

Available online at www.sciencedirect.com



C. R. Mecanique 331 (2003) 365-372



Structure cellulaire de la détonation des mélanges H2-NO2/N2O4

Franckie Joubert, Daniel Desbordes, Henri-Noël Presles*

Laboratoire de combustion et de détonique, UPR 9028 CNRS, ENSMA, BP 40109, 86961 Futuroscope, France

Reçu le 30 novembre 2002 ; accepté après révision le 19 février 2003

Présenté par Sébastien Candel

Résumé

Des calculs de la zone de réaction de la détonation de mélanges réactifs gazeux constitués de l'oxydant NO₂/N₂O₄ et d'un combustible (H₂, CH₄ ou C₂H₆) sur le domaine de richesse Φ compris entre 0,5 et 2 montrent que, pour $\Phi \ge 1$, l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques distinctes et successives, de temps d'induction chimique caractéristiques différents. La première étape exothermique est due essentiellement à la réaction NO₂ + H \rightarrow NO + OH, NO devenant l'oxydant principal de la deuxième étape exothermique.

L'étude expérimentale sur le même domaine de richesse $(0,5 \le \Phi \le 2)$ montre que, pour $\Phi \ge 1$, l'onde de détonation de ces mélanges est constituée d'un double réseau de structures cellulaires. Un résultat similaire avait été obtenu lors de l'étude de la détonation du Nitrométhane gazeux (CH₃NO₂), le groupement NO₂ étant ici inclus dans la molécule. En conséquence, l'oxydant NO₂, qu'il soit libre dans le mélange réactif ou partie intégrante d'une molécule (monergol), est responsable par sa cinétique chimique spécifique sur un domaine de richesse déterminé, d'une libération de l'énergie chimique en deux étapes et d'une double structure dans l'onde de détonation. Ces résultats renforcent l'idée que la structure cellulaire de la détonation trouve son origine dans les forts taux de libération retardée de l'énergie chimique dans la zone de réaction. *Pour citer cet article : F. Joubert et al., C. R. Mecanique 331 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Cellular structure of the detonation of gaseous mixtures H₂–NO₂/N₂O₄. Calculations of the detonation reaction zone of gaseous reactive mixtures of NO₂/N₂O₄ as oxidizer and H₂, CH₄ or C₂H₆ as fuel, in the range of equivalence ratio Φ between 0.5 and 2, show that, for $\Phi \ge 1$, the chemical energy is released in two distinct and successive exothermic steps with different chemical induction times. The first exothermic stage is mainly due to the reaction NO₂ + H \rightarrow NO + OH, NO being the main oxidizer of the second one.

The experimental study conducted on the same range of equivalence ratio $(0.5 \le \Phi \le 2)$ shows that, for $\Phi \ge 1$, the detonation wave of these mixtures contains a double set of cellular structures. A similar result had already been obtained with the detonation of gaseous Nitromethane, the NO₂ group being here included in the molecule. Consequently, the oxidizer NO₂ being either initially separated from the fuel or included inside the molecule of a monopropellant (Nitromethane) is responsible, because of its specific chemical kinetics, of a chemical energy release in two main steps and of the existence of a double cellular structure in the detonation wave for the same range of equivalence ratio. These results reinforce the assumption that the cellular structure of the detonation finds its origin in the strong rates of chemical energy release inside the reaction zone. *To cite this article: F. Joubert et al., C. R. Mecanique 331 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail: presles@lcd.ensma.fr (H.-N. Presles).

^{1631-0721/03/\$ -} see front matter © 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Combustion ; Détonation ; NO2 ; Structure cellulaire ; Cinétique chimique ; Longueur d'induction

Keywords: Combustion; Detonation; NO2; Cellular structure; Chemical kinetics; Induction length

Abridged English version

In a previous experimental study, we have shown that the detonation in gaseous nitromethane (NM) and NM/O₂ mixtures, in the range of equivalence ratio Φ between 1.3 and 1.75 (pure NM), presents a specific cellular structure in comparison with that of the detonation of classical gaseous explosives (C_nH_m or H₂/O₂ or Air). This detonation structure is composed of two sets of cells, i.e., a sub-structure is contained in the main one and particularly visible in its second part [1].

