

ANNEXE

**Le domaine d'inflammation du méthane
aux basses pressions**

M. VANPEE, et G. FALLY,
Docteur en Sciences Chimiste-Assistant.

SAMENVATTING.

In deze bijdrage wordt aangetoond dat het mechanisme van de ontvlaming van de methaan- en zuurstofmengsels bij lage druk en met een gehalte aan zuurstof groter dan 63 %, identisch is aan dat van de waterstof- zuurstofmengsels.

De auteurs steunen deze conclusie op de volgende feiten :

- 1) Op het ogenblik waarop de vlam in een mengsel van de initiale samenstelling $CH_4 + 2O_2$ verschijnt, is er praktisch geen methaan meer aanwezig. Dit wordt verbruikt gedurende de inductieperiode en de ontploffing ontstaat in een midden waarvan de samenstelling benaderend de volgende is : CH_4 : 3,7 %; CO : 14,8 %; H_2 : 2,9 %; O_2 : 17,2 %; CO_2 : 10 %; H_2O : 50 %.
- 2) De mengsels die minder dan 63 % zuurstof bevatten, vertonen slechts een enkele ontvlambaarheidsgrens.
- 3) Stikstof oefent dezelfde invloed uit op de tweede ontvlambaarheidsgrens van methaan als op deze van waterstof.
- 4) Rekening houdend met de samenstelling op het ogenblik van de ontvlaming kan men, door toepassing van de empirische formule die de invloed geeft, uitgeoefend door de inerte gassen op de grens P_2 van de waterstof- zuurstofmengsels, de grens P_2 berekenen van de mengsels methaan en zuurstof en men verkrijgt aldus waarden die in goede overeenstemming zijn met de proeven.
- 5) Gedurende de inductieperiode speelt het methaan een dubbele rol, deze van voortbrenger van CO en van H_2 , zoals reeds vermeld, en deze van inhibitieur; het is slechts op het ogenblik waarop het praktisch omgezet is, dat de vlam zich kan instellen.
- 6) Voortgaande op het huidig aangenomen mechanisme van de verbranding van methaan, waterstof en kooloxyde en van de reactie $CH_4 + O = CH_2 + H_2O$ die, volgens de auteurs, rekening houdt met de rol van het methaan als inhibitieur, hebben zij een grensontploffingswaarde (P_2) bepaald die in goede overeenstemming is met de proeven.

Vervolgens wordt aangetoond dat de theorieën volgens dewelke de ontploffing te wijten zou zijn aan een proces van kettingreacties met ontaardende vertakkingen, niet steekhoudend blijkt in het domein van de ontvlaming bij lage druk.

Daarentegen bestaat er boven de bovenste grens P_2 geen enkele fundamentele opwerking tegen deze theorieën.

(1) Deze studie valt in het kader der opzoekingen die sinds 1958 aan onze Dienst voor Wetenschappelijke Navorsingen werden toevertrouwd.

Zij kon doorgevoerd worden dank zij de geldelijke hulp van het Nationaal Instituut voor de Steenkolen nijverheid.

Een belangrijke toelage van dit organisme heeft ons namelijk in de mogelijkheid gesteld wetenschappelijk materiaal van eerste gehalte aan te kopen, dat ons zal toelaten in de komende jaren onze kennis over het mechanisme van de verbranding van het methaan, verder uit te breiden.

Wij nemen deze gelegenheid te baat om de uitdrukking van onze erkentelijkheid aan onze collega de Hr. J. Venter, Directeur van het Nationaal Instituut voor de Steenkolen nijverheid en aan zijn Beheerraad te hernieuwen.

RESUME.

Dans ce travail, nous montrons que le mécanisme d'inflammation aux basses pressions des mélanges de méthane et d'oxygène, dont la teneur en oxygène est supérieure à 65 %, est identique à celui des mélanges oxhydriques.

Nous arrivons à cette conclusion en nous basant sur les faits suivants :

- 1) Au moment où la flamme apparaît dans un mélange de composition initiale $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, il n'y a pratiquement plus de méthane présent. Celui-ci a été consommé durant la période d'induction et l'explosion se déclenche dans un milieu dont la composition est approximativement la suivante : CH_4 : 3,7 % ; CO : 14,8 % ; H_2 : 2,9 % ; O_2 : 17,2 % ; CO_2 : 10 % ; H_2O : 50 %.
- 2) Les mélanges contenant moins de 65 % d'oxygène ne présentent plus qu'une seule limite d'inflammation.
- 3) L'azote exerce la même influence sur la seconde limite d'inflammation du méthane que sur celle de l'hydrogène.
- 4) En tenant compte de la composition réalisée au moment de l'inflammation et en appliquant la formule empirique donnant l'action des gaz inertes sur la limite P_2 des mélanges oxhydriques, on peut calculer la limite P_2 des mélanges méthane + oxygène et l'on trouve ainsi des valeurs en bon accord avec l'expérience.
- 5) Durant la période d'induction, le méthane joue un double rôle, celui de producteur de CO et de H_2 , déjà signalé, et celui d'inhibiteur. Ce n'est qu'au moment où celui-ci est pratiquement transformé que la flamme peut s'établir.
- 6) A partir des mécanismes actuellement admis pour la combustion du méthane, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone et de la réaction $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ qui, selon nous, tient compte de l'effet inhibiteur du méthane, nous avons pu établir une condition limite d'explosion (P_2) en bon accord avec l'expérience.

