

ANNEXE

Note
sur l'interprétation du spectre d'absorption
dans l'ultra-violet d'un mélange $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$
soumis à la combustion lente

Par Ad. VAN TIGGELEN,

Docteur en Sciences,

Attaché à l'Institut National des Mines à Paturages.

Certains auteurs (1) ont mis en évidence la formation intermédiaire de l'aldéhyde formique dans la combustion lente du méthane en identifiant le spectre d'absorption dans l'ultra-violet du mélange en réaction à celui de l'aldéhyde formique.

En particulier, L. Coppens a montré que ce spectre caractéristique disparaît plus ou moins rapidement suivant les conditions initiales de pression et de température et qu'il disparaît presque complètement avant que s'établisse un maximum de pression. Ce maximum de pression s'obtient après quelques minutes environ et a été interprété comme étant dû à la formation de vapeur d'eau non condensée. Il n'a pas été donné d'explications à propos de la disparition de l'aldéhyde formique.

Or, cette disparition est incompatible aussi bien avec la théorie de l'hydroxylation de Bone préconisée par Coppens qu'avec le mécanisme en chaîne que nous avons accepté (2). Pour chacun de ces mécanismes en effet, la totalité du méthane entrant en combustion doit passer par le stade aldéhyde formique.

(1) L. COPPENS, *Annales des Mines de Belgique*, t. XLI, p. 177,

1940.
L. SLOTIN et D.W.G. STYLE, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 420, 1939.

(2) A. VAN TIGGELEN, *Annales des Mines de Belgique*, t. XLIII, p. 117, 1942; t. XLIV, p. 79, 1945.

Une explication très simple se présente cependant : l'aldéhyde formique formé intermédiairement est en très petite quantité (d'après Slotin et Style, on aurait $p_{\text{CH}_2\text{O}}$ max. = ~ 1 mm. Hg environ dans des mélanges de CH_4 chauffés vers 450°). Par contre, après un certain temps, il y a dans le mélange une grande quantité d'eau due à la combustion du méthane. Or, en présence d'eau, le CH_2O peut très bien former un composé hydraté $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ qui ne présente plus le spectre d'absorption de CH_2O (1). Dès lors, le spectre caractéristique du CH_2O peut effectivement disparaître avant le maximum de pression qui coïncide avec le maximum de la pression partielle d'eau.

Nous décrivons ici trois expériences effectuées d'une manière absolument identique à celles décrites par Coppens dans le travail cité plus haut. Ces trois expériences ont été faites à 548° , les pressions initiales étaient voisines de 750 mm. Hg, mais les gaz étaient initialement saturés d'eau à la température du laboratoire (voisine de 17°C). Etant donné le cadre très restreint de cette courte note, nous ne donnons ici que l'essentiel des données expérimentales afin d'en tirer ensuite succinctement les conclusions.

Expérience I.

Pression initiale (par extrapolation) : 751,8 mm. Hg.

Maximum de pression : 762,4 mm. après 6 minutes, puis chute régulière de pression pendant toute la durée de l'expérience.

Le mélange est initialement saturé de vapeur d'eau.

Composition initiale : CH_4 : 65,10 %; O_2 : 34,90 %.

Composition après 1 h. 17' de réaction à la température de 548° :
 H_2 : 0,415 %; O_2 : 18,07 %; CO : 8,45 %; CH_4 : 67,04 %;
 CO_2 : 5,756 %; C_xH_y : 0,275 %.

Volume initial : 532,77 cm^3 . Volume final : 264,25 cm^3 .

Expérience II.

Pression initiale : 750 mm. Hg (par extrapolation).

Maximum de pression : 742 mm. après 8 minutes, puis chute régulière de pression.

Mélange initialement sursaturé d'eau.

Composition initiale : CH_4 : 65,1 %; O_2 : 34,9 %.

(1) V. HENRI et SCHOU, Z. Physik, 49, 774, 1928.