Calculations of the detonation reaction zone in NM and NM/O₂ mixtures $(1.75 \ge \Phi \ge 0.1)$ in the frame of the ZND model along the Rayleigh–Michelson line using a detailed chemical scheme (365 elementary chemical reactions involving 67 chemical species) showed that when $1.75 \ge \Phi \ge 1.3$ the chemical energy is released in two successive exothermic reaction steps, characterized by two very different induction times [2]. During the first step $(10^{-8} \text{ s}) \text{ NO}_2$ is converted in NO. During the second exothermic reaction (order of 10^{-6} s), which leads to the CJ state, NO acts as the main oxidizer. When $\Phi \le 1.3$ only, the first induction time can be defined. The comparison between calculated induction lengths and measured cell sizes shows that the two levels of cellular structure exist when the chemical energy is released in two steps of very different characteristic times.

In the present study, we extend these previous results to the detonation of gaseous mixtures where the oxidizer NO₂ and the fuel (H₂, C_nH_m) are not chemically linked. In this paper, we present experimental and numerical results about the detonation of H₂–NO₂/N₂O₄ mixtures. The experimental study performed on the range of equivalence ratio $2 \ge \Phi \ge 0.5$ shows that for $\Phi \ge 1$ the detonation wave in this mixture contains a double set of cellular structures.

Calculations conducted on the same range of equivalence ratio show that for $\Phi \ge 1$ the chemical energy is released in two distinct and successive exothermic steps with different chemical induction times. As with NM and NM/O₂ mixtures, the first exothermic stage is mainly due to the reaction NO₂ + H \rightarrow NO + OH, NO being the main oxidizer of the second stage. Similar results have also been obtained with the fuels CH₄ and C₂H₆.

Consequently, either linked to the fuel, as in the molecule of a monopropellant (NM), or independent of the fuel (H_2, CH_4, C_2H_6) , the oxidizer NO₂ is responsible (on a particular range of equivalence ratio) of two successive exothermic reaction steps which lead to a double cellular structure in the detonation.

All these results reinforce the assumption that the cellular structure of a detonation finds its origin in the strong rates of chemical energy release inside the reaction zone.

1. Introduction

Une précédente étude sur la détonation du Nitrométhane gazeux (NM) a permis de mettre en évidence l'existence d'une structure cellulaire tridimensionnelle particulière constituée d'un double réseau de cellules. L'étude étendue à des mélanges NM–O₂ a montré que cette double structure reste observable sur le domaine de richesse $1.3 \le \Phi \le 1.75$ [1]. Parallèlement, des calculs 1D de la zone de réaction chimique de la détonation stationnaire au moyen du modèle ZND et d'un schéma de cinétique chimique détaillée pour la décomposition et l'oxydation du NM ont clairement révélé que la double structure est due à la présence du groupement NO₂ dans la molécule du Nitrométhane, qui, par sa décomposition spécifique, conduit à une libération d'énergie chimique en deux étapes principales [2].

Par analogie, nous avons étendu ce travail à l'étude de la détonation de mélanges où l'oxydant NO₂ et le combustible (H₂, C_nH_m) ne sont pas liés chimiquement [3]. Nous présentons dans cet article les résultats expérimentaux et numériques relatifs à la détonation des mélanges H₂–NO₂/N₂O₄.

2. Etude numérique de la zone de réaction de la détonation des mélanges H2-NO2/N2O4

Nous avons résolu, dans le cadre du modèle ZND, la zone de réaction de la détonation des mélanges H₂– NO₂/N₂O₄ pour le domaine de richesse $0.5 \le \Phi \le 2$ et analysé l'évolution des grandeurs thermodynamiques et des fractions molaires des diverses espèces chimiques entre les états ZND et CJ.

