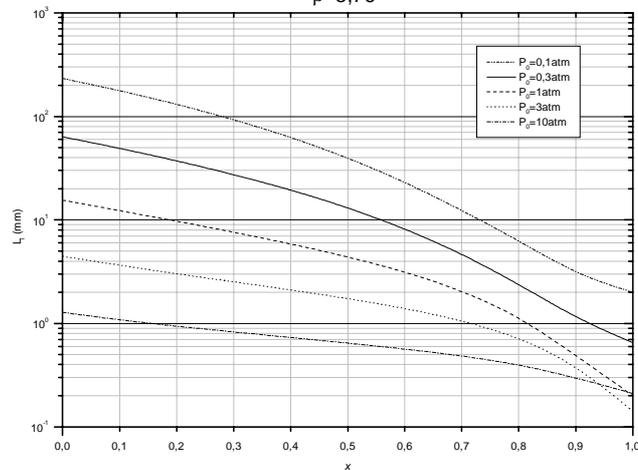
 $\beta=2$ 

Schéma cinétique : Westbrook (1982)

 $\beta=3,76$ 

Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

D-2-2 L_i en fonction de la dilution β

Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=300\text{K}$

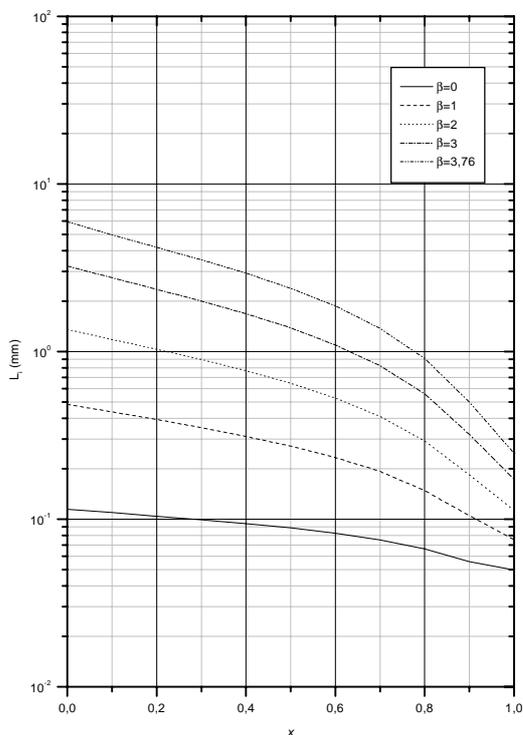


Schéma cinétique : Baulch et al. (1994)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=600\text{K}$

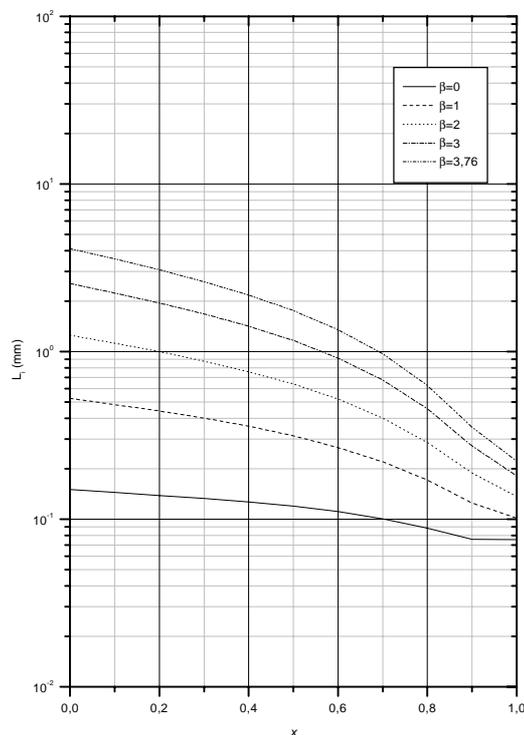


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=300\text{K}$

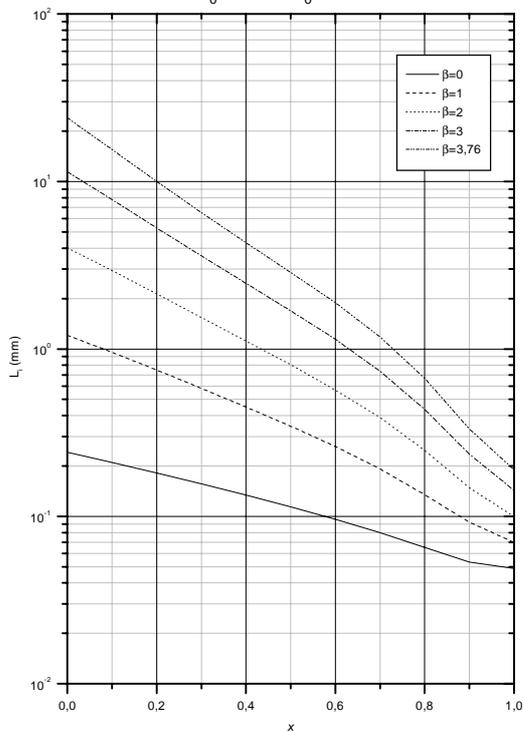
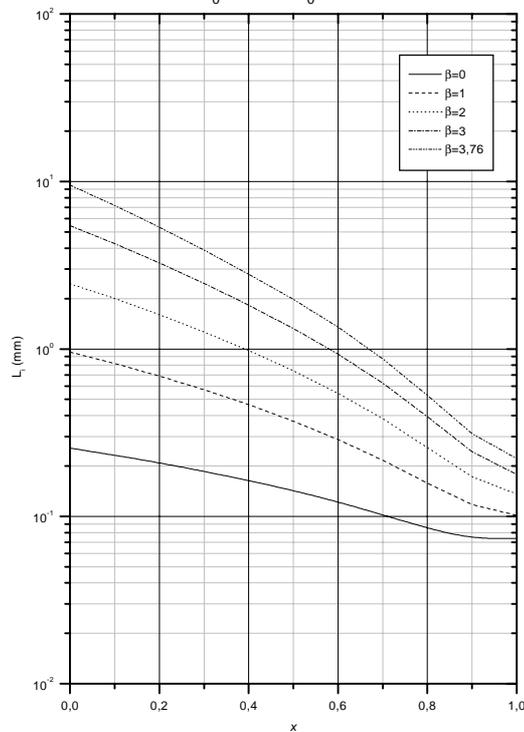


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)
 $P_0=1\text{atm}$ $T_0=600\text{K}$



Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $P_0=1\text{atm } T_0=300\text{K}$

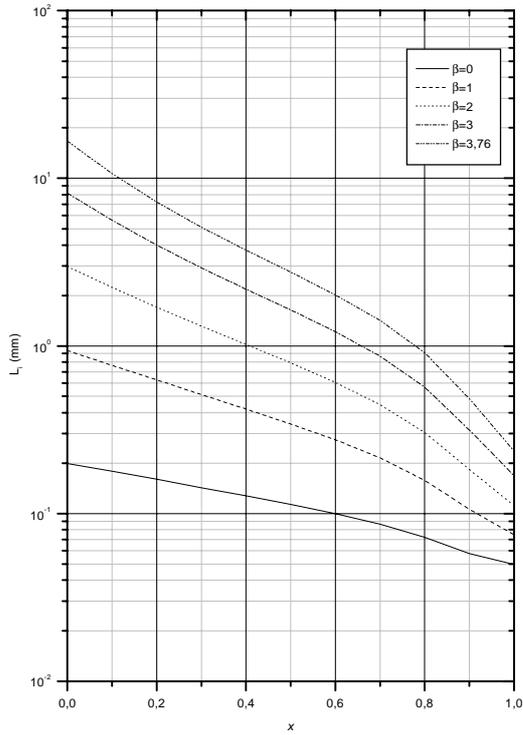


Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)
 $P_0=1\text{atm } T_0=600\text{K}$

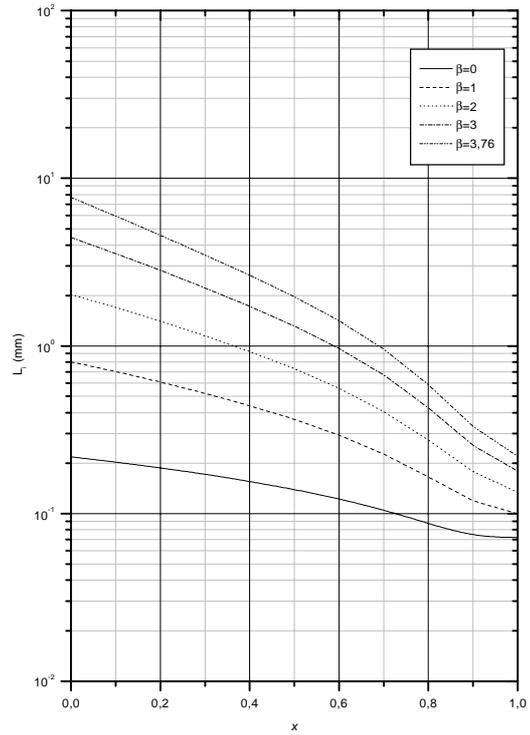


Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $P_0=1\text{atm } T_0=300\text{K}$