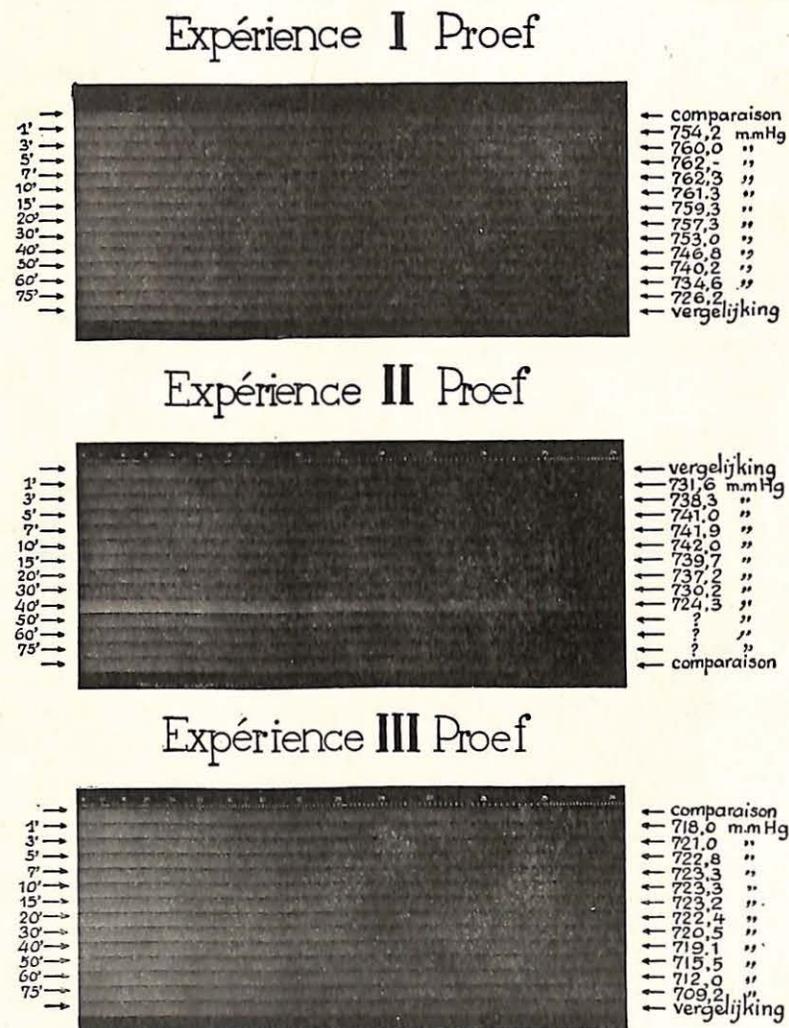


Fig.1



Composition après 1 h. 17' de réaction à la température de 548° :
 H_2 : 0,446 %; O_2 : 17,21 %; CO : 9,08 %; CH_4 : 66,92 %;
 CO_2 : 6,049 %; C_xH_y : 0,297 %.

Volume initial : 522,91 cm^3 . Volume final : 254,61 cm^3 .

Expérience III.

Pression initiale : 716 mm. Hg (par extrapolation).

Maximum de pression : 725,5 mm. après 8 minutes, puis chute régulière de pression.

Mélange initialement sursaturé d'eau.

Composition initiale : H_2 : 0,440 %; O_2 : 18,12 %; CO : 8,75 %;
 CH_4 : 66,68 %; CO_2 : 5,573 %; C_xH_y : 0,440 %.

Composition après 1 h. 17' de réaction à la température de 548° :
 H_2 : 0,605 %; O_2 : 8,50 %; CO : 12,90 %; CH_4 : 67,85 %;
 CO_2 : 9,711 %; C_xH_y : 0,465 %.

Volume initial : 522,02 cm^3 . Volume final : 288,16 cm^3 .

La figure 1 représente les spectres d'absorption des mélanges, pris à intervalles réguliers, pendant 1 minute 50 secondes (pour tous les détails expérimentaux, s'en référer au travail de Coppens). A côté de chaque spectre est indiqué le moment de la prise de spectre ainsi que la pression à ce moment; le temps zéro correspond à l'introduction du mélange dans la chambre de réaction.

Pour les trois expériences, les bandes du CH_2O ont pratiquement disparu pour le 4^e spectre après 7 minutes (en réalité, elles demeurent ensuite très faiblement apparentes sur le négatif, même jusque sur le dernier spectre pris à 1 h. 15').

INTERPRETATION

I. La durée de la période d'accroissement de pression est sensiblement réduite lorsque le mélange est initialement humide. Elle était de 10 minutes au moins pour l'expérience de Coppens, effectuée à partir d'un mélange sec, à même température et pression. De même, la période initiale, pendant laquelle les bandes d'absorption du CH_2O sont nettement perceptibles, a une durée égale ou inférieure à celle de l'accroissement de pression.

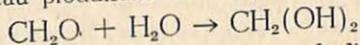
II. L'expérience III a été effectuée en partant d'un mélange formé des gaz résiduels provenant des expériences I et II. Il s'agissait donc d'un mélange qui à la fin des expériences I et II ne présentait plus les bandes du CH_2O .

Extraits de la chambre de réaction, refroidis puis réintroduits, ces gaz font donc réapparaître les mêmes bandes d'absorption. La meilleure interprétation de ce fait semble bien être celle qui fait jouer à la vapeur d'eau le rôle décrit plus haut.

III. L'observation d'un accroissement initial de pression, même en partant d'un gaz saturé d'eau à la température du laboratoire, ne peut s'interpréter qu'en admettant que la pression de vapeur d'eau à l'intérieur de la chambre de réaction est supérieure à la tension de vapeur de l'eau à la température du laboratoire, qui est celle des parois les plus froides de l'enceinte contenant le gaz (canalisations extérieures). Il doit bien en être ainsi, étant donné l'immobilité du mélange et la lenteur de diffusion de la vapeur d'eau pour venir se condenser sur les parois des canalisations extérieures. Cependant, on peut constater que le maximum de pression est inférieur dans notre cas que dans celui des mélanges initiaux secs.

CONCLUSIONS

En relevant le spectre d'absorption d'un mélange de CH_4 et de O_2 soumis à la combustion lente vers 548° , on observe très nettement, durant une période initiale assez courte, les bandes d'absorption caractéristique de l'aldéhyde formique. Leur disparition ultérieure ne signifierait pas que le CH_2O cesse de se former intermédiairement dans la combustion lente du méthane, mais elle pourrait s'interpréter par l'action de l'eau produisant un composé d'addition :



qui ne présente plus les bandes d'absorption de l'aldéhyde formique.

Paturages, le 15 mars 1944.
