

Détonabilité de mélanges stoechiométriques méthane–hydrogène–oxygène–azote

Christophe Matignon¹, Daniel Desbordes, Henri Noël Presles*

Laboratoire de combustion et de détonation, UPR 9028 CNRS, ENSMA, BP 40109, 86961 Futuroscope-Chasseneuil cedex, France

Reçu le 29 janvier 2005 ; accepté après révision le 6 décembre 2005

Disponible sur Internet le 3 avril 2006

Présenté par Sébastien Candell

Résumé

Ce travail traite de l'influence de l'addition de H₂ sur la détonation et la détonabilité de mélanges stoechiométriques CH₄/O₂/N₂ pour trois valeurs de la dilution en azote $\beta = N_2/O_2$ ($\beta = 0$ (oxygène pur) ; 2 ; 3,76 (air)) ainsi que de l'influence de leur température initiale. Il repose sur la mesure de la largeur moyenne de la structure cellulaire de la détonation stationnaire et autonome dans ces mélanges, cette grandeur étant corrélée à celles représentatives de leur détonabilité. On montre en particulier que la détonabilité du mélange (CH₄–H₂) est contrôlée par le combustible le plus lourd, c'est à dire CH₄ et, par exemple, la détonabilité du mélange où 20 % en volume de CH₄ a été remplacé par H₂ est peu différente de celle du mélange où CH₄ est le seul combustible. L'influence de la température initiale sur la détonabilité dépend de la valeur de la dilution en azote. **Pour citer cet article : C. Matignon et al., C. R. Mecanique 334 (2006).**

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Detonation characteristics of stoichiometric mixtures of methane–hydrogen–oxygen–nitrogen. The goal of this Note is to determine the influence of H₂ addition on the detonation and detonability of stoichiometric CH₄/O₂/N₂ mixtures for three values of the nitrogen dilution $\beta = N_2/O_2$ ($\beta = 0$ (oxygen); 2; 3.76 (air)) and also of the influence of the initial temperature. It is based on the measurement of the mean cell size of the steady self-sustained detonation in these mixtures, this characteristic length being representative of the mixture detonability. Results indicate that the detonability of the (CH₄–H₂) mixture is mainly controlled by the heavier fuel, i.e., CH₄ and for instance the detonability of the mixture where 20% of CH₄ volume has been replaced by H₂ is nearly the same as that of the mixture where CH₄ is the only fuel. The influence of the initial temperature on the detonability depends on N₂ concentration. **To cite this article: C. Matignon et al., C. R. Mecanique 334 (2006).**

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Combustion ; Hydrogène ; Méthane ; Détonation ; Détonabilité ; Structure cellulaire

Keywords: Combustion; Hydrogen; Methane; Detonation; Detonability; Cellular structure

* Auteur correspondant.

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

¹ Nouvelle adresse : CEA-DAM, BP 12, 91680 Bruyeres-le-Châtel, France.

1. Introduction

Dans le cadre de la lutte contre les gaz à « effet de serre » (CO₂ notamment) produits par la combustion des hydrocarbures, on cherche à utiliser des combustibles fortement hydrogénés comme le méthane, composant majoritaire du gaz naturel, voire même d'enrichir le méthane avec de l'hydrogène. Se pose alors le problème de la détonabilité de tels mélanges, mais aussi d'une manière générale des mélanges réactifs contenant deux combustibles comme ceux utilisés dans de nombreux procédés chimiques.

Chaque combustible en mélange avec l'oxygène ou l'air peut être caractérisé par sa sensibilité à la détonation ou « détonabilité ». La connaissance de cette grandeur est importante du point de vue de la sécurité et permet de classer les combustibles les uns par rapport aux autres.

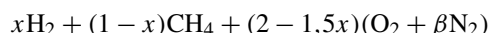
Les grandeurs caractéristiques des mélanges réactifs, comme l'énergie critique E_c d'amorçage ponctuel de la détonation ou le diamètre critique de transition d_c de la détonation d'un tube à l'espace libre sont représentatives de la détonabilité. Ces grandeurs sont l'expression d'une courbure critique de la détonation autonome, dont le rayon R_c est proportionnel à la taille caractéristique λ de la structure cellulaire de la détonation quasi idéale. Les grandeurs E_c et d_c sont alors corrélées directement à la taille de la cellule λ par les relations $E_c \sim \lambda^3$ et $d_c \sim \lambda$ [1].