Il est montré ensuite que les théories selon lesquelles l'explosion serait due au développement d'un processus en chaînes à ramifications dégénérées, sont insoutenables dans le domaine d'inflammation aux basses pressions.

Par contre, au-dessus de la limite supérieure P_3 , il n'y a aucune objection fondamentale contre ces théories.

(*) Cette étude rentre dans le cadre de celles confiées depuis 1958 à notre Service de Recherches Scientifiques.

Elle a pu être poursuivie grâce à l'aide pécuniaire de l'Institut National de l'Industrie Charbonnière.

Une subvention importante de cet organisme nous a permis notamment de faire l'achat d'un matériel scientifique de premier ordre, qui nous permettra dans les années à venir d'étendre nos connaissances sur le mécanisme de la combustion du méthane.

Nous saisissons cette occasion pour renouveler l'expression de notre gratitude à notre collègue M. J. Venter, Directeur d'Inchar et à son Conseil d'Administration.

J. FRIPAT,
Directeur de l'I.N.M.

INTRODUCTION.

Neumann et Serbinoff (1) ont montré que les mélanges de méthane et d'oxygène présentent trois pressions limites d'inflammation lorsque la teneur en combustible est comprise entre 2,5 et 57 %. Les trois limites se rejoignent pour former une courbe en S, délimitant aux basses pressions un domaine d'inflammation ayant la forme d'une péninsule dont la pointe est dirigée vers les températures décroissantes (Fig. 1). Pour une température donnée T, l'explosion ne peut avoir lieu que si la pression est comprise entre deux valeurs P_1 et P_2 ou est supérieure à une troisième valeur critique $P_3 > P_2$, au delà de laquelle il y a inflammation quelle que soit la pression.

A cet égard, le méthane semble se comporter comme l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'hydrogène phosphoré, etc., gaz pour lesquels on a également observé le phénomène des trois limites d'inflammation, qui s'explique alors par l'existence d'un mécanisme en chaînes ramifiées.

Mais l'analogie entre le méthane et les combustibles cités plus haut n'est que superficielle, car, contrairement à ce que l'on observe pour ces derniers, les explosions de méthane et d'oxygène sont précédées aux faibles pressions d'une période d'induction considérable. Durant celle-ci, il se forme, comme Sadownikow (2) l'a montré le premier, des quantités importantes d'oxyde de carbone, et Semenov (3) fit remarquer que la péninsule du domaine d'inflammation serait plutôt due à l'oxyde de carbone qu'au méthane.

Les résultats de Sadownikow furent confirmés plus tard par Garner et Ham (4), qui ont étudié l'oxydation du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ à la température de 670°C et aux pressions comprises entre P_1 et P_2 . Par des analyses effectuées sur le mélange en réaction, ces auteurs ont mis en évidence que la majeure partie du gaz combustible, présent immédiatement avant l'apparition de la flamme, était constituée d'oxyde de carbone et d'hydrogène. L'en-

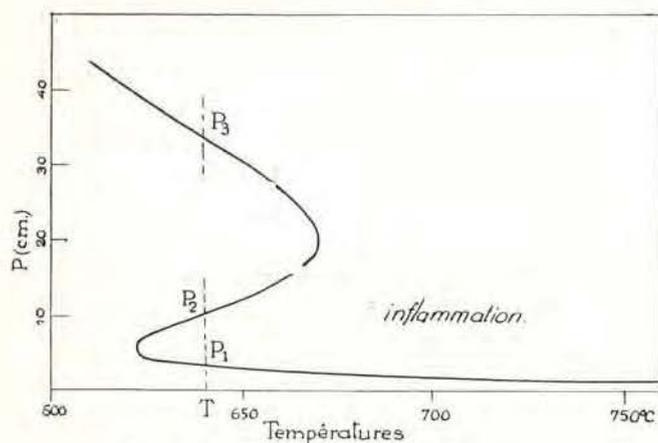


Fig. 1. — Domaine d'inflammation spontanée du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$. (Neumann et Serbinoff.)

registrement de la pression semblait d'autre part indiquer que la réaction explosive se déclenchait au moment où la vitesse d'oxydation globale atteignait son maximum. Cette dernière constatation amena les auteurs à la conclusion que la flamme était amorcée par la combustion lente qui la pré-

cède. Nous le verrons par la suite, cette hypothèse ne permet pas de donner une explication satisfaisante à l'existence de la limite P_2 .

Nous avons d'ailleurs constaté récemment (5) que la flamme n'apparaissait pas toujours au moment où la combustion lente atteignait son maximum de vitesse, mais bien souvent un certain temps après celui-ci. Tel était le cas pour le mélange ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$) aux environs de sa température d'inflammation. Ceci semblait indiquer que l'origine de la flamme n'était liée d'aucune manière à une vitesse critique de réaction bien définie, mais dépendait plutôt de la composition atteinte par le mélange immédiatement avant l'explosion; P_1 et P_2 seraient alors simplement les limites caractéristiques des mélanges mixtes d'oxyde de carbone et d'hydrogène, dilués dans une atmosphère composée principalement de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.