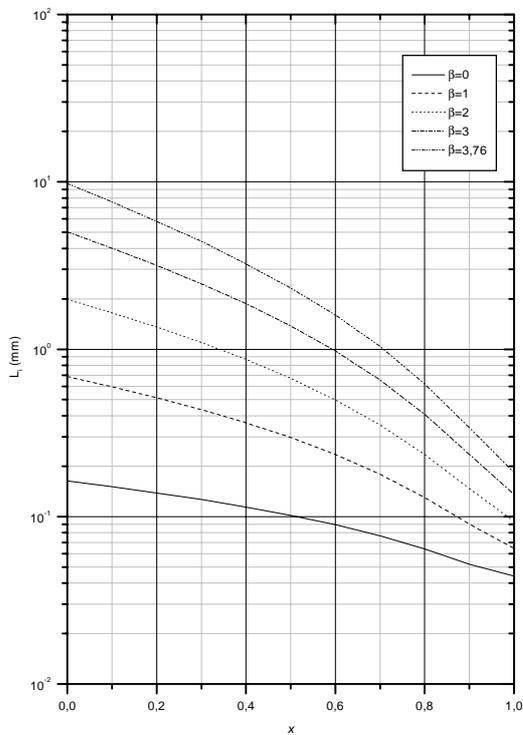
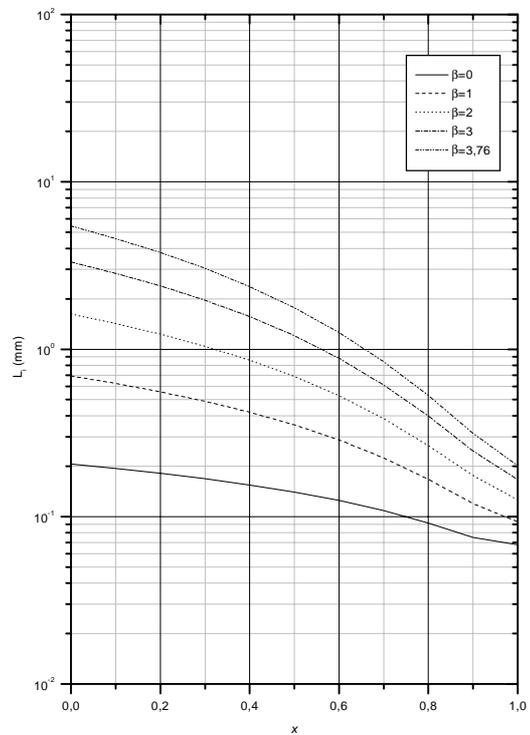
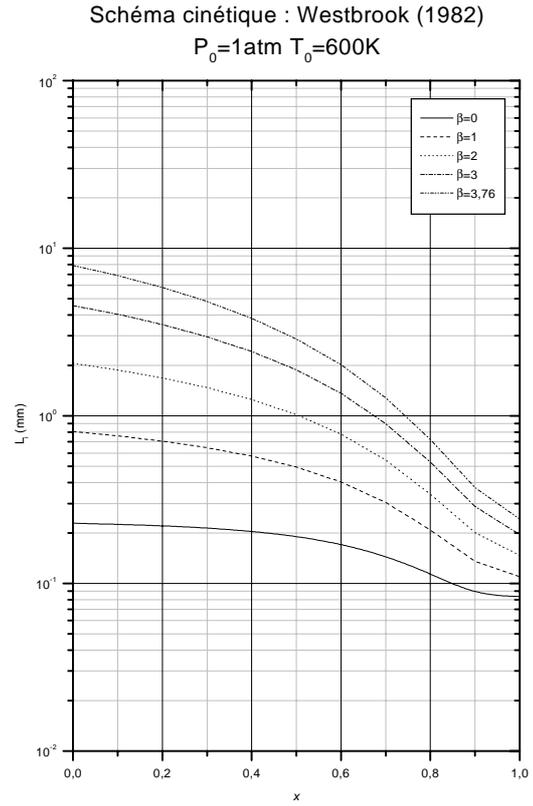
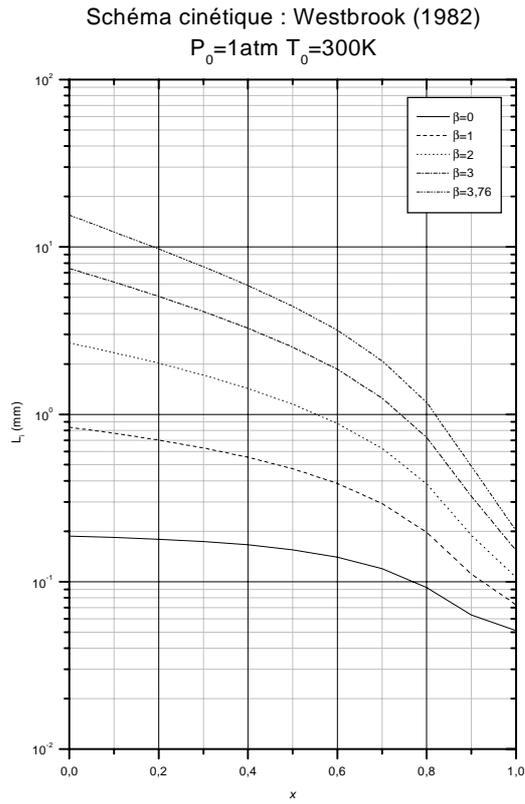


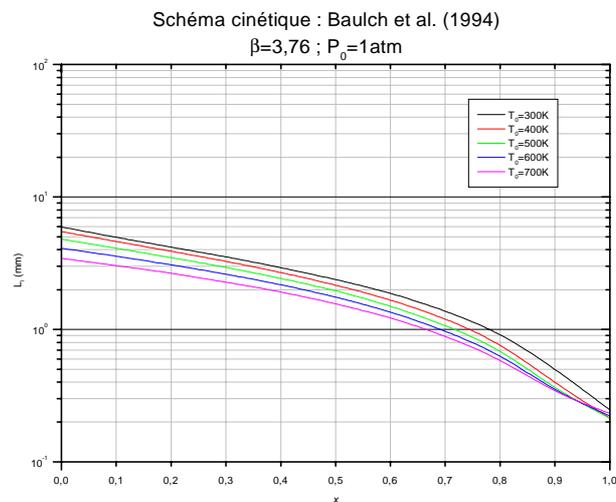
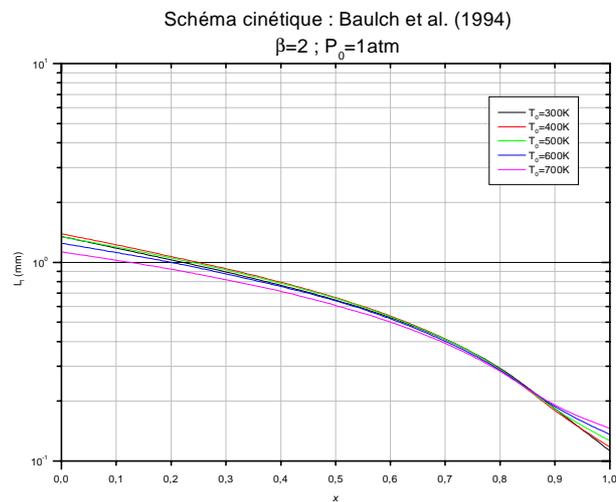
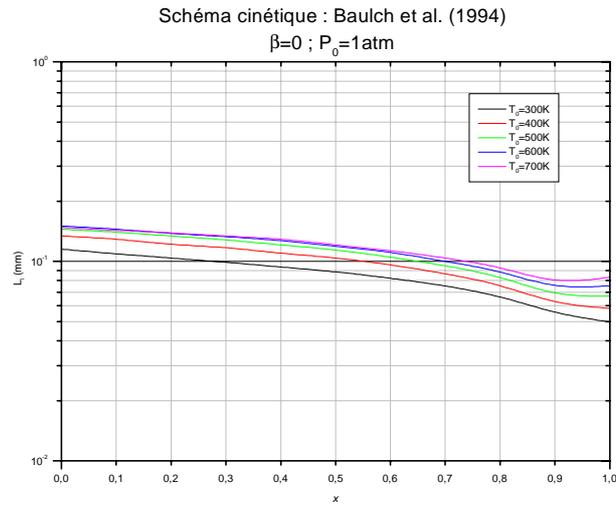
Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)
 $P_0=1\text{atm } T_0=600\text{K}$



Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$



Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

D-1-3 L_i en fonction de la température initiale T_0 

Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

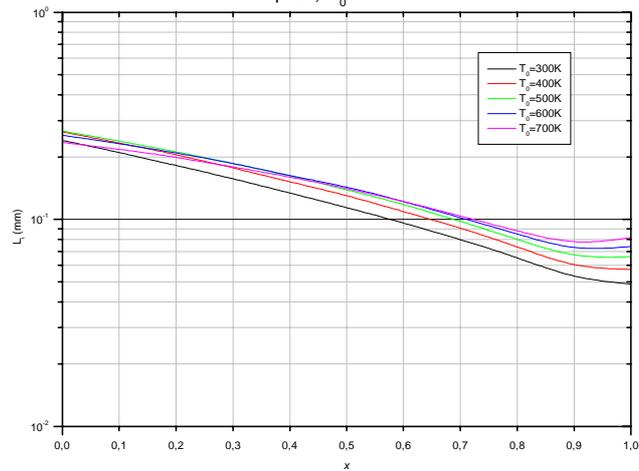
 $\beta=0$; $P_0=1\text{ atm}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

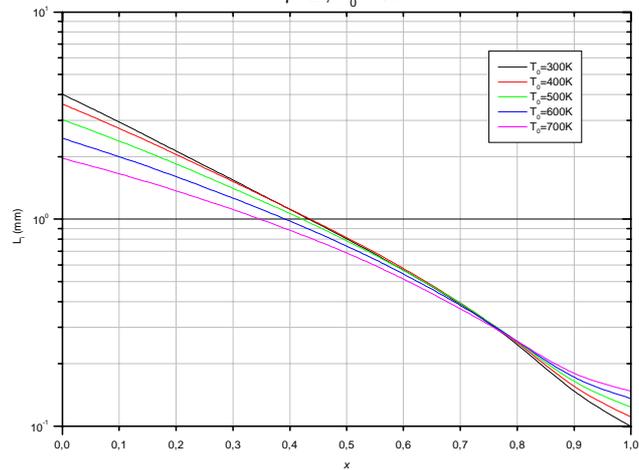
 $\beta=2$; $P_0=1\text{ atm}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1995)

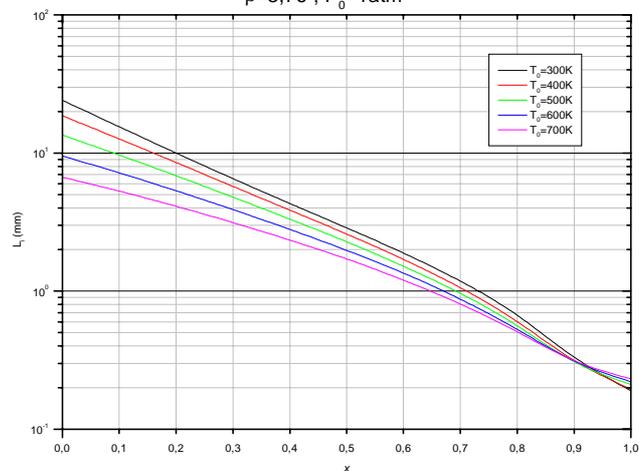
 $\beta=3,76$; $P_0=1\text{ atm}$ Longueur d'induction des mélanges $x\text{H}_2 + (1-x)\text{CH}_4 + (2-1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