Ainsi l'hydrogène est très détonant avec l'air et le méthane le moins détonant des combustibles couramment utilisés. En effet, dans les conditions ambiantes de température et de pression et à la stoechiométrie avec l'air, $\lambda_{\text{H}_2} \sim 1$ cm et $\lambda_{\text{CH}_4} \sim 30$ cm.

L'objectif de cette étude est de contribuer à une meilleure connaissance des paramètres contrôlant la détonabilité des mélanges réactifs constitués de ces deux combustibles de détonabilités très différentes.

2. Cadre de l'étude

Nous avons étudié la détonation de mélanges à deux combustibles (CH₄–H₂) stoechiométriques avec l'oxygène et dilués par de l'azote. La formulation molaire des mélanges est donnée par l'expression :



où x varie de 0 à 1 et $\beta = \text{N}_2/\text{O}_2$ de 0 (oxygène pur) à 3,76 (air).

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

- de chaque mélange ne contenant qu'un seul combustible ($x = 0$ et 1) ce qui correspond aux bornes de l'étude,
- puis des mélanges à deux combustibles définis ci dessus.

Nous avons systématiquement étudié l'influence sur la détonation de la pression initiale p_0 (0,1 à 2 bar), de la température initiale T_0 (293 et 473 K) et de la dilution avec l'azote β ($0 \leq \beta \leq 3,76$) [2].

Pour cela nous avons utilisé une installation qui permet de porter les mélanges gazeux à températures initiales élevées (proches de leur limite d'auto-inflammation) en quelques minutes, l'élément chauffant étant le tube lui même (chauffage par effet Joule) de longueur 7 m et de diamètre intérieur 52 mm [3].

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

- la célérité locale de la détonation par une méthode non intrusive d'interférométrie hyperfréquence à effet Doppler,
- la largeur caractéristique λ de la structure cellulaire de la détonation par la technique des traces sur des plaques métalliques enduites de noir de carbone et placées sur la paroi interne du tube à détonation.

3. Résultats

3.1. Célérité de détonation

La Fig. 1 présente à la fois les résultats des mesures de la célérité de détonation stationnaire et autonome des mélanges en fonction de x pour la pression initiale $p_0 = 1$ bar et deux valeurs de la température initiale T_0 (293 et 473 K), ainsi que les valeurs théoriques (CJ) correspondantes calculées à l'aide du code STANJAN [4].

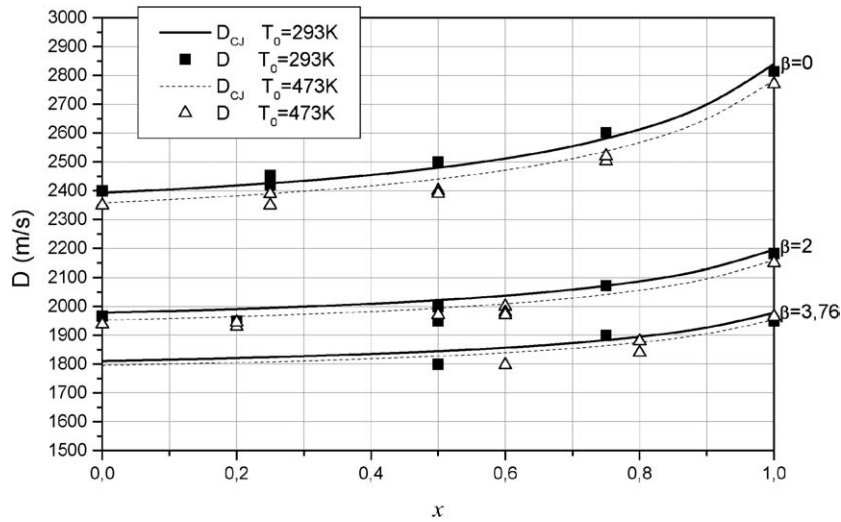


Fig. 1. Célérité de détonation des mélanges $x\text{H}_2 + (1-x)\text{CH}_4 + (2-1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ en fonction de x pour trois valeurs de β (0 ; 2 et 3,76) à $p_0 = 1$ bar et deux valeurs de T_0 (293 et 473 K).