Si cette interprétation pouvait paraître évidente à première vue, il fallait toutefois pour la justifier répondre à l'objection suivante : pourquoi le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ n'explose-t-il pas dès que la pression partielle de l'oxyde de carbone, formé durant la période d'induction, dépasse sa première pression limite d'inflammation ? Afin d'éclaircir ce point, de nouvelles expériences étaient nécessaires.

I. — LES LIMITES D'INFLAMMATION.

Les limites d'inflammation ont été déterminées par introduction rapide des gaz dans un récipient vidé à préalable et maintenu à une température constante (méthode du pyromètre).

1) Appareillage.

L'appareil utilisé à cette fin est représenté schématiquement par la figure 2. Il est le même en principe que celui déjà décrit dans un travail antérieur (5). Il comprenait essentiellement une chambre de réaction en quartz, une jauge de pression et un réservoir servant à préparer les mélanges gazeux.

Les tubulures de jonction de ces différents organes étaient en verre capillaire afin de pouvoir résister aux explosions qui se propageaient avec violence dans les parties froides de l'appareil lorsque la pression était supérieure à 30 cm.

À ce propos, signalons que l'explosion ne donnait jamais lieu à l'onde de choc à l'intérieur de la cellule elle-même. L'onde de choc ne se développait que dans les tubulures extérieures, l'effort maximum s'exerçant à leurs extrémités; lorsque l'appareil était brisé, c'était, soit en r_2 , soit à la jauge de pression. On remédiait à cet inconvénient en soudant latéralement un long capillaire très épais, destiné à recevoir le choc. Dans ces conditions, l'appareil résistait facilement aux explosions provoquées aux pressions inférieures à 50 cm. En dessous de 20 cm, la flamme ne se propageait plus dans le capillaire, elle venait mourir un peu avant la sortie du four à l'endroit du joint quartz-pyrex reliant la cellule à l'appareil.

La chambre de réaction était maintenue à une température constante, à un degré près, au moyen

d'un four réglé automatiquement. Sa température était relevée au moyen d'un thermocouple, fréquemment étalonné par comparaison avec un thermomètre à gaz.

La jauge de pression était constituée par une membrane en verre mince, soudée dans un tube pouvant communiquer à la branche intérieure de la membrane par le robinet r_2 . Les déformations de la membrane étaient enregistrées au moyen d'un petit miroir qui projetait un spot lumineux sur du papier sensible enroulé sur un tambour tournant.

Telle qu'elle était montée, la jauge pouvait servir à mesurer, soit la pression totale, soit directement la variation de pression accompagnant la transformation.

Dans le premier cas, r_2 restait constamment fermé au cours des différentes manipulations que comportait une expérience.

Dans le second cas, r_2 était ouvert pendant l'introduction des gaz qui pénétraient à la fois dans les deux branches de la jauge. Quelques secondes après cette opération, on fermait r_2 . Les déplacements du spot lumineux donnaient alors les variations de pression subies à partir de l'instant initial.

Nous avons utilisé des jauges de sensibilités très différentes suivant les variations de pression à mesurer. Dans tous les cas, leurs déviations étaient proportionnelles à la pression, à condition que le tambour enregistreur fût placé à plus de deux mètres du miroir. La plus sensible donnait une déviation de 6 cm environ par cm de Hg. Aux pressions supérieures à 12 cm de Hg, le choc subi au moment de l'explosion devenant trop violent, cette jauge était remplacée par une autre moins sensible, mais plus robuste, donnant 1 à 2 mm par cm de Hg.

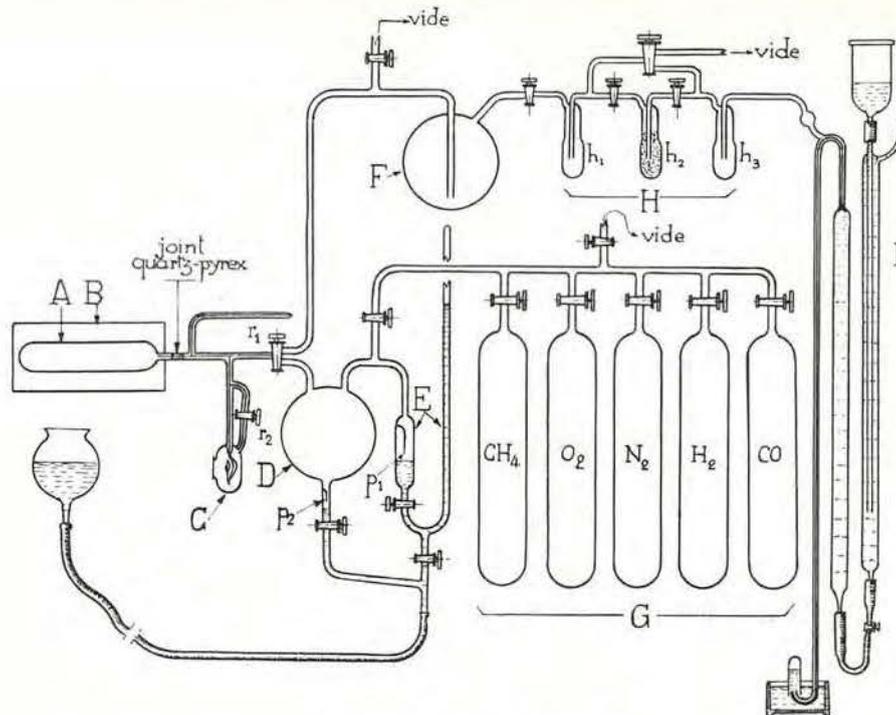


Fig. 2. — Schéma de l'appareil.