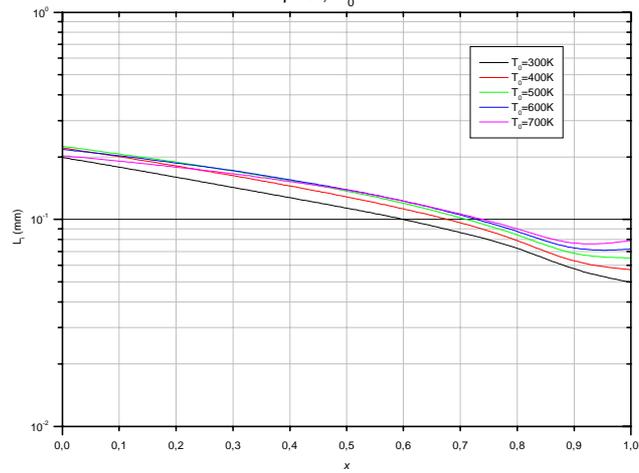
 $\beta=0$; $P_0=1\text{ atm}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

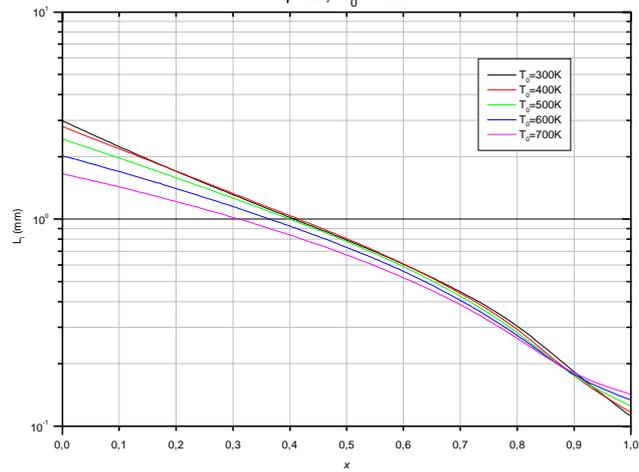
 $\beta=2$; $P_0=1\text{ atm}$ 

Schéma cinétique : Frenklach et al. (1999)

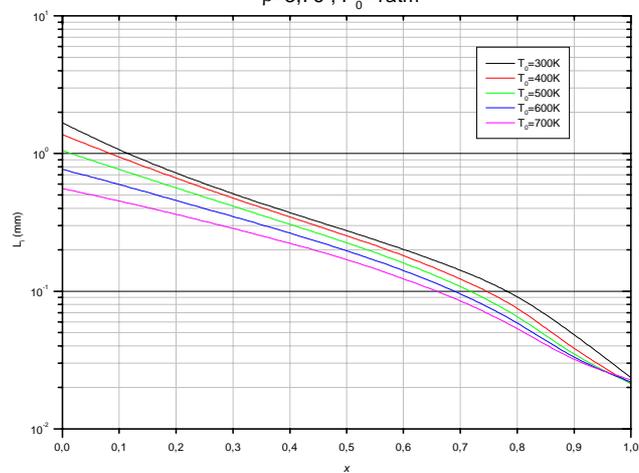
 $\beta=3,76$; $P_0=1\text{ atm}$ Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

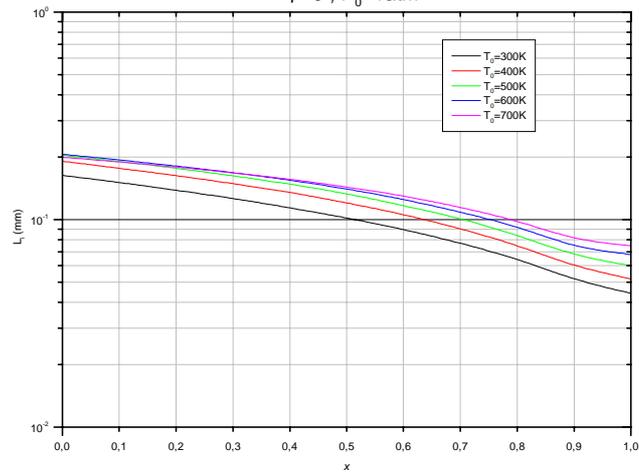
 $\beta=0$; $P_0=1\text{atm}$ 

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

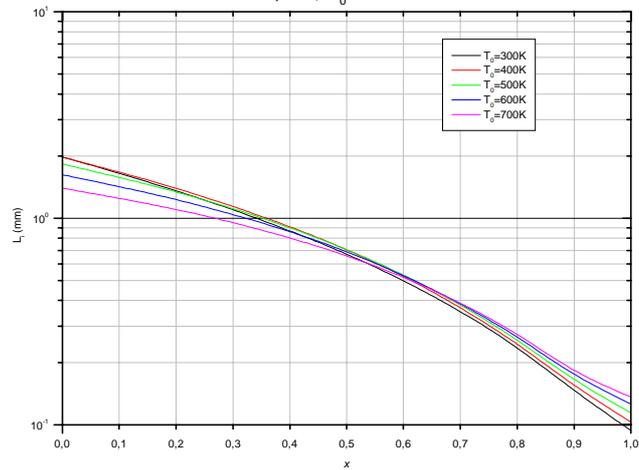
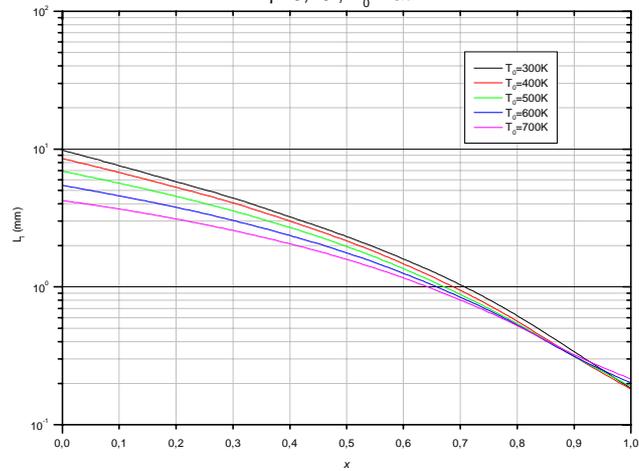
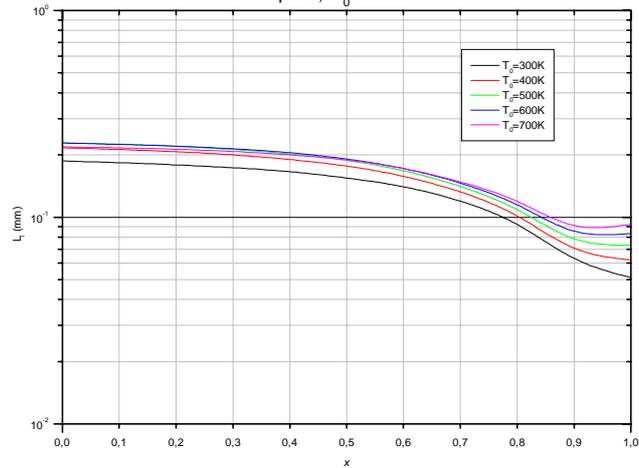
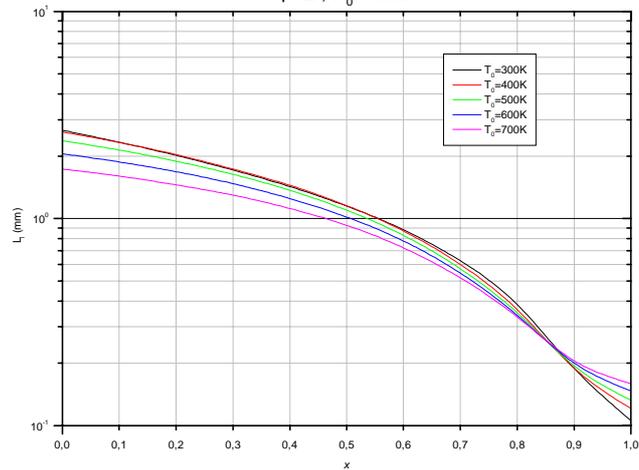
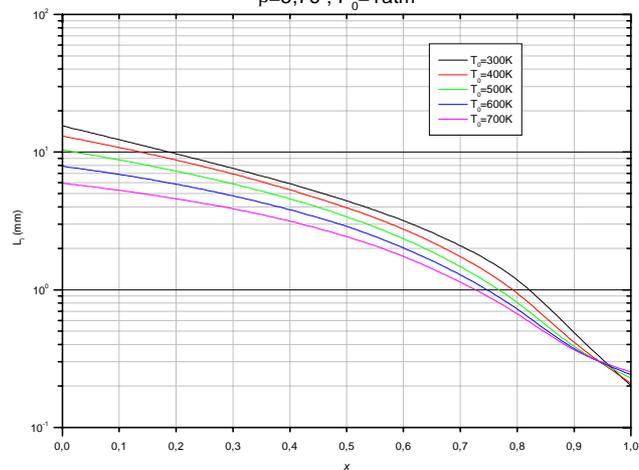
 $\beta=2$; $P_0=1\text{atm}$ 

Schéma cinétique : Miller, Bowman (1989)

 $\beta=3,76$; $P_0=1\text{atm}$ 

Longueur d'induction des mélanges $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $\beta=0$; $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $\beta=2$; $P_0=1\text{atm}$ Schéma cinétique : Westbrook (1982)
 $\beta=3,76$; $P_0=1\text{atm}$ 

Longueur d'induction des mélanges $xH_2 + (1-x)CH_4 + (2-1,5x)(O_2 + \beta N_2)$

Annexe E

Annexe E

Loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de longueur d'induction L_i

Nous avons représenté les longueurs d'induction L_i des mélanges calculées à l'aide des différents schémas de cinétique chimique par une loi globale de la forme suivante :

$$L_i = A(x) \frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} [O_2]^{-\alpha(x)} \exp\left(\frac{Ea(x)/R}{T_{ZND}}\right)$$

avec $[O_2] = X_{O_2} \frac{P_{ZND}}{R T_{ZND}}$, où X_{O_2} est la fraction molaire de O_2 dans le mélange initial,

$\frac{\rho_0}{\rho_{ZND}} D_{CJ} = u_{ZND}$, ρ_{ZND} , P_{ZND} et T_{ZND} sont la vitesse particulière, la densité, la pression et la température immédiatement derrière le pic ZND.

Dans cette loi, nous avons ajusté les paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour chaque valeur de x .