Dans ce but, nous avons utilisé le schéma de cinétique chimique détaillée de décomposition et d'oxydation du NM prenant en compte 365 réactions élémentaires et 67 espèces chimiques [4]. Ce schéma contient, en particulier, des réactions élémentaires qui font intervenir les oxydes d'azote utilisés dans notre étude (N₂O, NO₂, NO). En revanche, l'espèce N₂O₄ n'étant pas considérée alors que dans les conditions ambiantes de température et de pression elle représente 72 % en volume de la composition oxydante NO₂/N₂O₄, nous avons pris en compte dans la cinétique de réaction une réaction chimique élémentaire complémentaire relative à la dissociation du N₂O₄ en NO₂ établie par Konnov [5].

Les équations de cinétique chimique sont résolues au moyen du code de calcul CHEMKIN II [6,7] le long de la droite de Rayleigh–Mikhelson (Fig. 1) représentant le trajet thermodynamique d'une particule réactive dans le plan (p, v), à partir de l'état ZND derrière le choc en direction de l'état complètement réagi CJ. Pendant cette étape, le degré d'avancement α de la réaction globale, ou rapport entre la chaleur libérée à l'instant t et la chaleur totale disponible Q, varie de la valeur $\alpha = 0$, correspondant aux gaz frais choqués jusqu'à la valeur $\alpha = 1$, correspondant aux gaz brûlés et à la libération totale de l'énergie chimique.

Les évolutions en fonction du temps de la température et de sa dérivée temporelle dans la zone de réaction de la détonation du mélange H₂–NO₂/N₂O₄ pour la richesse $\Phi = 1,5$ entre les états ZND et CJ sont représentées sur la Fig. 2. La courbe de température en fonction du temps présente deux points d'inflexion donnant deux maxima relatifs de sa dérivée temporelle qui correspondent à des taux de libération d'énergie chimique localement maximum. Les temps correspondants définissent à partir de l'état ZND deux temps d'induction chimique notés τ_{i1} et τ_{i2} , relatifs aux deux étapes distinctes de libération de l'énergie chimique.

La Fig. 3 présente pour les mêmes conditions de mélange, l'évolution de la température et des espèces chimiques majoritaires en fonction du temps dans la zone de réaction. On constate que :

- L'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques principales. Elles succèdent à une première étape réactionnelle légèrement endothermique et très rapide (de l'ordre de 10⁻⁹ s), qui résulte de la dissociation de la molécule N₂O₄.
- − La deuxième étape réactionnelle est exothermique, rapide (de l'ordre de 10^{-7} s) et est due principalement à la réaction élémentaire NO₂ + H \rightleftharpoons NO + OH.



Fig. 1. Etats caractéristiques (ZND et CJ) de la détonation le long de la droite de Rayleigh–Mikhelson (RM) dans le plan ($p, v = 1/\rho$). Fig. 1. ZND and CJ states of the detonation along the Rayleigh–Mikhelson (RM) line in the ($p, v = 1/\rho$) plane.



Fig. 2. Evolution en fonction du temps de la température T et de sa dérivée T' entre les états ZND et CJ de la détonation du mélange H₂-NO₂/N₂O₄, pour $\Phi = 1,5$, $p_0 = 1$ bar et $T_0 = 293$ K.

Fig. 2. Time evolution of the temperature T and its derivative T' between the ZND and CJ states of the detonation of the H₂–NO₂/N₂O₄ mixture, with $\phi = 1.5$, $p_0 = 1$ bar and $T_0 = 293$ K.



Fig. 3. Evolution en fonction du temps de la température *T* et des espèces chimiques majoritaires dans la zone de réaction de la détonation du mélange H_2 – NO_2/N_2O_4 pour $\Phi = 1,5$, $p_0 = 1$ bar et $T_0 = 293$ K ($D_{CJ} = 2890$ m/s).

Fig. 3. Evolution of the molar composition of a few chemical species and temperature inside the reaction zone of the detonation of the mixture H_2-NO_2/N_2O_4 , with $\Phi = 1.5$, $p_0 = 1$ bar and $T_0 = 293$ K ($D_{CJ} = 2890$ m/s).

 La troisième étape réactionnelle également exothermique conduit à l'état CJ. Elle est plus lente que la seconde (de l'ordre de 10⁻⁶ s), NO est l'oxydant principal de cette étape.

