

ANNEXE II

**Recherches sur la combustion du méthane.
Transition entre la combustion lente
et la combustion vive**

par M. VANPEE (*)

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude de la combustion des mélanges :
 $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$ et $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 + 8 \text{N}_2$
à des températures encadrant le point d'inflammation.

L'examen critique des courbes « pressions-temps » caractérisant l'évolution du système nous a permis de trancher la question toujours délicate de savoir si l'explosion est due aux effets thermiques de la réaction ou à la ramification de chaînes réactionnelles.

Nous montrons que l'inflammation du mélange $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$ est thermique, alors que celle du mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 8 \text{N}_2$ doit être attribuée à l'oxydation en chaînes ramifiées de l'oxyde de carbone formé par suite de la réaction :



précédant l'explosion.

Lorsqu'on introduit un mélange de méthane et d'oxygène (ou air) dans un récipient vide et chauffé à haute température, on observe, pour certaines conditions de température et de pression, l'inflammation spontanée du mélange.

Par exemple, celui correspondant à la composition théorique $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$ possède un domaine d'inflammation limité par la courbe représentée à la figure 1.

Tout point situé à droite de cette courbe donne lieu à une réaction explosive; tout point situé à sa gauche est le siège d'une combustion lente dont la vitesse ne devient cependant appréciable qu'à partir de 460°C environ.

Le but des expériences relatées ci-après a été de déterminer l'allure des phénomènes transitoires, lorsque l'on passe d'un domaine à l'autre par variation de la pression ou de la température.

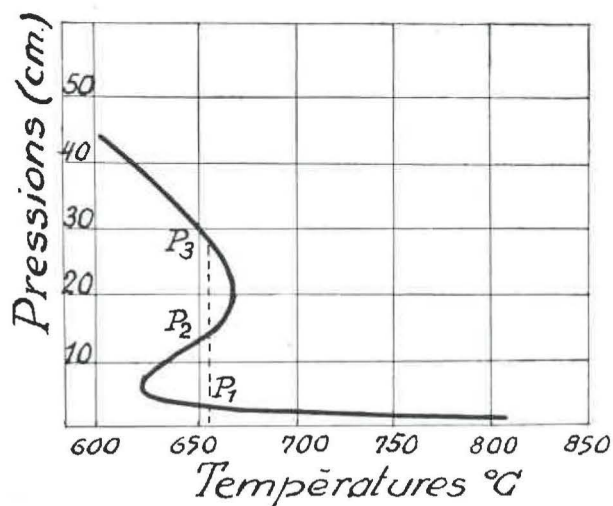


Fig. 1. — Domaine d'inflammation spontanée du mélange $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$ (Neumann et Serbinoff).

(*) Docteur en sciences chimiques attaché à l'Institut.

Description des expériences.

Nos observations ont été basées sur la mesure de la variation de pression consécutive à l'introduction des gaz dans une chambre de réaction, vidée au préalable et chauffée à la température de l'expérience.

L'inflammation est caractérisée par une montée rapide de la pression qui se distingue toujours nettement de celle, parfois rapide également, que peut donner la combustion lente dans certaines conditions.

La figure 2 est un schéma de l'appareil utilisé.

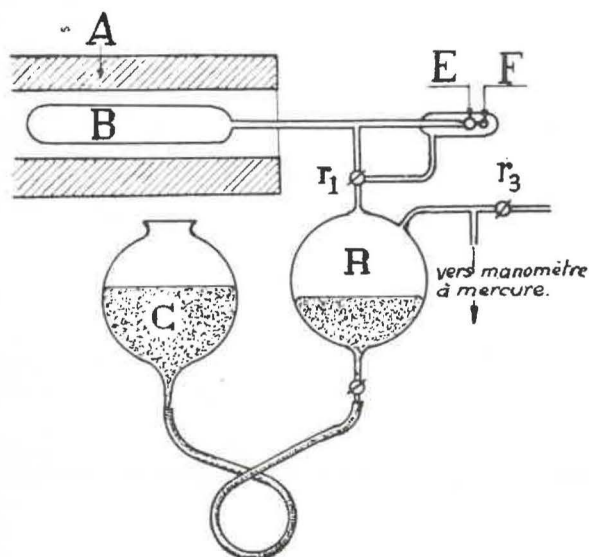


Fig. 2.

- A : Four.
- B : Chambre de réaction
- C : Boule de niveau.
- E : Membrane élastique en verre mince.
- F : Miroir sphérique.
- R : Réservoir à gaz.

