

# Détonation de mélanges $H_2-NO_2/N_2O_4-Ar$

Jocelyn Luche\*, Daniel Desbordes, Henri Noël Presles

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

Reçu le 26 septembre 2005 ; accepté le 28 mars 2006

Présenté par Sébastien Candel

## Résumé

Des calculs de la zone réactionnelle de la détonation de mélanges gazeux  $H_2-NO_2/N_2O_4-Ar$  à richesse  $\phi = 1,2$  pour une dilution en Ar variant de 0 à 70 % et à  $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K montrent que l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques principales caractérisées par deux temps chimiques dont le rapport est d'au moins un ordre de grandeur. La variation de la longueur d'induction chimique de la première étape exothermique en fonction de la dilution en Ar reste très faible. Au contraire, celle de la seconde étape exothermique augmente fortement. L'étude expérimentale de la propagation de la détonation dans un tube de diamètre intérieur 52 mm montre que la détonation est quasi-CJ et possède une double structure cellulaire jusqu'à 50 % d'Ar. Au delà de cette valeur, la détonation devient non-idéale avec une simple structure cellulaire supportée uniquement par l'énergie chimique de la première étape. L'évolution des longueurs d'induction chimique calculées de la première et de la seconde étape exothermique en fonction de la dilution en Ar (jusqu'à la valeur limite de 50 %) est semblable à celle des tailles de cellules mesurées, respectivement de la sous-structure cellulaire et de la grande structure. *Pour citer cet article : J. Luche et al., C. R. Mecanique 334 (2006).*

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

## Abstract

**Detonation of  $H_2-NO_2/N_2O_4-Ar$  mixtures.** Calculations of the detonation reaction zone of gaseous  $H_2-NO_2/N_2O_4-Ar$  mixtures at an equivalence ratio  $\phi = 1.2$  for Ar dilution from 0 to 70% and at  $P_0 = 1$  bar and  $T_0 = 293$  K show that the chemical energy is released in two main exothermic steps characterized by two chemical times whose ratio is at least one order of magnitude. The variation of the chemical induction length of the first exothermic step with Ar dilution remains very small. Conversely, the chemical induction length of the second exothermic step increases strongly. Experimental study of detonation propagation in a tube of 52 mm internal diameter shows that the detonation is quasi-CJ and has a double cellular structure up to 50% Ar dilution. Beyond this value, the detonation becomes non-ideal with unique cellular structure supported only by the chemical energy of the first exothermic step. The evolution of the calculated chemical induction lengths of the first and the second exothermic steps with respect to Ar dilution up to 50% is similar to that of measured cell sizes of the secondary structure and of the main one, respectively.

*To cite this article: J. Luche et al., C. R. Mecanique 334 (2006).*

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

**Mots-clés :** Transferts thermiques ; Milieux réactifs ; Combustion ; Détonation ; Choc ; Structure cellulaire ; Cinétique chimique ; Hydrogène ; Dioxyde d'azote ; Détonation non-idéale

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [jocelyn.luche@lcd.ensma.fr](mailto:jocelyn.luche@lcd.ensma.fr) (J. Luche).

**Keywords:** Heat transfer; Reactive media; Combustion; Detonation; Shock; Cellular structure; Chemical kinetics; Hydrogen; Nitrogen dioxide; Non-ideal detonation