Les résultats obtenus pour les valeurs limites de richesse de l'étude ($\Phi = 0,5$ et $\Phi = 2$) sont présentés sur les Figs. 4 et 5.

Pour $\Phi = 0.5$, un seul temps d'induction peut être déterminé (Fig. 4), compte tenu du critère utilisé (maximum de dT/dt), bien que l'énergie chimique soit libérée au delà de la première étape exothermique principale. Cette observation reste valable pour les mélanges dont la richesse Φ est inférieure à 1.

Pour $\Phi = 2$, deux temps d'induction, τ_{i1} et τ_{i2} , sont clairement identifiés (Fig. 5). Cette observation reste vraie pour des mélanges tels que $1 \le \Phi \le 2$.



Fig. 4. Evolution en fonction du temps de la température et des espèces chimiques majoritaires dans la zone de réaction de la détonation du mélange H_2 -NO₂/N₂O₄, pour $\Phi = 0.5$, $p_0 = 1$ bar et $T_0 = 293$ K ($D_{CJ} = 2190$ m/s).

Fig. 4. Evolution of the molar composition of a few chemical species and temperature inside the reaction zone of the detonation of the mixture H_2-NO_2/N_2O_4 , with $\Phi = 0.5$, $p_0 = 1$ bar and $T_0 = 293$ K ($D_{CJ} = 2190$ m/s).





Fig. 5. Evolution en fonction du temps de la température et des espèces chimiques majoritaires dans la zone de réaction de la détonation du mélange H₂–NO₂/N₂O₄, pour $\Phi = 2$, $p_0 = 1$ bar et $T_0 = 293$ K ($D_{CI} = 3090$ m/s).

Fig. 5. Evolution of the molar composition of a few chemical species and temperature inside the reaction zone of the detonation of the mixture H_2 –NO₂/N₂O₄, with $\Phi = 2$, $p_0 = 1$ bar and $T_0 = 293$ K ($D_{CJ} = 3090$ m/s).

Fig. 6. Evolution des longueurs d'induction chimique L_{i1} et L_{i2} en fonction de la richesse du mélange H_2 –NO₂/N₂O₄ à $p_0 = 1$ bar et $T_0 = 293$ K. Fig. 6. Chemical induction lengths L_{i1} and L_{i2} as function of the equivalence ratio of the mixture H_2 –NO₂/N₂O₄ at $p_0 = 1$ bar and $T_0 = 293$ K.

Les longueurs d'induction chimiques L_{i1} et L_{i2} des deux étapes exothermiques principales sont alors obtenues en intégrant les valeurs de la vitesse particulaire locale de l'écoulement sur l'intervalle de chacun des temps d'induction τ_{i1} et τ_{i2} correspondant. L'ensemble des longueurs d'induction calculées pour des richesses comprises entre 0,5 et 2 est représenté par la Fig. 6 pour $p_0 = 1$ bar. Pour $\Phi < 1$, une seule longueur d'induction chimique est définie.

3. Résultats expérimentaux et analyses

L'étude expérimentale de la détonation des mélanges H_2 – NO_2/N_2O_4 a été réalisée au moyen d'un tube à détonation en acier inoxydable d'une longueur de 7 m et de diamètre intérieur 52 mm. Il est muni de sondes à ionisation et de capteurs de pression pour caractériser le régime de propagation de la détonation. Chaque mélange était préparé directement dans le tube par la méthode des pressions partielles. Compte tenu de l'écart important entre la masse molaire des espèces chimiques en présence (H_2 , NO_2 et N_2O_4), l'homogénéité du mélange a été assurée grâce à un système de recirculation des gaz qui les prélève à une extrémité du tube à détonation et les réinjecte à l'autre.

L'étude expérimentale a porté sur la détonation des mélanges H₂–NO₂/N₂O₄ pour $0.5 \le \Phi \le 2$ et $0.5 \le p_0 \le 2$ bar à $T_0 = 293$ K. Les résultats montrent que des célérités mesurées sont toutes très proches de la célérité D_{CJ} , soit $(D_{CJ} - D)/D_{CJ} < 1\%$.