Ce dernier est composé essentiellement d'un manomètre élastique, d'un matras cylindrique (B) en quartz (300 cc), d'un réservoir pour la préparation des mélanges gazeux et d'un manomètre à mercure ordinaire servant à lire les pressions initiales.

Le matras cylindrique est maintenu à une température constante, supérieure à 500° C, par un four électrique réglé automatiquement.

Le manomètre élastique est fixé à l'intérieur d'un tube hermétique au moyen d'une soudure interne. Il faut donc le considérer comme constitué de deux branches, l'une « intérieure » en communication permanente avec la chambre de réaction, l'autre, la branche extérieure, peut être isolée ou mise en communication avec la branche intérieure au moyen du robinet r₁. C'est la différence de pression entre ces deux branches qui provoque la déformation du manomètre. Celui-ci, comme l'indique la figure 3, a la forme d'une alvéole et porte un petit miroir sphérique servant à amplifier ses mouvements. Ceux-ci sont finalement traduits par le déplacement d'un spot lumineux et enregistrés sur du papier sensible. Ce papier est enroulé sur un tambour

tournant de sorte que l'enregistrement donne directement la variation de la pression en fonction du temps.

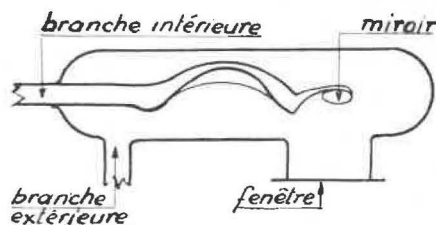


Fig. 3. — Manomètre élastique avec miroir.

Le réservoir R sert, comme nous l'avons indiqué plus haut, à préparer les mélanges gazeux. Il est relié par une branche latérale au manomètre à mercure. Les gaz y sont introduits ou évacués par le robinet r₃.

Le robinet r₁ à trois voies permet en outre de mettre en communication ou d'isoler simultanément le réservoir R, la chambre de combustion et la branche extérieure du manomètre.

Voici dès lors la marche d'une expérience. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on ferme r₁ et on introduit, par r₃ et aux pressions adéquates, le méthane et l'oxygène (ou air) nécessaire à la préparation du mélange. Par le va-et-vient du mercure dans le réservoir, le mélange combustible est rendu homogène.

Finalement, on amène le mercure à un niveau tel que l'on obtiendra, après détente des gaz dans la chambre de réaction, la pression désirée pour l'expérience. Cette détente, que l'on effectue le plus rapidement possible, est réalisée par ouverture brusque du robinet r₁. On referme celui-ci lorsque l'équilibre de pression est établi. D'après des expériences « à blanc » avec un gaz inerte, cet équilibre nécessite un temps de 3 à 5 secondes.

A partir de cet instant, la variation de pression provenant de la réaction se manifeste par le déplacement du spot lumineux du manomètre élastique.

Il va de soi que la méthode n'est applicable que lorsque la réaction possède une période d'induction. Pour les mélanges que nous avons étudiés, celle-ci a toujours été supérieure à 5 secondes.

Lorsque l'enregistrement est terminé, on mesure la pression dans le réservoir R. C'est la pression qui régnait dans la cellule de réaction au moment de l'introduction des gaz. On relève aussi la température du four.

Résultats.

Les enregistrements de A à E (fig. 4) relatent les résultats obtenus pour le mélange 2 CH₄ + O₂, à la température de 540° C.

A cette température, la pression limite d'inflammation est approximativement de 80 cm de Hg.

Comme on le voit, la pression initiale d'introduction des gaz a monté de 65 à 80 cm de Hg, les

autres conditions expérimentales restant inchangées.

A la pression de 63 cm, on constate que le mélange est le siège d'une combustion lente, l'élévation de pression observée provenant de la formation d'oxyde de carbone conformément à la réaction :



Pour des pressions plus élevées, la courbe des variations de pression présente une allure anguleuse dont l'importance va en s'accroissant quand on passe des diagrammes B à D.

Ce phénomène est dû à l'élévation de température résultant de la chaleur dégagée par la réaction, car il coïncide avec le moment où la vitesse de réaction passe par un maximum.

Nous avons d'ailleurs pu vérifier cette conclusion par une mesure directe, mais approximative de la température.