## Abridged English version

Previous studies have shown that the detonation structure in gaseous  $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  mixtures is made of a double set of cells on a large range of equivalence ratio. The origin comes from the chemical energy release in two main exothermic steps of very different characteristic induction lengths  $\text{Li}_1$  and  $\text{Li}_2$  (with  $\text{Li}_2 \gg \text{Li}_1$ ) inside the detonation reaction zone. Since dilution of fuel ( $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ )– $\text{O}_2$  mixtures with monoatomic gas (Ne, Ar, Kr) leads to an improvement of the regularity of their detonation cellular structure and also to a great evolution of their detonability, we were interested to determine what could be the effect of Ar dilution on the detonation of reactive systems exhibiting a non-monotonous heat release. So, we studied detonation in  $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  mixtures at equivalence ratio  $\phi = 1.2$  with respect to Ar dilution (from 0 to 70%) at ambient initial conditions ( $P_0 = 1$  bar and  $T_0 = 293$  K). Calculations show that an increase of Ar dilution has nearly no effect on  $\text{Li}_1$ . Conversely,  $\text{Li}_2$  increases strongly. Experiments were conducted in a steel detonation tube (9 m length and 52 mm internal diameter). This tube is equipped with pressure transducers to characterize detonation propagation modes and smoked plates to record detonation cellular structures. For  $\text{Ar} \leq 50\%$  the detonation propagates with an experimental velocity ( $D_{\text{exp}}$ ) very close to the CJ value ( $D_{\text{CJ}}$ ) and has a double cellular structure. For  $\text{Ar} \geq 55\%$ , the detonation becomes non-ideal (velocity and pressure are respectively lower by about 30 and 50% than the CJ values) and has a single cellular structure. According to previous studies, these last results can be explained by the fact that detonation wave propagation is only supported by a part of the available chemical energy provided mainly by the first exothermic step. In fact, the tube diameter is too small for the heat of the second exothermic step to be released inside the detonation reaction zone. This single cellular structure contains itself a sub-structure which appears only in the first part of the main cells. Moreover, this sub-structure is similar to that observed in the detonation cells of  $\text{C}_n\text{H}_m/\text{O}_2/\text{N}_2$  mixtures of reduced activation energy  $E_a/RT > 6$ .

## 1. Introduction

Des calculs 1D de la zone de réaction chimique de la détonation du mélange gazeux  $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  ont montré que l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques distinctes et successives clairement identifiées par leurs temps d'induction chimique pour deux domaines de richesse ( $\phi > 0,8$  [1] et  $\phi \leq 0,4$  [2]). Pour  $\phi > 0,8$ ,  $\text{NO}_2$  est l'oxydant de la première étape et  $\text{NO}$  celui de la seconde [3]. Pour les mélanges très pauvres ( $\phi \leq 0,4$ ), c'est la décomposition de  $\text{NO}$  en  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  qui est responsable de la seconde étape exothermique [2],  $\text{H}_2$  étant consommé lors de la première étape. Tous ces comportements sont dus à la cinétique chimique spécifique de l'oxydant  $\text{NO}_2$ , qu'il soit lié au combustible comme dans les monergols, le nitrométhane par exemple [3,4], ou libre dans des mélanges avec un combustible [5]. Parallèlement, l'étude expérimentale de la détonation du mélange  $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  a mis en évidence l'existence d'un double réseau de structure cellulaire dans l'onde de détonation pour une richesse  $\phi > 0,8$  [1] et d'un régime autonome et stationnaire fortement non-idéal en milieu très pauvre pour une richesse  $\phi \leq 0,4$  [2].

De nombreux travaux ayant montré que la dilution de mélanges réactifs avec  $\text{O}_2$  comme oxydant par des gaz monoatomiques (Ne, Ar, Kr) améliore la régularité de la structure cellulaire de leur détonation et modifie leur détonabilité [6], nous nous sommes donc intéressés à la détermination de l'influence de la dilution par l'Ar sur la détonation d'un système réactif présentant une libération d'énergie non-monotone, le mélange  $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  de richesse  $\phi = 1,2$ .

## 2. Étude numérique de la zone de réaction de la détonation de mélanges $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4\text{-Ar}$

L'étude numérique consiste à résoudre la zone réactionnelle de la détonation dans le cadre du modèle ZND au moyen d'un modèle détaillé de cinétique chimique et à analyser l'évolution des grandeurs thermodynamiques et des fractions molaires des espèces chimiques impliquées. Dans ce but nous avons utilisé le mécanisme détaillé du mélange  $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  (comprenant 20 espèces et 77 réactions [2]) contenu dans le schéma complet du nitrométhane [7], complété par les réactions relatives à la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_4$  [8]. Cet ensemble d'équations traduisant