Les valeurs de ces trois paramètres sont respectivement regroupés dans les tableaux E-1, pour les mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6 + (1-x)\text{CH}_4 + (2+1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$, et E-2, pour les mélanges $x\text{H}_2 + (1-x)\text{CH}_4 + (2-1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$2,61.10^{-12}$	0,885	16300
0,1	$2,05.10^{-12}$	0,897	16500
0,2	$2,61.10^{-12}$	0,886	15900
0,3	$3,10.10^{-12}$	0,874	15400
0,4	$3,51.10^{-12}$	0,860	15000
0,5	$3,81.10^{-12}$	0,846	14600
0,6	$4,16.10^{-12}$	0,831	14100
0,7	$4,69.10^{-12}$	0,818	13400
0,8	$5,38.10^{-12}$	0,815	12400
0,9	$6,82.10^{-12}$	0,844	10600
1	$3,82.10^{-12}$	0,937	9590

Tableau E-1 (a) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Baulch et al. pour $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$1,52.10^{-13}$	0,790	23800
0,1	$3,36.10^{-13}$	0,800	21800
0,2	$7,00.10^{-13}$	0,810	19900
0,3	$1,30.10^{-12}$	0,818	18200
0,4	$2,10.10^{-12}$	0,823	16700
0,5	$2,95.10^{-12}$	0,825	15500
0,6	$3,82.10^{-12}$	0,825	14300
0,7	$4,76.10^{-12}$	0,828	13100
0,8	$6,00.10^{-12}$	0,845	11600
0,9	$6,45.10^{-12}$	0,889	10000
1	$4,17.10^{-12}$	0,955	9140

Tableau E-1 (b) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995) (GRI-Mech 2.11) pour $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$1,70 \cdot 10^{-13}$	0,829	22900
0,1	$4,20 \cdot 10^{-13}$	0,837	20700
0,2	$8,96 \cdot 10^{-13}$	0,840	18900
0,3	$1,60 \cdot 10^{-12}$	0,837	17400
0,4	$2,41 \cdot 10^{-12}$	0,829	16300
0,5	$3,19 \cdot 10^{-12}$	0,816	15400
0,6	$3,83 \cdot 10^{-12}$	0,799	14700
0,7	$4,52 \cdot 10^{-12}$	0,782	13800
0,8	$5,59 \cdot 10^{-12}$	0,778	12700
0,9	$6,27 \cdot 10^{-12}$	0,820	11000
1	$4,83 \cdot 10^{-12}$	0,920	9310

Tableau E-1 (c) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1999) (GRI-Mech 3.0) pour $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$5,05 \cdot 10^{-13}$	0,868	20200
0,1	$7,17 \cdot 10^{-13}$	0,877	19200
0,2	$9,78 \cdot 10^{-13}$	0,891	18100
0,3	$1,38 \cdot 10^{-12}$	0,898	17000
0,4	$1,87 \cdot 10^{-12}$	0,895	16000
0,5	$2,74 \cdot 10^{-12}$	0,895	14800
0,6	$4,19 \cdot 10^{-12}$	0,891	13500
0,7	$6,49 \cdot 10^{-12}$	0,884	12000
0,8	$8,76 \cdot 10^{-12}$	0,881	10600
0,9	$8,39 \cdot 10^{-12}$	0,892	9560
1	$4,97 \cdot 10^{-12}$	0,944	8820

Tableau E-1 (d) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Miller et Bowman pour $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$1,94 \cdot 10^{-13}$	0,904	22200
0,1	$2,97 \cdot 10^{-13}$	0,906	21100
0,2	$4,66 \cdot 10^{-13}$	0,903	20000
0,3	$7,39 \cdot 10^{-13}$	0,897	18900
0,4	$1,19 \cdot 10^{-12}$	0,884	17800
0,5	$1,97 \cdot 10^{-12}$	0,864	16600
0,6	$3,32 \cdot 10^{-12}$	0,835	15300
0,7	$5,57 \cdot 10^{-12}$	0,803	14000
0,8	$8,38 \cdot 10^{-12}$	0,789	12400
0,9	$8,84 \cdot 10^{-12}$	0,845	10400
1	$5,06 \cdot 10^{-12}$	0,963	8920

Tableau E-1 (e) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Westbrook pour $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$1,45 \cdot 10^{-13}$	0,813	23600
0,1	$2,78 \cdot 10^{-13}$	0,713	22200
0,2	$5,34 \cdot 10^{-13}$	0,692	20600
0,3	$7,57 \cdot 10^{-13}$	0,679	19800
0,4	$8,99 \cdot 10^{-13}$	0,669	19300
0,5	$9,68 \cdot 10^{-13}$	0,660	19100
0,6	$9,75 \cdot 10^{-13}$	0,651	19100
0,7	$9,53 \cdot 10^{-13}$	0,644	19100
0,8	$9,13 \cdot 10^{-13}$	0,636	19100
0,9	$8,66 \cdot 10^{-13}$	0,629	19200
1	$8,08 \cdot 10^{-13}$	0,622	19400

Tableau E-2 (a) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1995) (GRI-Mech 2.11) pour $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$2,12 \cdot 10^{-13}$	0,855	22200
0,1	$7,11 \cdot 10^{-13}$	0,722	20100
0,2	$1,22 \cdot 10^{-12}$	0,684	19000
0,3	$1,40 \cdot 10^{-12}$	0,659	18800
0,4	$1,42 \cdot 10^{-12}$	0,640	18800
0,5	$1,34 \cdot 10^{-12}$	0,624	18900
0,6	$1,25 \cdot 10^{-12}$	0,611	19100
0,7	$1,15 \cdot 10^{-12}$	0,599	19300
0,8	$1,05 \cdot 10^{-12}$	0,589	19500
0,9	$9,66 \cdot 10^{-13}$	0,579	19700
1	$8,93 \cdot 10^{-13}$	0,571	19900

Tableau E-2 (b) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Frenklach et al. (1999) (GRI-Mech 3.0) pour $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$7,52 \cdot 10^{-13}$	0,893	19100
0,1	$6,33 \cdot 10^{-13}$	0,804	19300
0,2	$1,36 \cdot 10^{-12}$	0,771	17800
0,3	$1,29 \cdot 10^{-12}$	0,733	17800
0,4	$1,60 \cdot 10^{-12}$	0,703	17400
0,5	$2,90 \cdot 10^{-12}$	0,609	16700
0,6	$4,10 \cdot 10^{-12}$	0,589	16100
0,7	$3,18 \cdot 10^{-12}$	0,586	16400
0,8	$3,95 \cdot 10^{-12}$	0,540	16200
0,9	$7,39 \cdot 10^{-12}$	0,577	14600
1	$1,88 \cdot 10^{-12}$	0,523	17500

Tableau E-1 (c) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Miller et Bowman pour $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$.

x	$A(x)$	$\alpha(x)$	$Ea(x)$
0	$2,09 \cdot 10^{-13}$	0,913	21900
0,1	$3,41 \cdot 10^{-13}$	0,805	21200
0,2	$5,66 \cdot 10^{-13}$	0,778	20300
0,3	$7,98 \cdot 10^{-13}$	0,755	19700
0,4	$1,01 \cdot 10^{-12}$	0,734	19300
0,5	$1,20 \cdot 10^{-12}$	0,714	19100
0,6	$1,34 \cdot 10^{-12}$	0,694	19000
0,7	$1,44 \cdot 10^{-12}$	0,674	19000
0,8	$1,48 \cdot 10^{-12}$	0,656	19100
0,9	$1,48 \cdot 10^{-12}$	0,639	19300
1	$1,43 \cdot 10^{-12}$	0,626	19500

Tableau E-1 (d) : Valeur des paramètres $A(x)$, $\alpha(x)$ et $Ea(x)$ pour la loi de cinétique chimique globale extraite des calculs de L_i réalisés à l'aide du schéma de cinétique chimique de Westbrook pour $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$.

Annexe F

Annexe F**Modèles de cinétiques globales**

Pour pouvoir déterminer le délai d'induction chimique, une des techniques les plus employées est de déterminer une expression globale prenant en considération l'ensemble des paramètres du mélange gazeux étudié. La formule du délai d'auto-inflammation est alors donnée suivant une loi du type Arrhénius de la forme :

$$\tau = A [C_n H_m]^\alpha [O_2]^\beta [I]^\gamma \exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right).$$

Ci-dessous est présenté l'ensemble des modèles et leurs conditions d'expérimentation que nous avons référencés et utilisés pour six hydrocarbures légers en présence d'oxygène:

Références	A (mol/cm ³)	Ea/R	α	β	γ	P _{ZND} (bar)	T _{ZND} (K)	dilution (%)	ϕ
Lifshitz et al. (1972)	3,62 10 ⁻¹⁴	23380	0,33	-1,03	0	3-10	1500- 2150	87-97	0,5-2
Tsuboi et Wagner (1974)	2,5 10 ⁻¹⁵	26702	0,32	-1,02	0	3-300	1200- 2100	78-99	0,2-2
Vaslier (1993)	2,73 10 ⁻¹⁵	27250	0,36	-1,04	0	3,65-18,2	1520- 2000	89-97	0,5-2
Hidaka et al. (1978)	4,54 10 ⁻¹⁰	17900	0,37	-0,64	0	0,48-0,75	1800- 2500	96-97	1-3
White (1970)	7,94 10 ⁻¹⁴	25668	0	-1,0	0	-	1100- 2200	Ar-He-N ₂	<<1
Strehlow (1969)	6,61 10 ⁻¹⁴	28153	0	-0,5	-0,5	0,05-0,54	1100- 2200	50	-
Soloukhin (1965)	-	16591	0	-1,0	0	-	800-2500	80-97	1
Seery et Bowman (1970)	7,65 10 ⁻¹⁸	25860	0,4	-1,6	0	1,52-4,05	1350- 1900	0,2-5	0,5-5

Tableau F-1 : Loi d'induction pour les mélanges à base de méthane.

Références	A (mol/cm ³)	Ea/R	α	β	γ	P _{ZND} (bar)	T (K)	dilution (%)	ϕ
Burcat et al. (1972)	2,35 10 ⁻¹⁴	17190	0,46	-1,26	0	2-8	1235- 1660	90,5-97,3	0,5-2
Vaslier (1993)	2,46 10 ⁻¹⁵	27770	0,64	-1,05	0	2,9-1,42	1270- 1520	94-98,6	0,5-2
Hidaka et al. (1981)	1,15 10 ⁻¹⁰	15080	1,0	-1,0	0	0,27-0,54	1300- 2000	94,5-95,5	0,78-2-

Tableau F-2 : Loi d'induction pour les mélanges à base d'éthane.