- A : Récipient de mesure en quartz;
 B : Four;
 C : Jauge de pression;
 D : Réservoir;
 E : Manomètre à mercure;
 F : Volume de détente;
 G : Réservoirs à gaz;
 H : Appareil de fractionnement des gaz;
 h_1, h_2, h_3 condensateurs à air liquide (h_2 contient de la silice colloïdale);
 I : Pompe d'extraction à mercure.

Le premier mode d'enregistrement était généralement adopté lorsqu'on utilisait la jauge peu sensible, tandis que le second convenait mieux à la jauge sensible, car aux faibles pressions les retards à l'in-

flammation étaient très longs.

Les figures 3 et 4 reproduisent exactement à l'échelle les enregistrements obtenus suivant l'un et l'autre de ces deux modes opératoires.

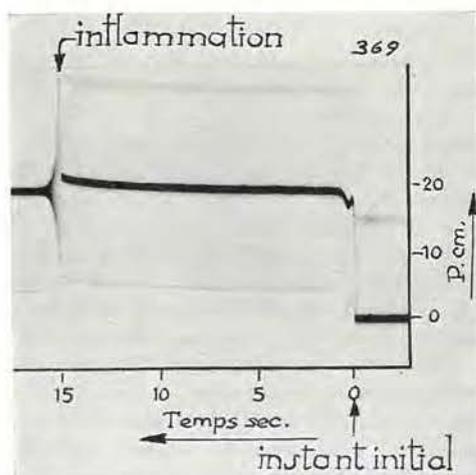


Fig. 3. — Enregistrement des variations de pression au cours du temps dans le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ à $T : 665^\circ\text{C}$ et pour une pression initiale $P_0 = 19,50 \text{ cm Hg}$ supérieure à $P_3 = 19 \text{ cm Hg}$.

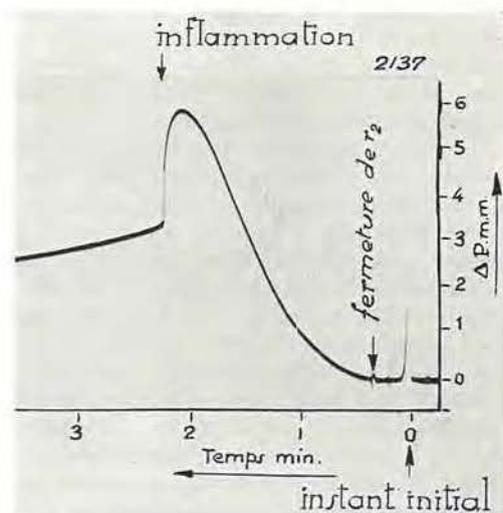


Fig. 4. — Enregistrement des variations de pression au cours du temps dans le mélange $5\text{CH}_4 + 9\text{O}_2$, $T : 651^\circ\text{C}$, $P_0 : 5,78 \text{ cm}$ compris entre P_1 et P_2 .

Dans la figure 3, le spot lumineux donne à chaque instant la pression régnant dans la chambre de réaction. Au moment de l'introduction des gaz, celle-ci passe en moins de $1/5$ de seconde, de O à P_0 . A partir de cet instant, la pression monte progressivement jusqu'au moment de l'inflammation, qui est indiqué par une interruption dans la courbe : l'indice subit alors une impulsion tellement rapide qu'il n'impressionne plus le papier sensible.

Dans la figure 4, le spot donne l'accroissement de pression à partir de l'instant initial. Les déplacements rapides et irréguliers que l'on observe au début de la courbe ne sont pas significatifs; ils sont dus simplement au fait que les gaz ne pénètrent pas également vite dans les deux branches du manomètre élastique. Ces perturbations ne durent d'ailleurs que quelques secondes et l'égalité de pression est vite rétablie. C'est alors que l'on ferme le robinet r_2 afin de séparer les deux branches. Cette opération est visible sur le diagramme où elle se manifeste par quelques vibrations.

La pression monte ensuite progressivement et passe par un maximum. Celui-ci dépassé, la pression baisse rapidement et bientôt l'on constate l'interruption caractéristique de l'explosion. La pente que l'on observe encore après l'explosion sera expliquée par la suite.

Les mélanges combustibles étaient préparés dans le réservoir D et les quantités de méthane et d'oxy-

gène qu'on y introduisait successivement étaient mesurées à l'aide du manomètre E.

Un système de pompes, comprenant une pompe rotative à huile et une pompe à diffusion à vapeur de mercure, montées en série, permettait d'obtenir un vide de 0,001 mm de Hg dans tout l'appareil.