Nous avons utilisé la technique classique des traces sur plaques couvertes de noir de carbone pour visualiser la structure instationnaire tridimensionnelle des détonations (Denisov et Troshin [8]).

L'analyse de l'ensemble des enregistrements, dont quelques uns sont présentés sur la Fig. 7, montre qu'un double réseau de cellules de caractéristiques géométriques très différentes existe dans la détonation des mélanges H_2-NO_2/N_2O_4 pour $1 \le \Phi \le 2$. Pour une richesse inférieure à 1 (Fig. 7(a), $\Phi = 0.9$), il ne subsiste qu'un seul réseau de cellules. Elles sont alors bien définies et de largeur caractéristique $\lambda = \lambda_1 = \text{constante}$. Lorsque la richesse augmente et qu'elle devient supérieure à la limite inférieure de l'existence de la double structure (Fig. 7(c), $\Phi = 1$), le réseau précédent subit les effets d'une instabilité périodique de beaucoup plus grande taille et le réseau principal observé pour $\Phi < 1$ devient le réseau secondaire pour $\Phi > 1$.

Chaque grande cellule (cellule principale) de largeur λ_2 contient des cellules beaucoup plus petites de largeur λ_1 (structure cellulaire secondaire) qui augmente régulièrement du début à la fin de la structure principale (Fig. 7(b), $\Phi = 1,25$) car soumises aux variations de célérité locale à l'intérieur de la grande structure. Cette structure



Fig. 7. Photographies des structures cellulaires de la détonation du mélange H_2 – NO_2/N_2O_4 à différentes pressions initiales p_0 et richesses Φ . Fig. 7. Pictures of the cellular structure of the detonation of the mixture H_2 – NO_2/N_2O_4 for several values of initial pressure p_0 and equivalence ratio Φ .



Fig. 8. Evolution des longueurs d'induction L_{i1} et L_{i2} et des largeurs de cellules λ_1 et λ_2 de la détonation du mélange H₂–NO₂/N₂O₄ en fonction de la richesse à $p_0 = 1$ bar.

Fig. 8. Chemical induction lengths L_{i1} and L_{i2} and cells sizes λ_1 and λ_2 of the detonation of the mixture H₂–NO₂/N₂O₄ with respect to the equivalence ratio ($p_0 = 1$ bar).

secondaire est très petite et difficilement discernable (taille inférieure à 0,1 mm) au début d'une cellule principale, croît et peut atteindre plusieurs millimètres à la fin.

Comme le montre la Fig. 7(d), la taille des deux réseaux de structures augmente lorsque la pression initiale du mélange diminue. Cette évolution suit la loi en $p_0^{-\beta}$ avec $\beta \sim 1,2$ comme observé habituellement.

Les valeurs mesurées de la largeur moyenne des cellules de détonation en fonction de la richesse pour $p_0 = 1$ bar sont présentées sur la Fig. 8. Lorsque deux réseaux de cellules coexistent, la largeur moyenne des cellules du réseau secondaire λ_1 est mesurée au milieu des cellules principales qui les contiennent, puisqu'en cet endroit l'onde de détonation est quasi CJ [9]. Pour $\Phi = 1$, limite inférieure en richesse de l'apparition des deux réseaux de structures cellulaires, la structure principale λ_2 diffère d'un ordre de grandeur de la structure secondaire λ_1 .

En comparant les valeurs calculées des L_{ij} avec les valeurs mesurées des λ_j , il apparaît que ces deux groupes de valeurs peuvent être corrélés par une relation du type $\lambda_j = k_j L_{ij}$ (j = 1, 2) avec des valeurs de k_1 et k_2 respectivement proche de 15 et de 20 (Fig. 8).

4. Conclusion

Les calculs de l'onde de détonation dans les mélanges H_2-NO_2/N_2O_4 sur le domaine de richesse $0.5 \le \Phi \le 2$ montrent que la libération de l'énergie chimique dans l'onde de détonation se déroule en deux étapes clairement identifiées par leurs temps d'induction chimique propres pour une richesse supérieure à 1. NO₂ est l'oxydant de la première étape et NO celui de la seconde.