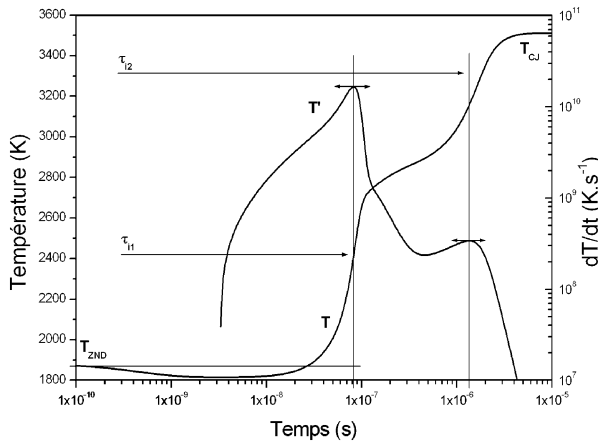


Fig. 1. Evolution en fonction du temps de la température  $T$  et de sa dérivée temporelle  $T'$  entre les états ZND et CJ de la détonation du mélange  $H_2-NO_2/N_2O_4$  ( $\phi = 1,2$ ) dilué avec 30% d'Ar ( $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K).  
 Fig. 1. Time evolution of the temperature  $T$  and its time derivative  $T'$  between ZND and CJ states of the detonation for the mixture  $H_2-NO_2/N_2O_4$  ( $\phi = 1,2$ ) diluted by 30% of Ar ( $P_0 = 1$  bar and  $T_0 = 293$  K).

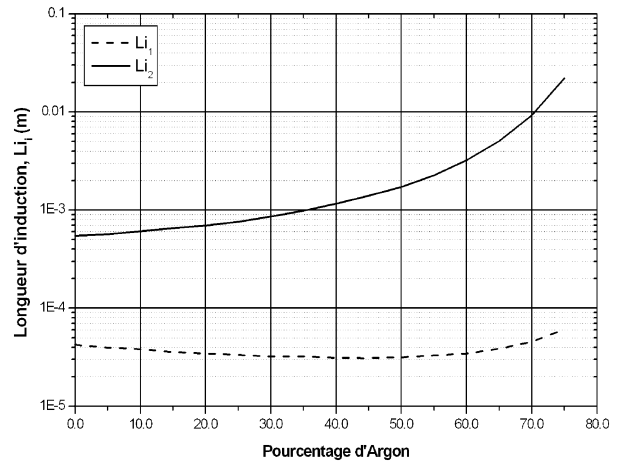


Fig. 2. Variation des longueurs d'induction chimique des deux étapes exothermiques en fonction de la dilution par l'Argon du mélange  $H_2-NO_2/N_2O_4$  ( $\phi = 1,2$ ) à  $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K.  
 Fig. 2. Variation of the chemical induction lengths of the both exothermic steps with respect to Argon dilution of the  $H_2-NO_2/N_2O_4$  mixture at  $\phi = 1,2$ ,  $P_0 = 1$  bar and  $T_0 = 293$  K.

les mécanismes élémentaires a été résolu au moyen du code de simulation CHEMKIN II [9] le long de la droite de Rayleigh–Michelson, en partant de l'état ZND (front de choc) vers l'état sonique complètement réagi CJ.

La Fig. 1 montre par exemple l'évolution en fonction du temps de la température et de sa dérivée temporelle dans la zone réactionnelle de la détonation du mélange  $H_2-NO_2/N_2O_4$  de richesse 1,2 dilué par 30% d'Ar ( $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K). La courbe de température présente deux points d'inflexion repérés par les deux maxima de sa dérivée temporelle (points où le taux de libération d'énergie chimique est localement maximum) définissant deux temps d'induction chimique  $\tau_{i,1}$  et  $\tau_{i,2}$  relatifs aux deux étapes de libération d'énergie. Leur rapport est d'au moins un ordre de grandeur. Les longueurs d'induction correspondantes  $Li_1$  et  $Li_2$  sont alors obtenues en intégrant les valeurs de la vitesse particulière locale de l'écoulement sur l'intervalle de chacun des temps d'induction  $\tau_{i,1}$  et  $\tau_{i,2}$ .