2) Mode opératoire.

Une fois le mélange préparé, on réalisait le vide dans la cellule de réaction. On y introduisait ensuite les gaz et, 3 à 5 secondes après, lorsque l'équilibre de pression était atteint, on l'isolait à nouveau en fermant le robinet r_1 . On observait l'inflammation, soit directement, soit par le déplacement du spot lumineux et la jauge de pression. Lorsqu'il s'agissait de déterminer P_1 , les retards étant de l'ordre de plusieurs minutes et parfois de plusieurs heures, l'observation directe devenait trop pénible et l'on s'en référait à l'enregistrement. L'expérience terminée, on relevait la température du four et la pression régnant dans le réservoir. Cette dernière était évidemment égale à la pression initiale.

Si un essai avait donné lieu à l'inflammation, le suivant était effectué à une pression inférieure ou supérieure selon qu'il s'agissait de déterminer P_3 et P_1 , ou P_2 . On opérait ainsi de proche en proche jusqu'au moment où la limite était atteinte. Dans le tableau I, nous donnons un exemple de détermination des limites P_1 , P_2 et P_3 .

TABLEAU I.

Mélange $CH_4 + 2O_2$				
Pression cm Hg	Température centigrade	Observations	Retard inflammation secondes	Durée d'observation secondes
1,20	678°	+	1.167	1.167
1,12	id	+	1.386	1.386
1,09	id	+	1.497	1.497
1,00	id	+	1.677	1.677
0,96	id	+	1.820	1.820
0,94	id	+	2.075	2.075
0,90	id	—		2.520
$P_1 = 0,92$ cm Hg				
13,70	661°	—		205
11,79	id	—		240
10,50	id	—		250
9,10	id	+	68	68
9,80	id	+	69	69
10,05	id	—		240
$P_2 = 9,93$ cm Hg				
24,70	661°	—		44
26,86	id	+	7	7
25,80	id	+	8	8
25,60	id	—		30
24,88	id	+	10	10
24,29	id	+	11	11
$P_3 = 25,95$ cm Hg				
+ : Inflammation				
— : Non inflammation				

3) Résultats expérimentaux.

a) Reproductibilité.

Un de nos premiers objectifs fut de mettre au point une technique nous permettant d'obtenir des résultats reproductibles.

La détermination de la limite P_2 n'offre aucune difficulté, celle-ci étant indépendante des conditions de parois. Il n'en est pas de même des limites P_3 et P_1 que nous traiterons séparément.

La limite P_3 . — Le traitement à froid de la chambre de réaction ne semble avoir aucune influence. C'est au cours des essais que les modifications apparaissent. Dans une cellule fraîche, la limite est plus élevée que dans une cellule usagée. Ce n'est qu'après 10 à 20 explosions effectuées à la même température qu'elle atteint une valeur minimum fixe, plus ou moins reproductible. Si entre deux mesures successives on porte le récipient à une température supérieure à 800°C, la seconde détermination fournit des valeurs plus élevées, l'écart pouvant aller jusqu'à 15 %. En répétant un nombre suffisant d'explosions, la limite baisse cependant et retombe finalement à sa valeur initiale. Laisser entrer l'air dans la chambre avait un effet similaire à celui de la surchauffe, mais moins tenace, six explosions suffisant en général pour ramener le point à la bonne valeur.

Toutes ces variations acquièrent plus d'importance lorsque le mélange est plus riche en oxygène et lorsque la température est plus basse. C'est ainsi que, pour le mélange $\text{CH}_4 + 4\text{O}_2$, il devient bien difficile d'obtenir une limite tant soit peu définie en dessous de 580°C.

Ces constatations nous ont conduit à adopter une technique dont voici l'essentiel.

On commençait par déterminer P_3 à la température la plus basse à expérimenter. A cette fin, on effectuait un certain nombre d'explosions destinées à accommoder la cellule. Lorsque la limite avait atteint sa valeur minimum stable, on recherchait le point suivant correspondant à une température plus élevée. En allant ainsi vers les températures croissantes, la chambre restait « accommodée », et il n'était plus nécessaire de refaire plusieurs explosions avant de déterminer P_3 à la température suivante.

Les résultats obtenus de cette manière étaient satisfaisants, car en recommençant une nouvelle série de déterminations on retrouvait les anciennes valeurs de P_3 à 4 % près, tantôt par excès, tantôt par défaut.

La limite P_1 . — Cette limite est sensible au traitement à froid de la cellule de réaction. Le recouvrement de la paroi par un film de chlorure de sodium fournit des valeurs de P_1 plus élevées que celles obtenues dans un récipient neuf ou traité par un acide. Mais contrairement à ce que l'on observe pour P_3 , P_1 ne varie pas au cours de déterminations successives dans la même cellule.

A l'exception d'une seule, toutes nos séries de mesure ont donné pour P_1 des valeurs très faibles inférieures à 5 cm de Hg. La série d'expériences faisant exception, et dans laquelle P_1 était de 2 à 3 fois supérieur aux valeurs précédentes, a été

effectuée dans un récipient neuf n'ayant subi aucun traitement. Malgré de nombreuses tentatives, il nous a été impossible de reproduire ces résultats par la suite.