Sur l'ensemble du domaine on observe un excellent accord entre les valeurs mesurées (D) et calculées (D_{CJ}) de la célérité de détonation (écart généralement inférieur à 1%). La détonation des mélanges combinant une forte proportion de méthane ($x \leq 0,5$) et une forte dilution avec l'azote ($\beta = 3,76$) étant très fortement non idéale (détonation hélicoïdale ; cf. analyse de la Fig. 3) nous n'avons pas reporté les valeurs mesurées de leur célérité de détonation.

3.2. Largeur de la structure cellulaire de la détonation

La Fig. 2 rassemble les valeurs mesurées de la largeur moyenne λ des cellules de détonation des mélanges en fonction des paramètres de l'étude (p_0 , T_0 et β).

L'analyse de ces figures montre que l'évolution de la largeur de la cellule de détonation des mélanges ($\text{CH}_4\text{-H}_2$) en fonction de la pression initiale est semblable à celle déterminée avec les mélanges à un seul combustible, i.e. :

$$\lambda \sim p_0^{-n}$$

avec $1,1 \leq n \leq 1,2$ sur le domaine étudié.

Les valeurs de λ déduites de ces mesures pour $p_0 = 1$ bar en fonction de x , ainsi que celles correspondant aux bornes de l'étude, c'est à dire aux mélanges à un seul combustible ($x = 0$ et $x = 1$), sont reportées sur la Fig. 3.

On sait que la valeur maximale de la largeur de cellule de détonation qui peut être mesurée dans un tube de diamètre intérieur d est $\lambda_{\max} = \pi d$, correspondant au régime hélicoïdal de la détonation. Le diamètre intérieur du tube à détonation utilisé étant de 52 mm, λ_{\max} est égal à 163 mm. La zone hachurée située au dessus de cette valeur limite indiquée sur la Fig. 3 n'est donc pas accessible dans ces conditions expérimentales. Cela signifie que pour $\beta = 3,76$ et $x \leq 0,4-0,5$ les valeurs mesurées de la taille de cellule basées sur l'analyse des traces ne sont plus représentatives des grandeurs réelles de λ .

Nous pouvons analyser les trois courbes séparément :

- (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 les valeurs de λ se rapprochent de celles mesurées avec l'hydrogène seul.

Sur tout le domaine ($0 \leq x \leq 1$), une élévation de T_0 de 293 à 473 K entraîne une augmentation de λ d'environ 40%. La détonabilité diminue donc lorsque la température initiale augmente. Cette tendance avait déjà été montrée avec des mélanges à un seul combustible ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ [3], $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ [5], H_2/O_2 [6]).

- (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 $x = 1$ ($\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$) une augmentation de T_0 entraîne une diminution de λ . Pour $x = 0$ ($\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$),