L'évolution des valeurs des longueurs d'induction ainsi calculées pour le même mélange et les mêmes conditions initiales en fonction de la fraction molaire d'Ar variant de 0 à 75% est représentée sur la Fig. 2. Ces résultats montrent que quelle que soit la quantité d'Ar présente dans le mélange, l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques distinctes. La longueur d'induction  $Li_1$  de la première étape exothermique est très peu affectée par l'augmentation de la dilution en Ar ( $3 \times 10^{-5} \leq Li_1 \leq 6 \times 10^{-5}$  m). Elle diminue d'abord légèrement jusqu'à la valeur de 45%, puis augmente au delà. Au contraire, la longueur d'induction  $Li_2$  de la seconde étape augmente de manière monotone et très fortement ( $5 \times 10^{-4} \leq Li_2 \leq 2 \times 10^{-2}$  m). D'après ces résultats, et compte tenu de travaux antérieurs, il semblait a priori possible d'observer expérimentalement, dans un tube à détonation de diamètre fixé et par augmentation de la dilution en Ar, le passage du régime de détonation idéal (où toute l'énergie chimique disponible supporte l'onde de détonation) au régime non-idéal, par allongement du temps d'induction de la seconde étape exothermique et perte de l'énergie chimique correspondante.

### 3. Résultats expérimentaux et analyses

L'étude expérimentale a porté sur la détonation du mélange  $H_2-NO_2/N_2O_4$  de richesse  $\phi = 1,2$  dilué par une quantité variable d'Ar ( $0\% \leq \%Ar \leq 70\%$ ) à  $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K. Elle a été réalisée dans un tube à détonation en acier inoxydable d'une longueur de 9 m et de diamètre intérieur 52 mm. Ce tube est équipé de capteurs de pression pour caractériser le régime de propagation de l'onde de détonation et d'une plaque recouverte de noir de carbone pour visualiser sa structure cellulaire.

Les valeurs calculées (CJ) et mesurées (exp) de la célérité  $D$  de détonation sont représentées sur la Fig. 3 en fonction de la dilution en Ar dans le mélange étudié. Ces valeurs sont en bon accord (écart relatif inférieur à 2%) jusqu'à une dilution de 50% d'Ar, alors qu'au-delà ( $\%Ar \geq 55\%$ ) les valeurs mesurées sont inférieures aux valeurs

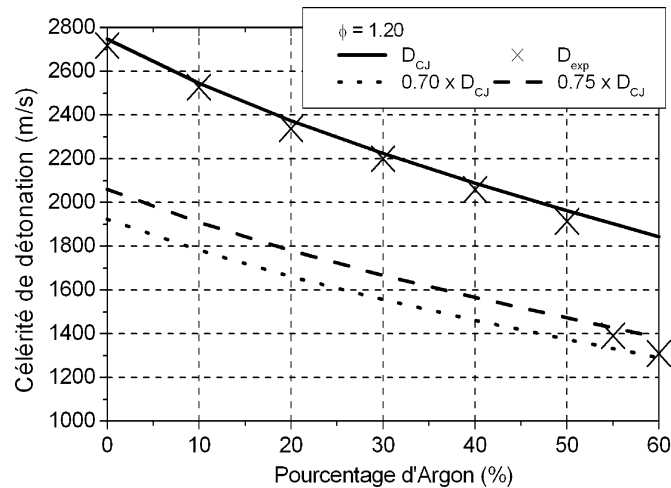


Fig. 3. Célérités de détonation mesurées ( $D_{exp}$ ) et calculées ( $D_{CJ}$ ) en fonction du pourcentage d'Ar dans le mélange  $H_2-NO_2/N_2O_4$  à  $\phi = 1,2$ ,  $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K.

Fig. 3. Measured ( $D_{exp}$ ) and calculated ( $D_{CJ}$ ) detonation velocities versus Ar dilution in  $H_2-NO_2/N_2O_4$  mixture at  $\phi = 1,2$ ,  $P_0 = 1$  bar and  $T_0 = 293$  K.