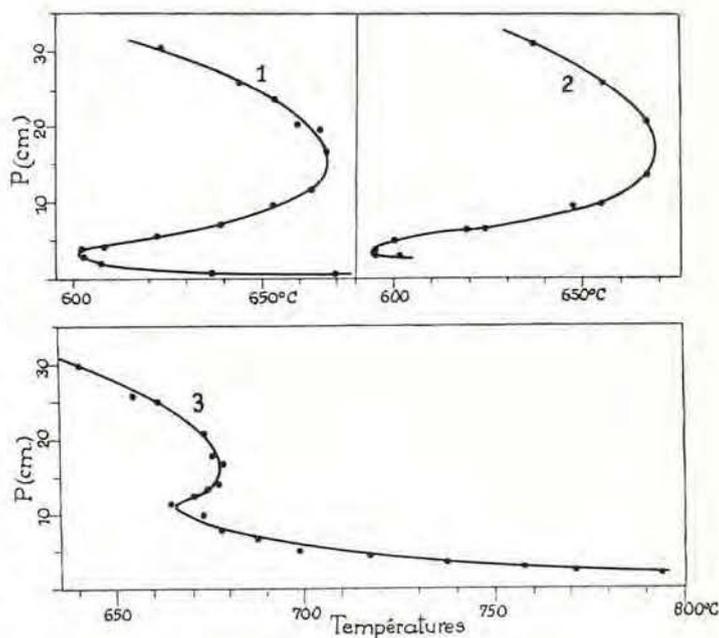


Fig. 5. — Influence de l'état de la paroi sur le domaine d'inflammation du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, dans un récipient en quartz : \varnothing 3,5 cm.

Volume 121 cc - Courbe 1 (traité à l'acide nitrique);
 Courbe 2 (traité au mélange chromique);
 Courbe 3 (non traité).

La figure 5 illustre les observations ayant fait l'objet de ces derniers paragraphes. Elle donne trois courbes en S relatives au mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ et déterminées dans le même récipient en quartz de 121 cm³ de capacité et de 3,5 cm de diamètre. La courbe 1 a été obtenue après lavage du récipient à l'acide nitrique et la courbe 2, après lavage au mélange chromique. On constate que pour ces deux séries les valeurs des limites sont sensiblement les mêmes. Ceci montre le genre de reproductibilité que l'on obtient en procédant comme indiqué plus haut. La courbe 3 a été obtenue dans le récipient neuf. On voit que P_2 et P_3 n'ont guère subi d'altérations; par contre, les valeurs de P_1 sont beaucoup plus élevées que dans les deux premiers cas.

La courbe donnée par Neumann et Serbinoff (1) est située entre nos deux courbes extrêmes.

b) Influence du diamètre.

Dans la figure 6, nous donnons les résultats de deux séries d'expériences effectuées dans des récipients de diamètre différent. Ces courbes n'ont pu être achevées vers les basses pressions car les retards à l'inflammation y devenaient extrêmement longs, plus de 1 heure à la pression de 1,5 cm. Nous avons toutefois pu constater qu'à 650°C la limite P_1 était inférieure à 1,5 cm dans les deux cas.

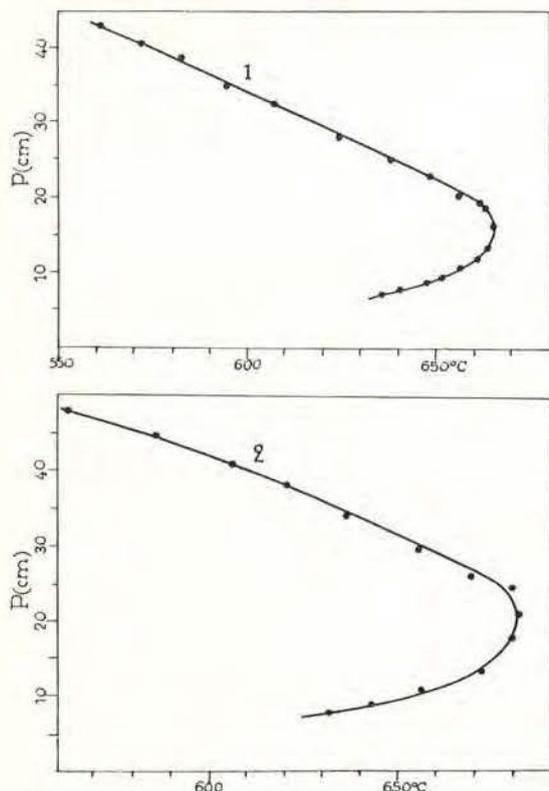


Fig. 6. — Influence du diamètre sur les limites P_2 et P_3 du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ (1) récipient \varnothing 4,6 cm; volume 272 cc. (2) récipient \varnothing 2,6 cm; volume 76 cc.

Le fait le plus saillant est ici la faible dépendance de P_2 à l'égard du diamètre. Quant à la limite P_3 , elle augmente quand diminue le diamètre, mais il n'a pas été possible d'établir une relation quantitative.

c) Influence de l'azote.