L'étude expérimentale révèle corrélativement que la structure de la détonation est constituée d'un double réseau de cellules (λ_1 et λ_2) clairement visible sur le domaine de richesse compris entre 1 et 2.

Comme dans le cas des mélanges gazeux NM–O₂ pour $1,3 \le \Phi \le 1,75$, la double structure observée dans la détonation des mélanges H₂–NO₂/N₂O₄ ($1 \le \Phi \le 2$) est due au fait que l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques principales.

Une étude sur des mélanges de NO₂ avec d'autres combustibles (CH₄ et C_2H_6), non reportée ici [3], a montré un comportement analogue à celui présenté dans cet article. L'oxydant NO₂ est alors clairement défini comme étant à l'origine de ces deux étapes distinctes et successives de libération de l'énergie chimique, qu'il soit lié au combustible comme dans le cas du NM ou libre comme dans le cas du mélange avec H₂ présenté ici. Ce comportement avait déjà été mis en évidence au niveau des flammes de prémélange H₂/NO₂ et $C_n H_m/NO_2$ pour lesquelles un front de flamme double peut s'installer au dessus des brûleurs [10–12] et dans la combustion des propergols solides double-base de type R–ONO₂ [13].

La libération d'énergie en deux étapes principales dans la détonation de systèmes réactifs contenant le groupement NO₂ pose maintenant le problème des conditions d'existence de la détonation des systèmes à double réseau de structures cellulaires en comparaison avec les systèmes réactifs où l'oxydant est O₂ et leur détonation constituée d'un seul réseau de cellules.

Références

- H.N. Presles, D. Desbordes, M. Guirard, C. Guerraud, Gaseous nitromethane and nitromethane-oxygen mixture, a new detonation structure, Shock Waves 6 (1996) 111–114.
- [2] N. Lamoureux, C. Matignon, M.O. Sturtzer, D. Desbordes, H.N. Presles, Interprétation de la double structure observée dans l'onde de détonation du nitrométhane gazeux, C. R. Acad. Sci. Paris 329 (2001) 1–6.
- [3] F. Joubert, Étude de la détonation de mélanges réactifs gazeux constitués d'un combustible (H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄) et d'un oxyde d'azote, N₂O et NO₂/N₂O₄, Thèse de l'université de Poitiers, 2001.
- [4] N. Djebali-Chaumeix, S. Abid, C.E. Paillard, Shock tube study of the nitromethane decomposition and oxidation, in: 21st Symposium on Shock Waves, Vol. 1, 1997, pp. 121–126.
- [5] A.A. Konnov, Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion modeling, Eurasian Chemico-Technological J. 2 (2000) 257–264, http://homepages.vub.ac.be/~akonnov.
- [6] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, The Chemkin thermodynamic data base, Sandia Report, SAND87-8215B, UC-4, 1993.
- [7] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics, Sandia Report, SAND89-8009B, UC-706, 1994.
- [8] Yu.N. Denisov, Ya.K. Troshin, Structure of gaseous detonation in tubes, Soviet Phys. Tech. Phys. 5 (1960) 419-431.
- [9] J.C. Libouton, M. Dormal, P.J. Van Tiggelen, Reinitiation process at the end of the detonation cell, AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics 75 (1981) 358–369.
- [10] W.G. Parker, H.G. Wolfhard, Some characteristics of flames supported by NO and NO₂, in: 4th International Symposium on Combustion, 1953, pp. 420–428.
- [11] E. Miller, H.J. Setzer, Burning structure and stability of *n*-butane-nitrogen dioxide flames in air, in: 6th International Symposium on Combustion, 1957, pp. 164–172.
- [12] S. De Jaegere, A. Van Tiggelen, Comparative study of flame propagation in compounds containing nitrogen oxides, Combustion and Flame 3 (1959) 187–200.
- [13] N. Kubota, Survey of rocket propellants and their combustion characteristics, AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics 90 (1984) 1–52.