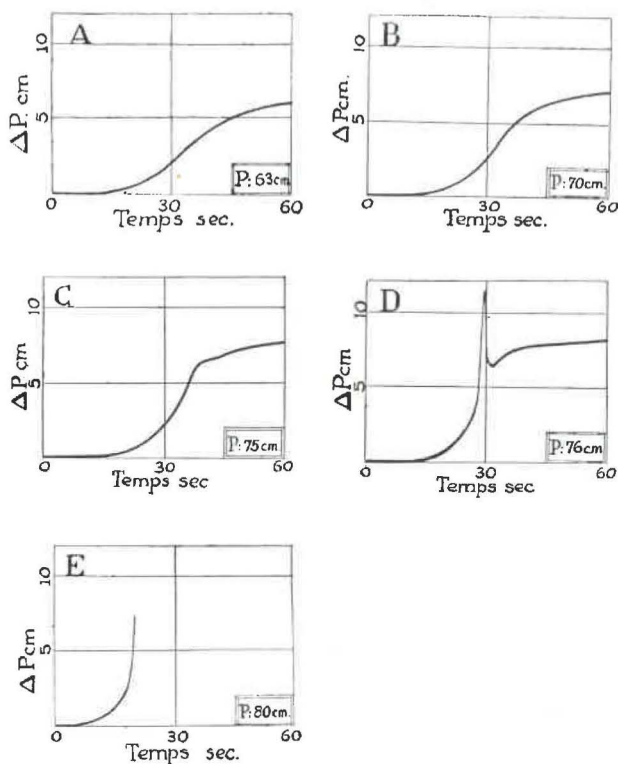


Fig. 4. — Combustion lente (A.B.C.D.) et vive (E) du mélange $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$. Température : 540°C .
 Passage d'un régime à l'autre par élévation progressive de la pression.

A cet effet, un fin fil de platine (40μ) était tendu au centre de la cellule de réaction. Ce fil constituait une des quatre branches d'un pont de Wheatstone, que l'on équilibrait au début de l'expérience avant l'introduction des gaz. L'élévation de la température au cours de la réaction produisait alors un changement de la résistance du fil de platine, occasionnant par là le déséquilibre du pont. Les déviations du galvanomètre traduisant ce déséquilibre étaient enregistrées sur le

papier sensible en même temps que la variation de pression.

On obtient alors un enregistrement tel que celui de la figure 5.

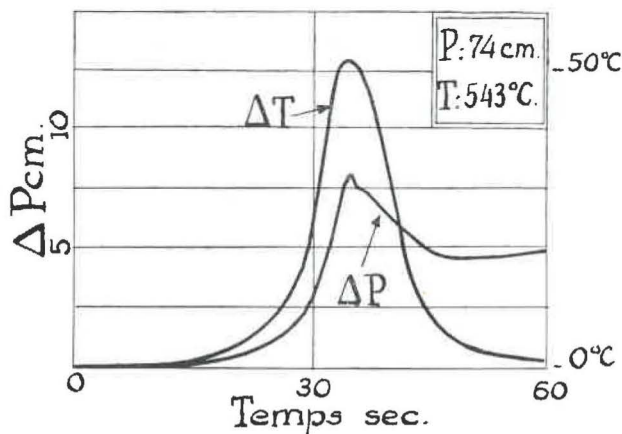


Fig. 5.

On voit que la crête de la courbe des pressions coïncide avec le maximum de température.

Dans les diagrammes A, B, C et D, la pression finale n'excède la pression initiale que de 8 cm tout au plus.

Lorsqu'on prolonge l'enregistrement, la pression atteint finalement celle correspondant à la consommation totale de l'oxygène et indiquée par l'équation (1).

Lorsqu'il y a inflammation (diagramme E), il en va tout autrement, la pression finale est alors beaucoup plus élevée; elle dépasse d'un tiers la pression initiale (fig. 6) comme il résulte de l'équation :

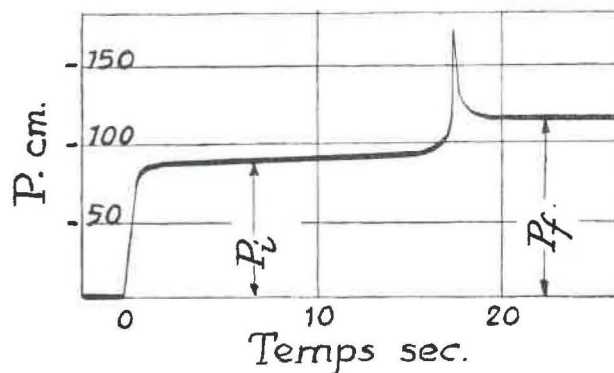
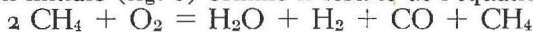


Fig. 6. — Inflammation du mélange $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$.
 Enregistrement de la pression à l'aide d'un manomètre peu sensible, la branche extérieure étant à la pression atmosphérique.