Les limites du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$ (méthane + air) ont été définies dans trois séries de mesures différentes. La première et la deuxième série ont été effectuées dans les récipients de 4,6 et 2,6 cm de diamètre pour lesquels, rappelons-le, nous n'avons pu trouver P_1 . La troisième série a été accomplie dans le récipient neuf de 5,3 cm de diamètre ayant fourni pour P_1 le système de valeurs

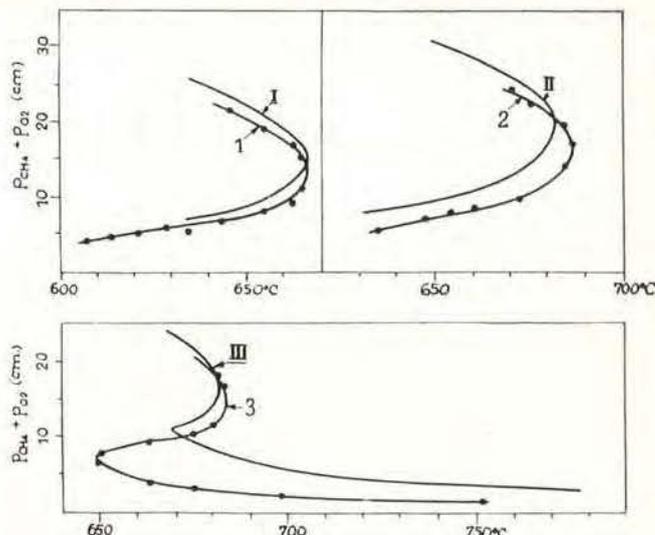


Fig. 7. — Influence de l'azote sur les limites P_2 et P_3 du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$.
 Courbes 1, 2 et 3 : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$.
 Courbes I, II et III : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$.
 1, I dans récipient : \varnothing 4,6 cm; V : 276 cc.
 2, II » » : \varnothing 2,6 cm; V : 76 cc.
 3, III » » : \varnothing 5,3 cm; V : 121 cc.

élevées. Les résultats de ces expériences sont donnés par les courbes 1, 2 et 3 de la figure 7, où les ordonnées représentent la somme des pressions partielles de méthane et d'oxygène. En regard de chacune de ces courbes figurent celles — I, II, III — relatives au mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ auxquelles il faut les comparer.

En ce qui concerne P_3 et P_2 , l'azote agit simplement comme diluant n'ayant qu'une faible influence sur la position de ces limites. Nous verrons plus tard comment ces faits peuvent s'interpréter. Quant à la limite P_1 , déterminée dans la cellule moyenne, elle subit une diminution appréciable indiquant par là que le coefficient de recombinaison des centres actifs à la paroi était ici très élevé.

d) Influence de la composition du mélange.

Nous avons étudié quatre mélanges de composition légèrement différente et dont la teneur en mé-

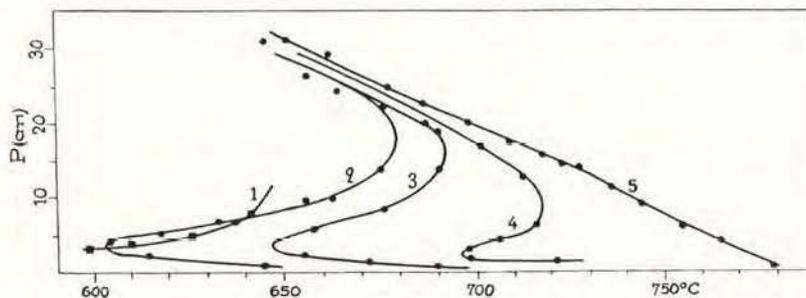


Fig. 8. — Domaine d'inflammation des mélanges :
 1 : 5 $\text{CH}_4 + 20\text{O}_2$
 2 : 5 $\text{CH}_4 + 10\text{O}_2$
 3 : 5 $\text{CH}_4 + 9\text{O}_2$
 4 : 5 $\text{CH}_4 + 8,5\text{O}_2$
 5 : 5 $\text{CH}_4 + 8\text{O}_2$
 Récipient : \varnothing 5,3 cm; V : 121 cc.

thane était comprise entre 55,5 et 58,5 % : $5\text{CH}_4 + 10\text{O}_2$, $5\text{CH}_4 + 9\text{O}_2$, $5\text{CH}_4 + 8,5\text{O}_2$ et $5\text{CH}_4 + 8\text{O}_2$. Un autre mélange $5\text{CH}_4 + 20\text{O}_2$, beaucoup plus riche en oxygène, a également été examiné. Les résultats sont représentés par la figure 8. Ils ont été obtenus dans le récipient de 5,5 cm de diamètre après un traitement à l'acide nitrique.

On remarque que le mélange $5\text{CH}_4 + 8\text{O}_2$ ne présente plus qu'une seule pression limite d'inflam-

mation P_3 , les trois limites n'apparaissant que pour le mélange $5\text{CH}_4 + 8,5\text{O}_2$. La péninsule des basses pressions s'avance de plus en plus vers les températures décroissantes au fur et à mesure que le mélange s'enrichit en oxygène. Cet effet est extrêmement sensible, car une différence de 1 % seulement dans la composition du mélange fait passer le sommet de la péninsule de 600 à 650°C.