Annexe G

Annexe G

Exemples d'enregistrement de la structure tridimensionnelle de la détonation autonome et stationnaire

La structure cellulaire a été systématiquement enregistrée par la technique des traces sur noir de carbone pour tous les mélanges étudiés. Des exemples d'enregistrement de traces sont montrés sur les photos suivantes. Ils nous ont permis de mesurer la largeur caractéristique moyenne λ de la cellule de détonation en fonction des paramètres x , P_0 , T_0 et β .

G-1 Mélanges $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

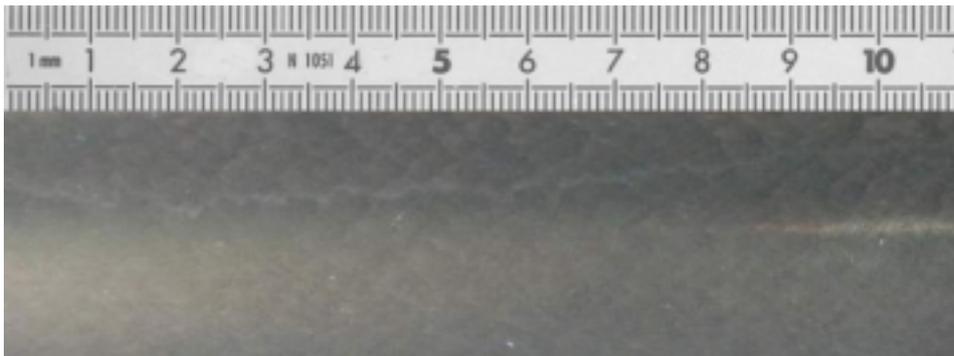


Figure G-1 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=1\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=0$

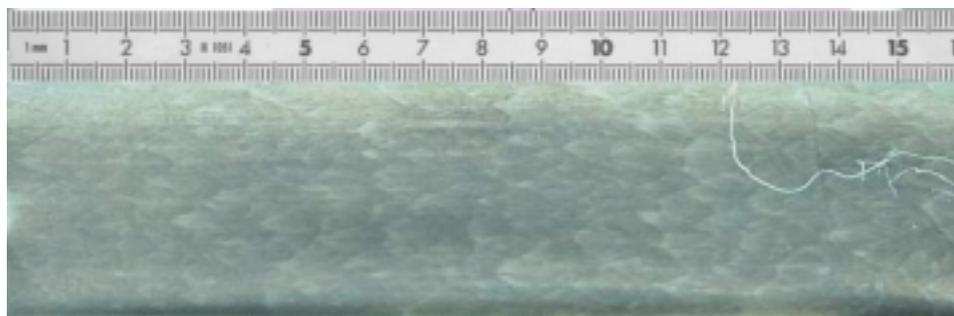


Figure G-2 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=0,5\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=0$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

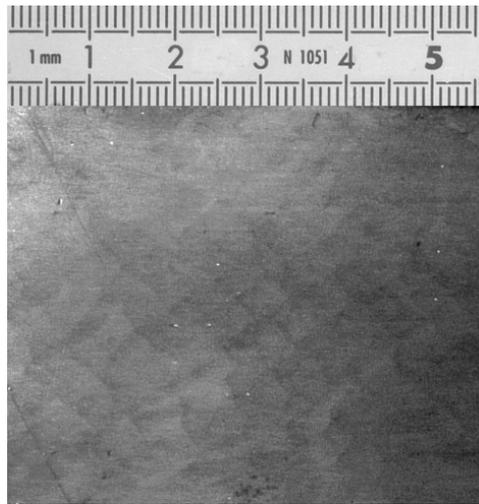


Figure G-3 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=1\text{bar}$, $T_0=600\text{K}$ et $\beta=0$



Figure G-4 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=1\text{bar}$, $T_0=2930\text{K}$ et $\beta=1$

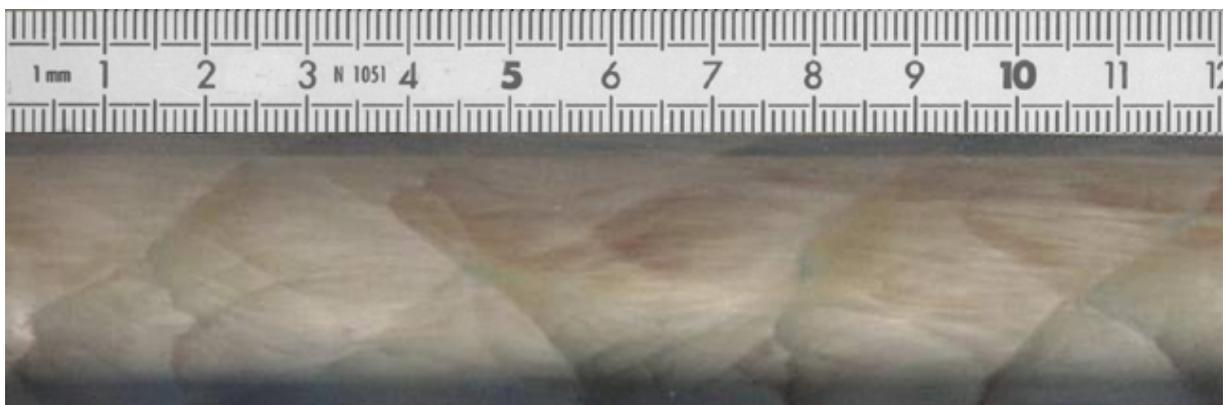


Figure G-5 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=0,5\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=1$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

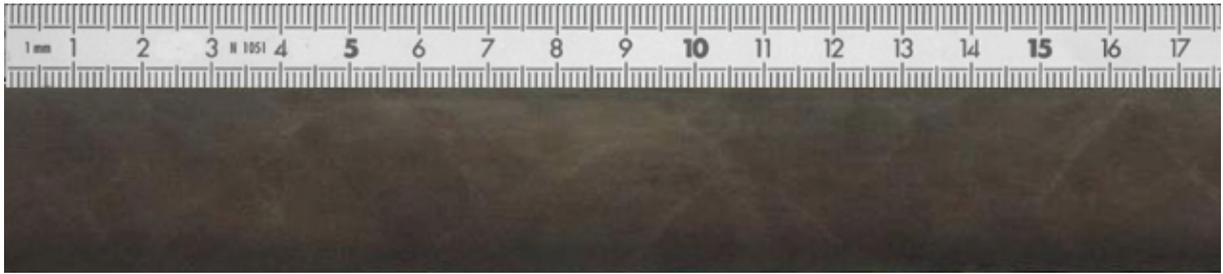


Figure G-6 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=1\text{bar}$, $T_0=600\text{K}$ et $\beta=1$



Figure G-7 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=0,5\text{bar}$, $T_0=600\text{K}$ et $\beta=1$

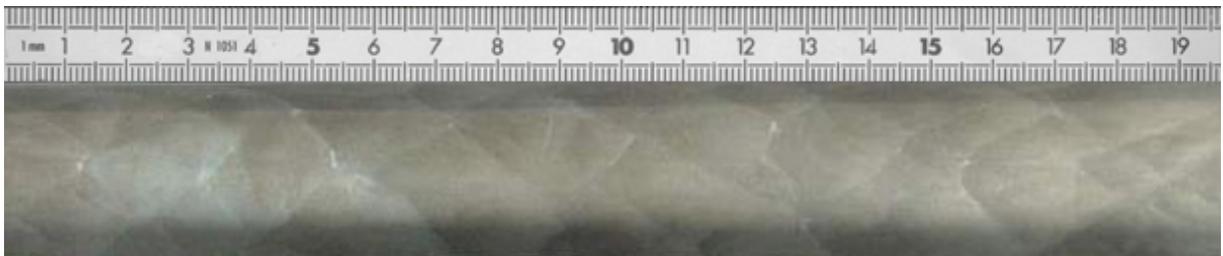


Figure G-8 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=2\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=2$



Figure G-9 : $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $P_0=2\text{bar}$, $T_0=600\text{K}$ et $\beta=2$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $\text{CH}_4+2(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

G-2 Mélanges $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$

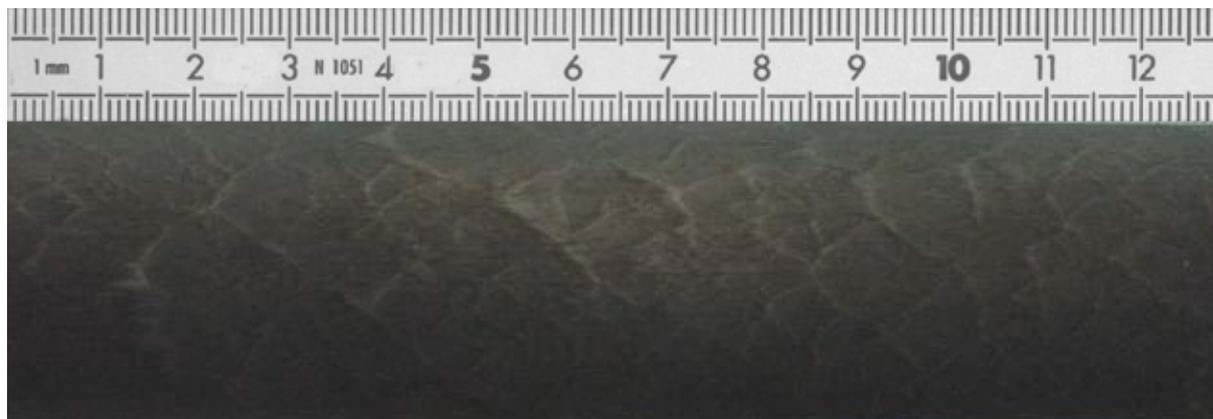


Figure G-10 : $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,1\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=0$