P_i : pression initiale : 83 cm Hg
 P_f : pression finale : 111 cm Hg
 Température : 515°C .

Les diagrammes précédents montrent que nous sommes ici en présence d'une inflammation thermique, entendant par là que c'est l'élévation de température due à la chaleur dégagée par la réaction qui est la cause réelle de l'inflammation.

Dans une étude récente sur la combustion lente du méthane (1), nous avons montré en effet que la vitesse d'oxydation (pour une même chambre de réaction) n'était fonction que de la composition chimique instantanée du mélange et de la température. Elle était indépendante du temps car, en interrompant la réaction par refroidissement, la vitesse de la transformation reprenait, après rétablissement de la température d'expérience, exactement la même valeur que s'il n'y avait pas eu interruption.

Ceci prouve que l'accélération initiale de la vitesse de réaction n'est pas due au développement d'un branchement de chaînes réactionnelles, mais plutôt à l'accumulation de substances (2) jouant le rôle de catalyseurs (Aldéhyde et eau).

Or, le début des courbes A à E offre les mêmes caractéristiques que celles de la combustion lente à plus basse température. Si nous observons une crête élevée dans la courbe de pression de l'expérience D, il n'y a aucun doute que celle-ci provient de la chaleur dégagée par la réaction lente elle-même. Si l'explosion ne s'est pas produite, c'est parce que l'augmentation de la vitesse de réaction occasionnée par l'élévation de température a été compensée par la diminution provenant de la consommation des réactifs ou de la formation de substances inhibitrices.

Lorsque ce dernier équilibre est rompu, on obtient alors l'inflammation comme l'indique la courbe E, relative à la pression de 80 cm.

Remarquons encore que, si l'explosion était due au branchement d'un processus en chaîne, on ne pourrait observer des périodes d'induction aussi longues (3) et la vitesse de réaction devrait s'élever beaucoup plus rapidement dès le début de la transformation.

Il ne serait plus possible, dans ce cas, de concevoir une élévation brusque de la pression (comme en C) sans aboutir nécessairement à l'inflammation.

Si les inflammations de méthane et d'oxygène sont thermiques, on ne s'explique pas pourquoi le domaine d'inflammation peut présenter pour certains mélanges une péninsule comme celle renseignée à la figure 1.

Rappelons en effet, qu'un des principaux succès de la théorie des réactions en chaînes ramifiées est précisément de donner une explication plausible à l'existence de plusieurs limites d'inflammation, telles que celles découlant de la figure 1.

Toutefois, il n'est pas prouvé que les points de la courbe (fig. 1) correspondent tous à des inflammations de méthane. D'après une remarque de Garner (4), les limites inférieures seraient dues à

l'explosion de l'oxyde de carbone provenant de la combustion lente du méthane. Dans ces conditions, il n'y aurait guère de difficultés à donner une explication à l'existence des trois limites d'inflammation, sans avoir recours à l'existence de chaînes ramifiées.

Les enregistrements de la figure 7, relatifs aux mélanges CH₄ + air à 9 % de méthane, donnent une confirmation à la remarque de Garner.

Le diagramme A (figure 7) est relatif à la pression de 73 cm et à la température de 680° C. Comme pour 2CH₄ + O₂, ce mélange est le

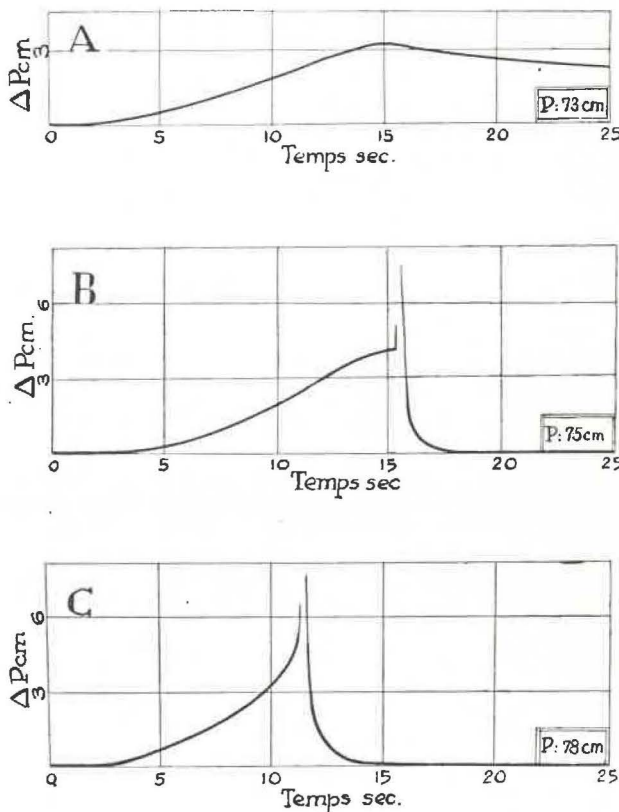
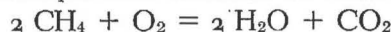