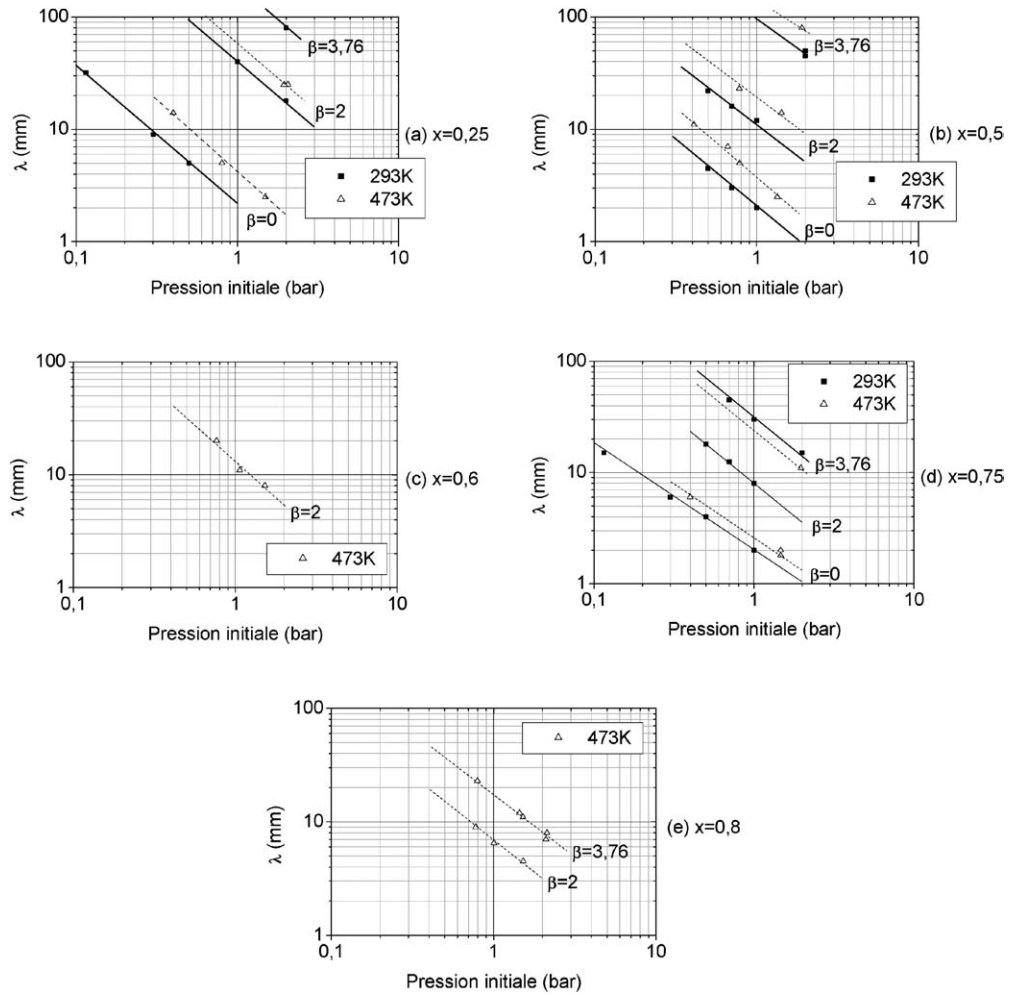


Fig. 2. Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $x\text{H}_2 + (1-x)\text{CH}_4 + (2-1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ en fonction de la pression initiale p_0 pour différentes valeurs de x , $x = 0,25$ (a), $x = 0,5$ (b), $x = 0,6$ (c), $x = 0,75$ (d) et $x = 0,8$ (e) et pour $T_0 = 293$ et 473 K.

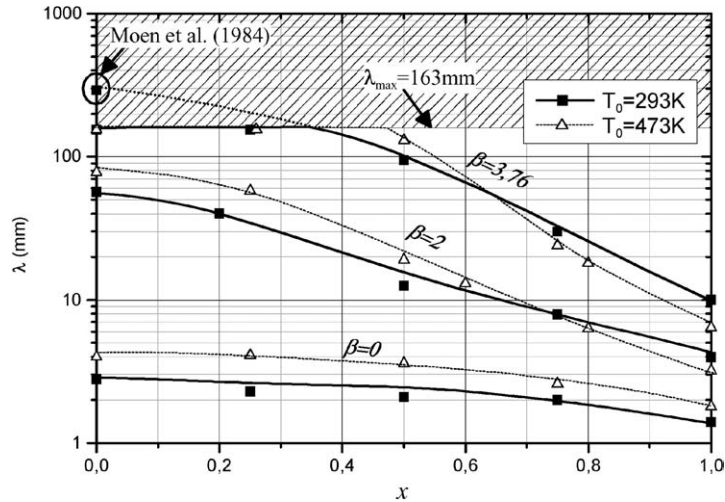


Fig. 3. Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $x\text{H}_2 + (1-x)\text{CH}_4 + (2-1,5x)(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ en fonction de x pour trois valeurs de β (0; 2 et 3,76) à $p_0 = 1$ bar et $T_0 = 293$ et 473 K.

on observe l'effet inverse. L'inversion de tendance se produit pour $x \sim 0,75$. En conséquence une augmentation de T_0 pour $0 \leq x \leq 0,75$ entraîne une augmentation de λ et donc une diminution de la détonabilité et inversement pour $0,75 \leq x \leq 1$.