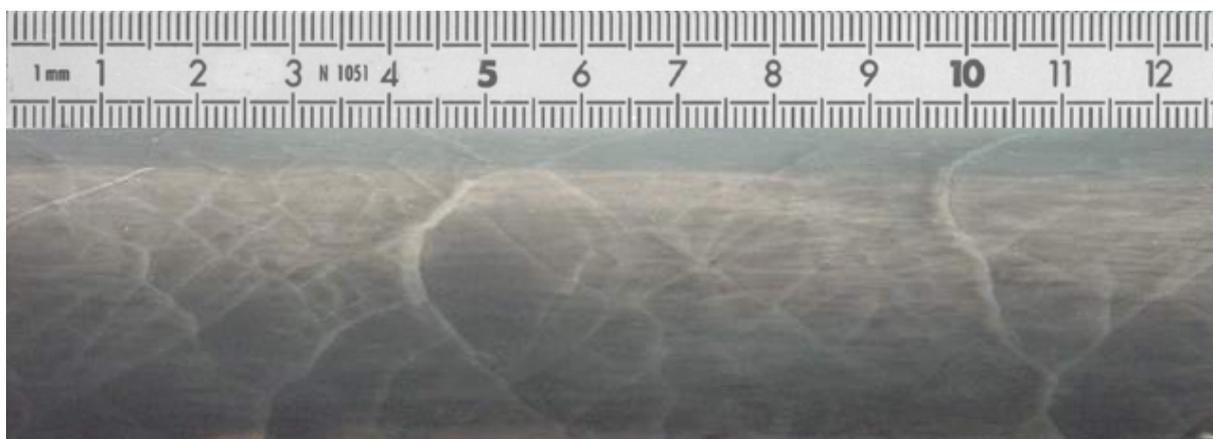


Figure G-11 : $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,2\text{bar}$, $T_0=500\text{K}$ et $\beta=0$

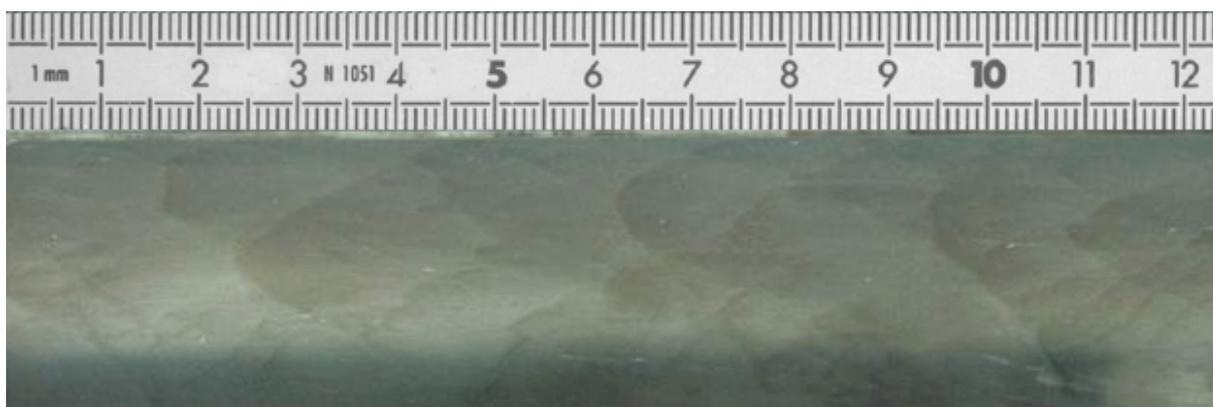


Figure G-12 : $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,5\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=2$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$

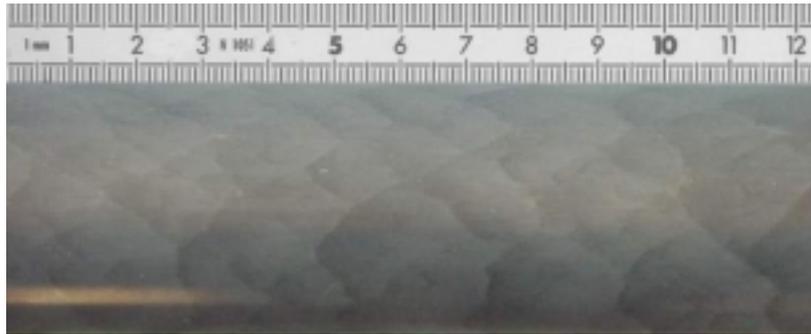


Figure G-13 : $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,86\text{bar}$, $T_0=500\text{K}$ et $\beta=2$



Figure G-14 : $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=1,5\text{ bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=3,76$



Figure G-15 : $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=2\text{ bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=3,76$



Figure G-16 : $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=1,5\text{ bar}$, $T_0=500\text{K}$ et $\beta=3,76$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $C_2H_6+3,5(O_2+\beta N_2)$

G-3 Mélanges $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$



Figure G-17 : $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,78$ bar, $T_0=293K$ et $\beta=0$

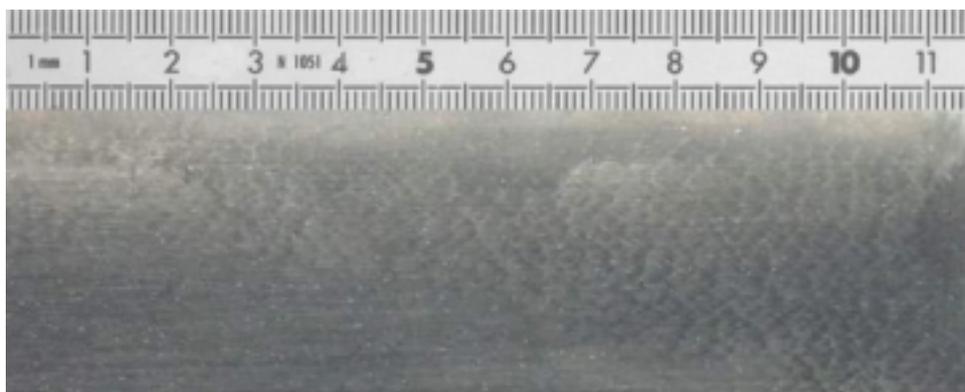


Figure G-18 : $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,78$ bar, $T_0=473K$ et $\beta=0$

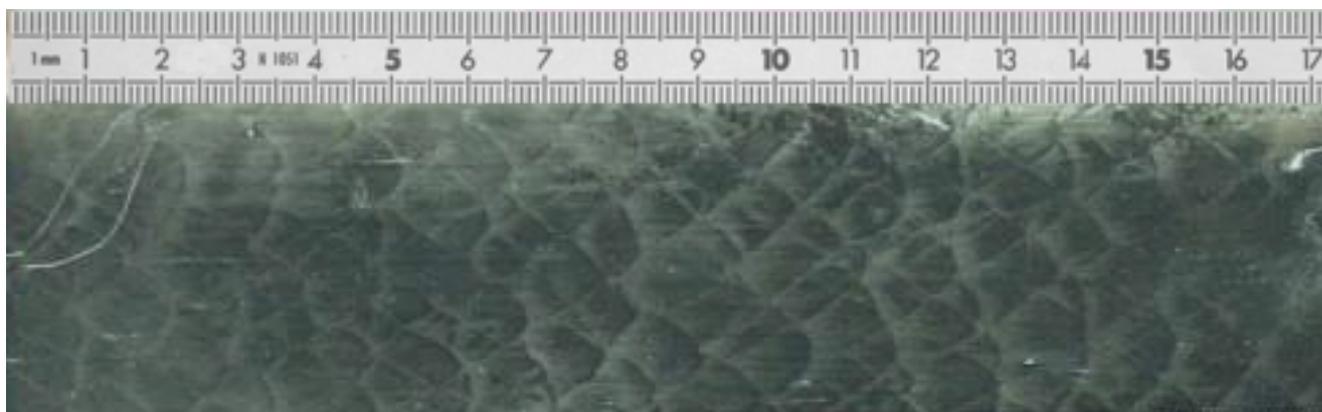


Figure G-19 : $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,2$ bar, $T_0=473K$ et $\beta=0$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

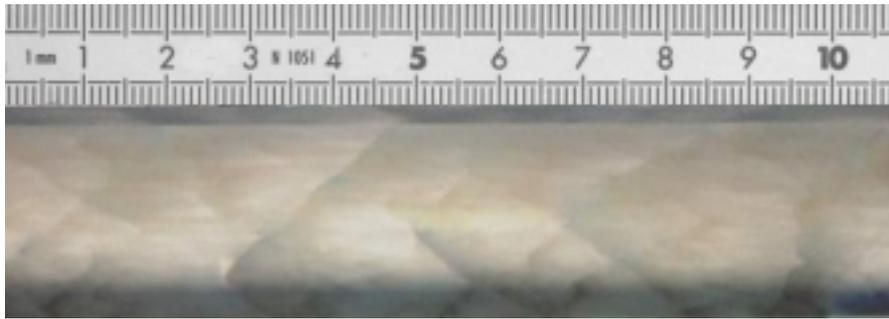


Figure G-20 : $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=0,6\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=3,76$



Figure G-21 : $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=1\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=3,76$



Figure G-22 : $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$, $P_0=1,5\text{bar}$, $T_0=473\text{K}$ et $\beta=3,76$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $H_2+0,5(O_2+\beta N_2)$

G-4 Mélanges $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

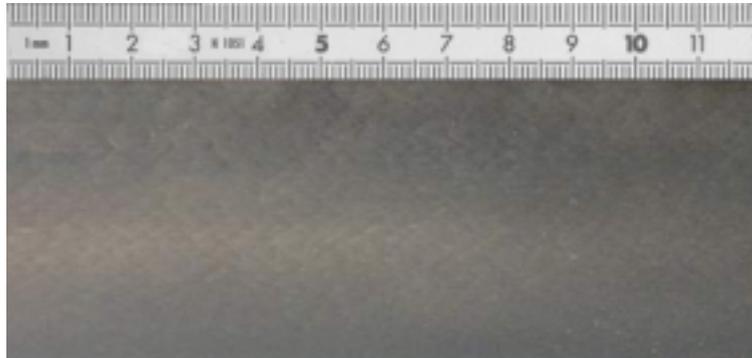


Figure G-23 : $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,5$, $P_0=0,5\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=0$

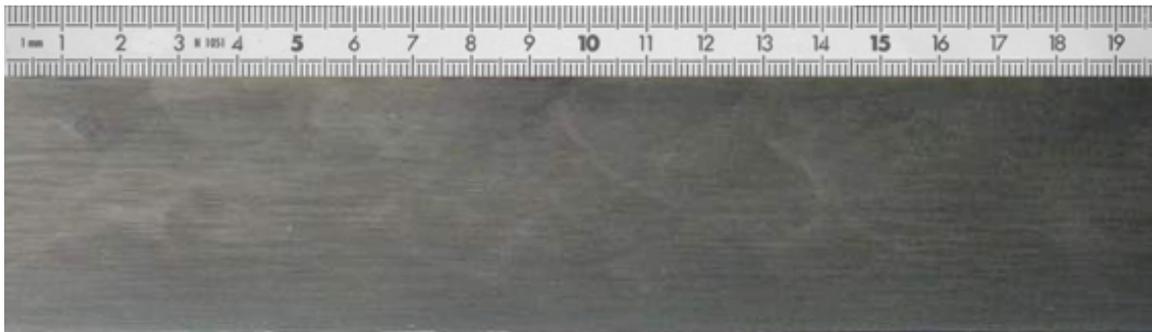


Figure G-24 : $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,5$, $P_0=0,1\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=0$