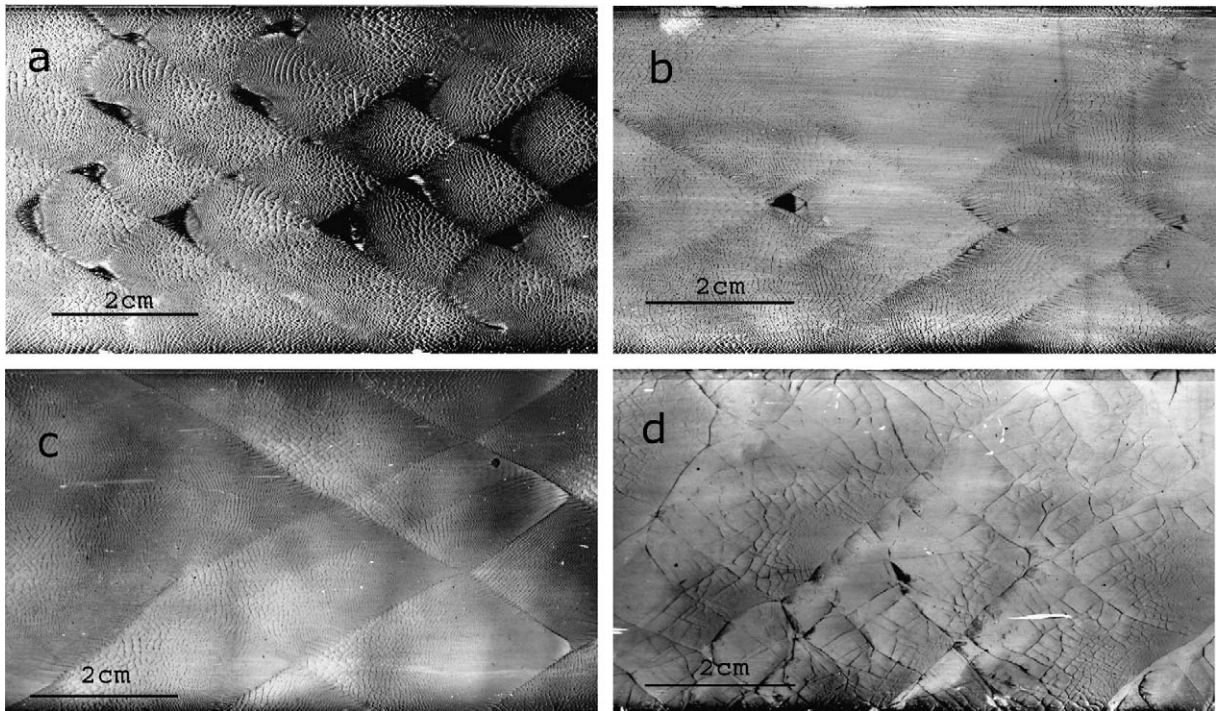


Fig. 4. Photographies des structures cellulaires de détonation du mélange  $H_2-NO_2/N_2O_4-Ar$  ( $\phi = 1,2$ ) à  $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K dilué par différents pourcentages d'Ar : (a) 0 %, (b) 10 %, (c) 30 %, (d) 60 %.

Fig. 4. Smoked plate records of cellular structure in  $H_2-NO_2/N_2O_4-Ar$  ( $\phi = 1,2$ ) at  $P_0 = 1$  bar and  $T_0 = 293$  K for various values of Ar dilution: (a) 0 %, (b) 10 %, (c) 30 %, (d) 60 %.

théoriques d'environ 30 %. Dans ce cas, bien qu'autonome et stationnaire la détonation est non-idéale. Ce régime de détonation s'explique par le fait qu'il n'est supporté que par l'énergie chimique de la première étape exothermique, celle de la seconde étape ayant été repoussée au delà de la surface sonique de la première étape par l'accroissement de sa longueur d'induction et l'effet des pertes thermiques [2].