Fig. 7. — (A.B.C.) Combustion lente et inflammation du mélange méthane-air (9 % CH₄). Temp : 680° C. Pression variable.

siège d'une combustion lente en dessous de la limite d'inflammation. L'élévation de pression est due à la formation de CO. Ici, la courbe passe par un maximum, puis redescend asymptotiquement vers la pression initiale, du fait de la combustion ultérieure de l'oxyde de carbone.

La réaction globale correspond à l'équation stoechiométrique sans variation de volume :



A la limite d'inflammation (diagramme B, figure 7), nous observons au début le même phénomène de combustion lente, mais brusquement, alors que la presque totalité du méthane est transformé en CO, on assiste à une élévation instantanée de la pression, témoignant sans aucun doute de l'inflammation de l'oxyde de carbone et non du méthane.

Nous insistons sur la différence d'allure entre cette courbe et celle relative à l'inflammation du mélange 2CH₄ + O₂ (fig. 4, E). Alors que pour

(1) M. Vanpéc. Ann. Mines Belgique. T. 47, 1947-48, p. 111.

(2) Le mécanisme de Lewis et von Elbe, relatif à la combustion des hydrocarbures, rend bien compte de ce fait. Chem. Rev., 21, 285 (1937).

(3) C'est pour répondre à une objection de ce genre que Semenov a imaginé l'existence de réactions en chaînes à ramifications dégénérées. Quoique cette hypothèse puisse dans une certaine mesure rendre compte des faits ici observés, nous préférons adopter un point de vue strictement expérimental.

(4) Garner. Proc. Roy. Soc. London. A. 157, 503 (1936).

cette dernière on passait insensiblement de la combustion lente à l'explosion, cette fois la vitesse de réaction a conservé une valeur fixe pendant un laps de temps, est passée par un maximum et semblait déjà tendre vers zéro lorsque brusquement elle est passée par une valeur infinie. C'est précisément le genre de phénomène auquel on doit s'attendre si l'inflammation de l'oxyde de carbone, auquel nous attribuons la cause de cette explosion, est due, elle, à une ramification de chaînes réactionnelles.

Cette discontinuité dans la courbe de pression ne se manifeste cependant plus pour les points situés franchement dans le domaine d'inflammation. La courbe C en est un exemple. Ici, l'on passe d'une façon continue du régime de combustion lente à celui de l'explosion.

Sans doute, faut-il voir là un effet de la montée de la température analogue à celui que nous avons observé pour les mélanges $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$ et faut-il dans ce cas attribuer l'explosion aux effets combinés de la chaleur de réaction et de la ramification des chaînes (Point critique de Semenov).

Des quelques essais que nous avons effectués jusqu'à présent, il ressort que les inflammations de méthane et d'oxygène sont thermiques pour les mélanges riches en méthane.

Pour les mélanges riches en oxygène, il donnerait plutôt lieu à des inflammations d'oxyde de carbone (en chaînes ramifiées) et le retard à l'inflammation ne serait dans ce cas que le temps nécessaire à la formation d'une quantité suffisante de CO pour permettre l'explosion.

SAMENVATTING

Dit werk betreft de studie van de verbranding der mengsels :

$2 \text{CH}_4 + \text{O}$ en $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 + 8 \text{N}_2$
op temperaturen juist onder en juist boven het ontvlammingspunt.

Het kritisch onderzoek der curven « drukking-tijd », die het verloop van het stelsel kenmerken, heeft ons toegelaten de steeds kiese vraag te beantwoorden of de ontploffing aan thermische uitwerk-

selen van de reactie te wijten is of aan de vertakking der reactieketens.

Wij tonen aan dat de verbranding van het mengsel $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$ van thermische aard is, terwijl die van het mengsel $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 + 8 \text{N}_2$ dient toegeschreven aan de ontvlaming in vertakte ketens van koolstofmonoxyde, dat gevormd wordt tengevolge van de reactie :

$2 \text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O}$,
die de ontploffing voorafgaat.