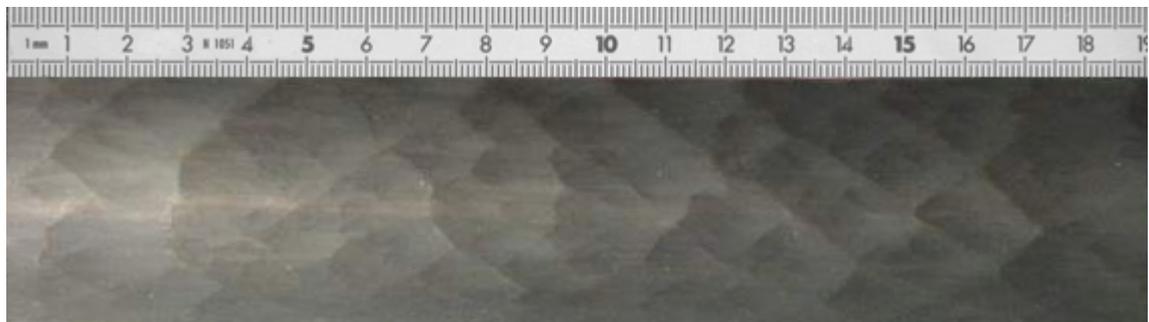


Figure G-25 : $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,2$, $P_0=2\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=2$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

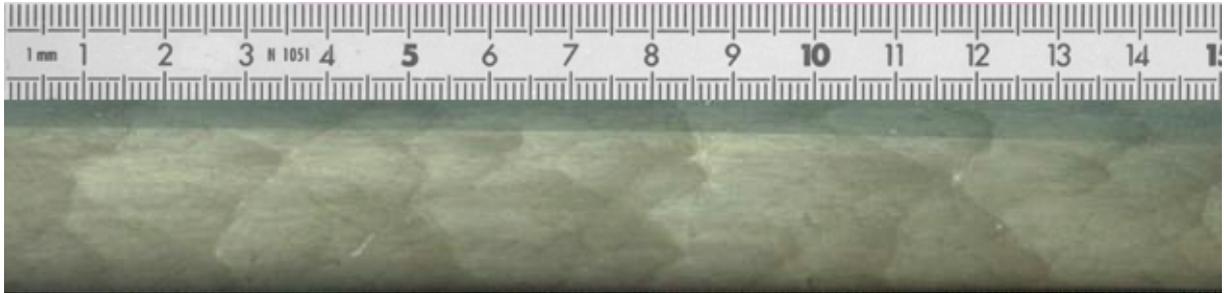


Figure G-26 : $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,2$, $P_0=2\text{bar}$, $T_0=500\text{K}$ et $\beta=2$

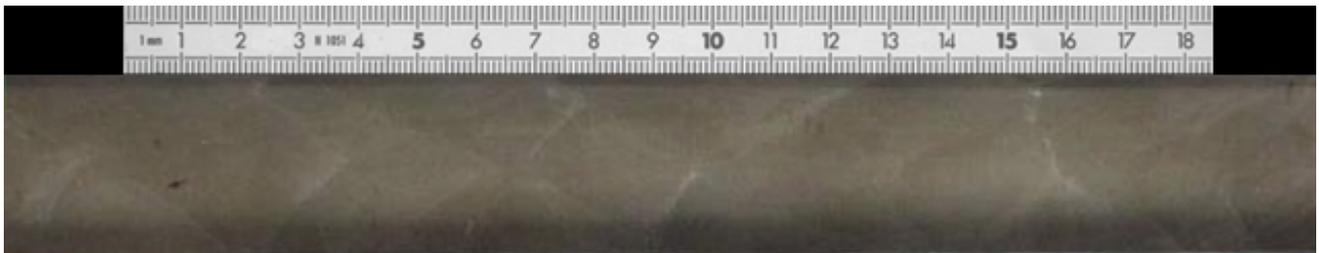


Figure G-27 : $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,6$, $P_0=2\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=3,76$



Figure G-28 : $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,6$, $P_0=2\text{bar}$, $T_0=500\text{K}$ et $\beta=3,76$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4+(2+1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

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

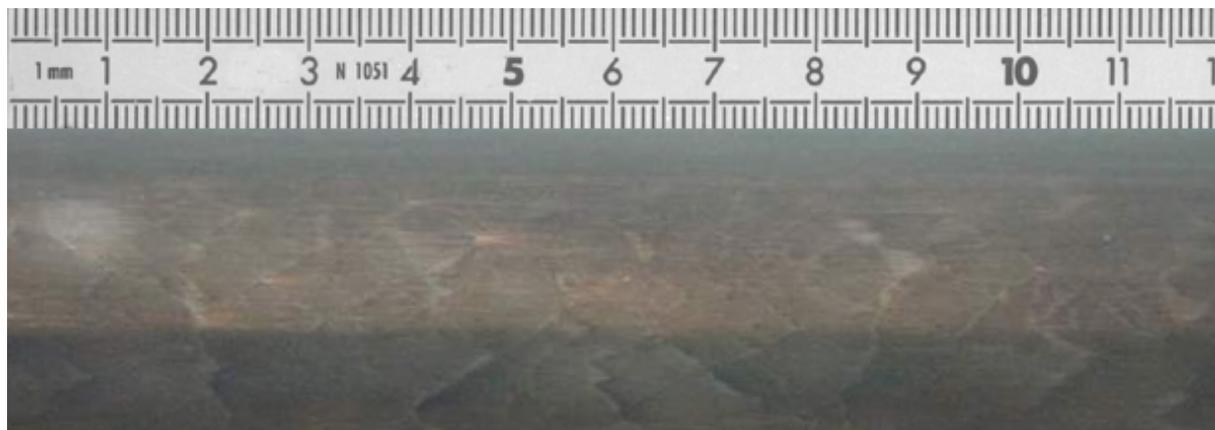


Figure G-29 : $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,25$; $P_0=0,3\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=0$



Figure G-30 : $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,25$; $P_0=0,4\text{bar}$, $T_0=473\text{K}$ et $\beta=0$

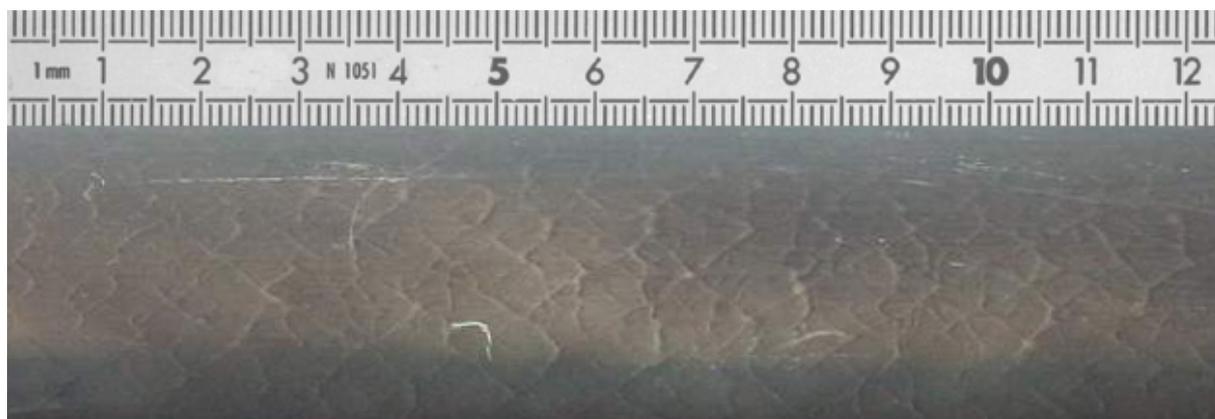


Figure G-31 : $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,75$; $P_0=0,3\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=0$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

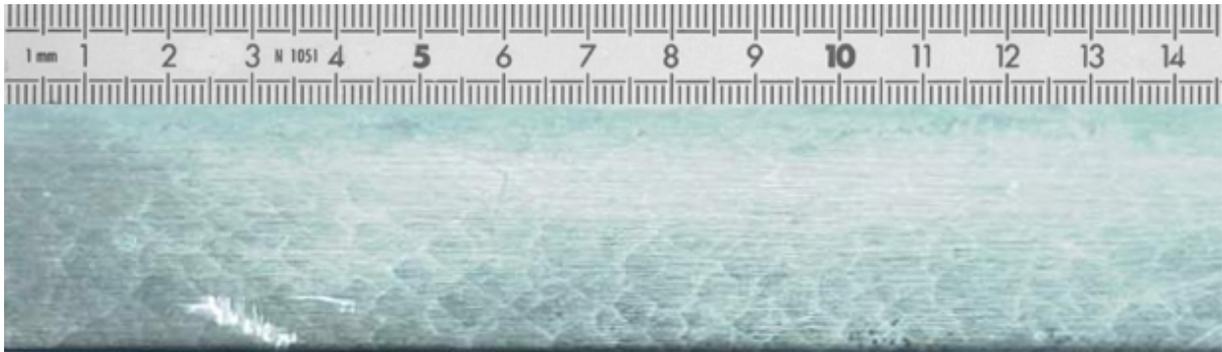


Figure G-32 : $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,75$; $P_0=0,4\text{bar}$, $T_0=473\text{K}$ et $\beta=0$



Figure G-33 : $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,5$; $P_0=1\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=2$