- (3) Pour $\beta = 3,76$, le domaine exploitable est limité à $0,5 \leq x \leq 1$. En effet pour $x < 0,5$ la taille de la cellule est invariante car imposée par le diamètre intérieur du tube à détonation utilisé (détonation hélicoïdale). La valeur de $\lambda = 280$ mm obtenue par Moen et al. [7] avec le mélange stoechiométrique (CH_4 -Air) dans les conditions initiales ambiantes et un tube de plus grand diamètre a été reportée sur la Fig. 3, permettant ainsi une interpolation entre $x = 0$ et $0,5$ pour $T_0 = 293$ K. L'effet de T_0 sur les mélanges à très forte proportion de H_2 est accentué par rapport à $\beta = 2$, la diminution de λ résultant de l'augmentation de T_0 est très nette dans ce cas, le point d'inversion se situant vers $x \sim 0,65$.

Enfin on remarque que la concavité des courbes $\lambda = f(x)$ est tournée vers le bas. Cela indique que la détonabilité des mélanges (CH_4 - H_2) est plutôt gouvernée par CH_4 , c'est-à-dire par le combustible le plus lourd, dans un large domaine de x .

4. Conclusions

Contrairement à une idée largement répandue selon laquelle un mélange CH_4 - O_2 - N_2 serait fortement sensibilisé par l'ajout d'une petite proportion volumique d'hydrogène, nos résultats montrent que le remplacement de 20% en moles de méthane par de l'hydrogène dans un mélange CH_4 - O_2 - N_2 n'a quasiment pas d'effet sur la taille de la cellule de détonation et donc sur sa détonabilité.

Cet effet de prédominance du combustible le plus lourd sur la détonabilité d'un mélange contenant deux combustibles avait déjà été observé expérimentalement par des mesures d'énergie critique d'amorçage dans des mélanges (C_2H_6 - CH_4) (Bull et al. [8]).

Enfin l'influence de la température initiale sur la détonabilité des mélanges étudiés dépend de la dilution en azote. La détonabilité des mélanges non dilués ($\beta = 0$) diminue lorsque la température initiale augmente quelle que soit la proportion x d'hydrogène dans le mélange (CH_4 - H_2). Pour $\beta = 2$ et $3,76$ cette tendance s'inverse respectivement pour $x > 0,75$ et $x > 0,65$.

Références

- [1] R. Knystautas, C. Guirao, J.H. Lee, A. Sulmistras, Measurements of cell size in hydrocarbon-air mixtures and prediction of critical tube diameter, critical initiation energy and detonability limits, AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics 94 (1984) 23–37.
- [2] C. Matignon, Etude de la détonation de deux mélanges stoechiométriques ($\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 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, Thèse Université de Poitiers, 2000.
- [3] Y. Auffret, D. Desbordes, H.N. Presles, Detonation structure of $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ mixtures at elevated initial temperature, Shock Waves 9 (1999) 107–111.
- [4] W.C. Reynolds, The element potential method for chemical equilibrium analysis: Implementation in the interactive program STANJAN, version 3, Stanford University, 1986.
- [5] Y. Auffret, D. Desbordes, H.N. Presles, Detonation structure and detonability of $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ mixtures at elevated initial temperature, Shock Waves 11 (2001) 89–96.
- [6] R. Zitoun, Flamme et détonation dans les mélanges stoechiométriques et riches d'hydrogène-oxygène gazeux en conditions cryotechniques, Thèse Université de Poitiers, 1992.
- [7] I.O. Moen, J.W. Funk, S.A. Ward, G.M. Rude, X. Thibault, Detonation length scales for fuel-air explosives, Progress in Astronautics and Aeronautics 94 (1984) 55–79.
- [8] D.C. Bull, J.E. Elsworth, G. Hooper, Susceptibility of methane-ethane mixtures to gaseous detonation in air, Combustion and Flame 34 (1979) 327–330.