La Fig. 4 réunit quelques photographies des traces sur plaques caractéristiques des différents régimes de détonation qui montrent l'évolution de la structure cellulaire avec l'accroissement de la dilution en Ar. Pour une dilution inférieure

ou égale à 50 %, la détonation quasi CJ comporte un double réseau de cellules (Fig. 4 : (a) 0 % Ar ; (b) 10 % Ar ; (c) 30 % Ar). La largeur moyenne des cellules du sous-réseau est peu influencée par l'augmentation de la dilution en Ar (valeur de la largeur de cellule de l'ordre de 0.5 mm) comme le laisse prévoir la courbe  $Li_1 = f(\%Ar)$  de la Fig. 2, en revanche celle du réseau principal s'accroît fortement. Par exemple, pour une augmentation de 0 % (Fig. 4(a)) à 30 % (Fig. 4(c)) de la dilution en Ar, la largeur de ces cellules passe respectivement de 11 mm ( $\pm 1,5$  mm) à 22 mm ( $\pm 4,0$  mm).

La Fig. 4(d) représente la structure cellulaire de la détonation non-idéale pour la dilution en Ar de 50 %. On constate qu'elle est différente et beaucoup moins régulière que celle de la détonation quasi CJ. Elle est aussi très semblable à celle observée avec les mélanges classiques  $C_nH_m/O_2/N_2$  dont l'énergie d'activation réduite  $Ea/RT > 6$  [10]. En effet dans ces conditions les cellules principales contiennent un sous-réseau de même origine clairement marqué dans la première moitié de chacune d'elles. Ces conditions sont également remplies pour les détonations non-idéales observées dans notre travail puisqu'elles sont supportées uniquement par l'énergie de la combustion  $H_2/O_2$  ( $O_2$  étant issu de la décomposition de  $NO_2$ ) et que  $Ea/RT \sim 8,8$ .

#### 4. Conclusion

La dilution par l'Ar du mélange  $H_2-NO_2/N_2O_4$  de richesse  $\phi = 1,2$  à  $P_0 = 1$  bar et  $T_0 = 293$  K, dont la détonation présente une structuration cellulaire double, conduit à une augmentation de la taille de la structure principale jusqu'à la bifurcation du régime de détonation quasi CJ vers un régime de détonation « non-idéale » à structure cellulaire simple ( $\%Ar \geq 55\%$  pour un tube à détonation de diamètre intérieur 52 mm). En revanche, sur le même domaine de dilution (de 0 % à 50 %), la taille de la sous-structure reste pratiquement constante, conformément à l'évolution des valeurs calculées des longueurs d'induction respectives. Le régime de détonation non-idéale est supporté seulement par l'énergie chimique de la première étape exothermique. Le sous-réseau contenu dans la première moitié de chaque cellule de structure simple s'explique par le fait que l'énergie d'activation réduite est supérieure à 6.

#### Références

- [1] F. Joubert, D. Desbordes, H.N. Presles, Structure cellulaire de la détonation des mélanges  $H_2-NO_2/N_2O_4$ , C. R. Mécanique 331 (2003) 365–372.
- [2] D. Desbordes, H.N. Presles, F. Joubert, C. Gbagdo Douala, Etude de la détonation de mélanges pauvres  $H_2-NO_2/N_2O_4$ , C. R. Mécanique 332 (2004) 993–999.
- [3] 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, Sér. IIB (2001) 687–692.
- [4] 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.
- [5] F. Joubert, Etude de la détonation de mélanges réactifs gazeux constitués d'un combustible ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ) et d'un oxyde d'azote,  $N_2O$  et  $NO_2/N_2O_4$ , Thèse de l'université de Poitiers (2001).
- [6] S. Rouvreau, Etude des caractéristiques dynamiques de détonation des mélanges  $2H_2+O_2$  dilués par les inertes monoatomiques He, Ar, Kr et diatomiques  $N_2$  à température ambiante  $T_0 = 293$  K pour des pressions initiales variant de 0,1 à 2,8 bar, Rapport de DEA, Université de Poitiers – ENSMA, 1996.
- [7] N. Djebaili Chaumeix, S. Abid, C.E. Paillard, Shock tube study of the nitromethane decomposition and oxidation, Shock Waves 1 (1997) 121–126.
- [8] A.A. Konnov, Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion modelling, Eurasian Chemical Technological J. 2 (2000) 257–264.
- [9] 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.
- [10] V.I. Manzhalëi, Sur la structure fine de la détonation dans les gaz, Fiz. Gor. I. Vzviva. 3 (1977) 470–473.