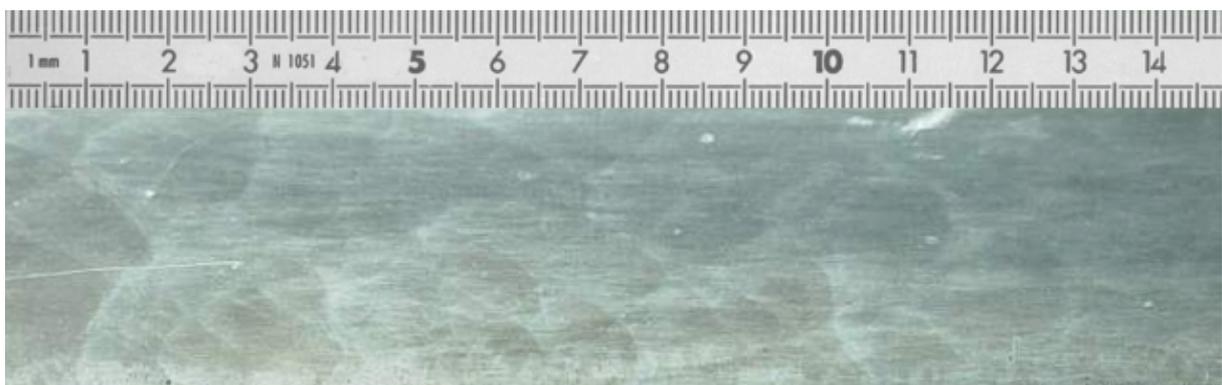


Figure G-34 : $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$, $x=0,6$; $P_0=1\text{bar}$, $T_0=473\text{K}$ et $\beta=2$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4+(2-1,5x)(\text{O}_2+\beta\text{N}_2)$

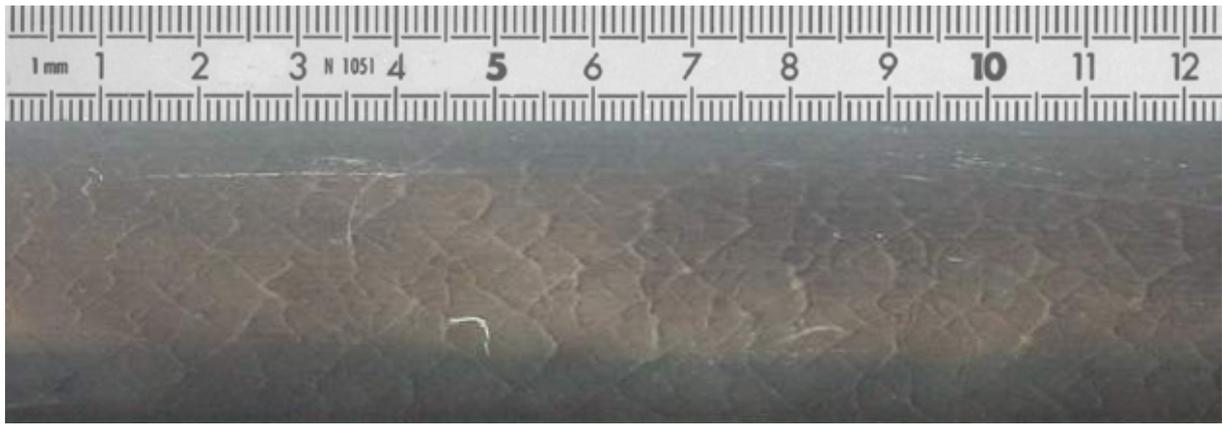


Figure G-35 : $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$, $x=0,75$; $P_0=1,1\text{bar}$, $T_0=293\text{K}$ et $\beta=2$

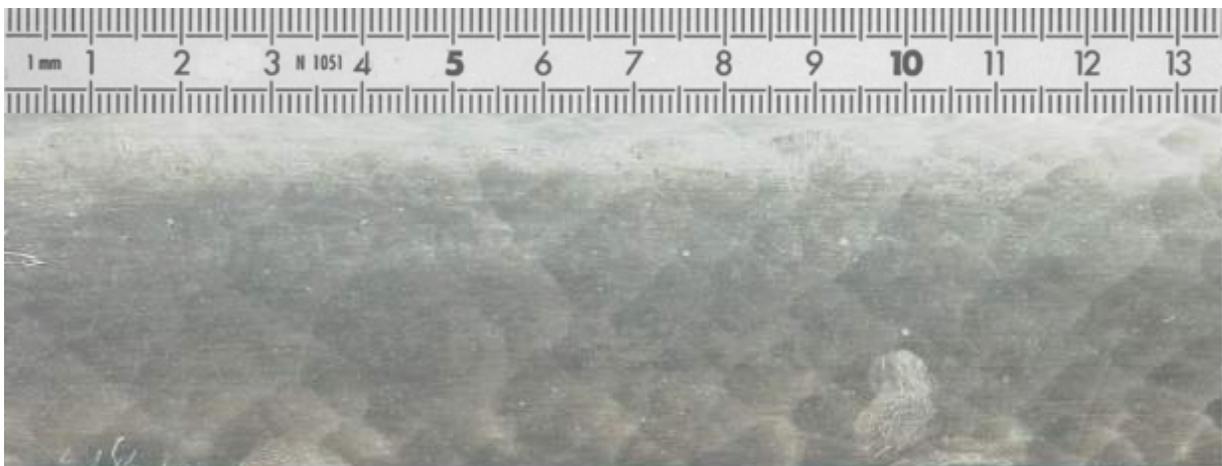


Figure G-36 : $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$, $x=0,8$; $P_0=1\text{bar}$, $T_0=473\text{K}$ et $\beta=2$

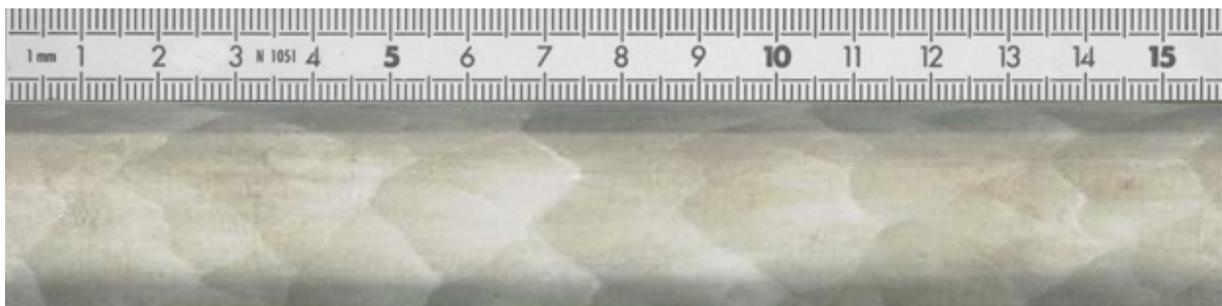


Figure G-37 : $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$, $x=0,75$; $P_0=0,7\text{bar}$, $T_0=473\text{K}$ et $\beta=2$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

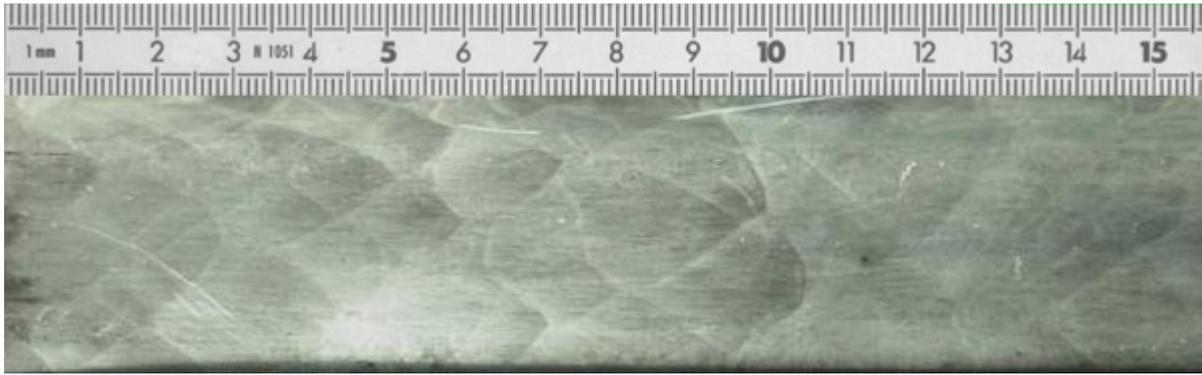


Figure G-38 : $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$, $x=0,75$; $P_0=0,78\text{bar}$, $T_0=473\text{K}$ et $\beta=3,76$

Traces sur noir de carbone représentatives du mélange $xH_2+(1-x)CH_4+(2-1,5x)(O_2+\beta N_2)$

Résumé :

Ce travail traite de la détonation de mélanges réactifs gazeux à deux combustibles de détonabilité très différente $x\text{H}_2+(1-x)\text{CH}_4$ et $x\text{C}_2\text{H}_6+(1-x)\text{CH}_4$ stœchiométriques dans l'oxygène et dilués avec de l'azote dans des proportions variant de l'oxygène pur à l'air. Les paramètres de l'étude sont la proportion relative x des combustibles, la dilution en azote $\beta=\text{O}_2/\text{N}_2$ et les conditions initiales de température T_0 et de pression P_0 . Cette étude s'inscrit dans le cadre général de l'amélioration des conditions de sécurité des procédés chimiques.

Nous avons traité le problème par la comparaison de la mesure de la taille caractéristique de la structure tridimensionnelle cellulaire de la détonation autonome et stationnaire avec la longueur d'induction chimique calculée dans les hypothèses du modèle ZND au moyen de plusieurs schémas détaillés de cinétique chimique.

Les résultats obtenus pour les mélanges à un combustible montrent que la détonabilité du méthane diminue en fonction de la température initiale quelle que soit β , et que celle de l'éthane et de l'hydrogène diminue à $\beta=0$ mais augmente à $\beta=3,76$ (air) (l'inversion de comportement en fonction de la température initiale se produit pour $\beta=2$ pour l'éthane, et pour $\beta=1$ pour l'hydrogène).

Les résultats obtenus pour les mélanges à deux combustibles montrent que leur détonabilité est à chaque fois influencée par le combustible le plus lourd, c'est à dire que la détonabilité des mélanges H_2/CH_4 est plutôt gouvernée par CH_4 alors que celle des mélanges $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ est plutôt gouvernée par C_2H_6 .

Avec l'oxygène pur ($\beta=0$), l'augmentation de la température initiale désensibilise ces mélanges. Au delà d'une certaine valeur de β , on observe une inversion de détonabilité en fonction de x .

Titre :

Etude 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.

Mots clés :

Mélanges à deux combustibles
Détonabilité
Cellule de détonation
Longueur d'induction chimique
Schéma détaillé de cinétique chimique
Cinétique chimique globale des mélanges à deux combustibles

Directeurs de thèse :

Daniel Desbordes
Henri-Noël Presles