II. — ANALYSE DES GAZ AU COURS DE LA REACTION.

Afin de pouvoir capter le mélange en voie de transformation, un ballon d'une capacité de 1 litre avait été soudé à l'une des branches du robinet à deux voies r_2 (Fig. 2).

Le ballon était relié d'autre part à un dispositif de fractionnement des gaz à basse température (6), permettant d'effectuer la séparation de ceux-ci en quatre groupes distincts :

- 1) H_2 (non condensé);
- 2) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ (condensé à -210°C);
- 3) $\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ (adsorbés par la silice colloïdale à -180°C);
- 4) $\text{CO}_2 +$ hydrocarbures supérieurs (condensés à -180°C).

Dans chaque groupe, l'analyse se poursuivait par les méthodes classiques usuelles, basées sur des combustions et des absorptions par les réactifs appropriés. Le condensat retenu à la température de -80°C et renfermant principalement de l'eau n'était pas analysé.

Les quantités de gaz mis en œuvre dans chaque expérience étaient déterminées à l'aide du réservoir D, dont le volume, lorsque le mercure affleurait aux pointes de verre p_1 et p_2 , était très exactement connu. On mesurait la pression et la température avant et après l'introduction du mélange dans la chambre de réaction et la quantité de gaz y ayant pénétré était donnée par différence.

Les progrès de la réaction étaient suivis au moyen de la jauge de pression. Au moment voulu, on manœuvrait rapidement le robinet r_1 afin d'amener les gaz dans le ballon de détente. La pression était ainsi réduite instantanément au dixième de sa valeur primitive et la réaction était pratiquement stoppée. Quelques instants après, tous les gaz, à l'exception de l'hydrogène, étaient condensés dans l'appareil de fractionnement. L'analyse portait donc sur la totalité de ceux-ci et donnait la composition exacte du mélange en réaction au moment de la détente.

Nous avons réalisé deux séries d'expériences dont les résultats sont consignés aux tableaux II et III.

TABLEAU II

Mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$			
	Avant explosion		Après explosion
	n° 37	n° 36	n° 38
Pression initiale en cm de Hg	8,60	8,61	8,60
Température	640°C	640°C	640°C
Captage du gaz après	64"	80"	96"
CH_4 mis en œuvre cm^3 (a)	3,09	3,14	3,15
O_2 mis en œuvre cm^3	6,24	6,35	6,37
Analyse :			
H_2 cm^3 (a)	0,31	0,31	0
CH_4 »	1,68	0,39	0,09
C_2H_6 »	0,08	0,05	0,05
CO »	1,05	1,56	0
CO_2 »	0,21	1,04	2,95
O_2 »	4,37	1,87	0,22
H_2O calculé (b)	2,29	5,28	6,40

(a) Ramené à 0° et 760 mm Hg.
 (b) L'eau est exprimée dans les mêmes unités que les gaz non condensables et a été déterminée par différence.

Dans la première série, relative au mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, la pression d'introduction était comprise entre P_1 et P_2 et l'explosion avait lieu 85'' après l'instant initial. Les analyses 37 et 36 donnent la composition des gaz au cours de la période d'induction et l'analyse 38 donne celle-ci après l'explosion.

On voit que durant la période d'induction le méthane subit une combustion lente donnant naissance à de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'eau. L'hydrogène et l'oxyde de carbone instables, s'oxydent à leur tour avec formation d'eau et d'anhydride carbonique. Immédiatement avant l'apparition de la flamme, la composition du mélange s'établit comme suit : H_2 : 2,9 %; CH_4 : 3,7 %; C_2H_6 : 0,5 %; CO : 14,8 %; CO_2 : 9,9 %; O_2 : 17,8 %; H_2O : 50,2 %. La majeure partie du gaz combustible est donc de l'oxyde de carbone. L'hydrogène cependant jouera le rôle prépondérant dans le mécanisme d'inflammation, car, comme Norrish (7) l'a montré, le mécanisme d'inflammation des mélanges mixtes d'hydrogène et d'oxyde de carbone contenant plus de 2 mm d'hydrogène s'identifie avec celui de l'hydrogène pur.

L'analyse 38 montre que l'inflammation entraîne la combustion complète de tous les gaz, à l'exception du méthane contenu dans les tubulures capillaires.

Qualitativement, les résultats mentionnés ici sont en accord avec ceux de Garner et Ham, qui ont effectué une série d'analyses sur le même mélange à la température de 677°C et à la pression de 8 cm. Notre méthode a cependant permis de mettre en évidence la formation d'éthane, non renseignée auparavant. Toutefois en ce qui concerne le méthane

et l'oxygène, Garner et Ham (4) trouvent des valeurs supérieures aux nôtres avant et après explosion. Cette différence provient sans doute du fait que les analyses de ces expérimentateurs n'ont porté que sur une fraction des gaz mis en œuvre et que l'espace nuisible de leur récipient de mesure était beaucoup plus important dans leur appareil que dans le nôtre.

La seconde série d'analyses, effectuée sur le mélange $5\text{CH}_4 + 8,5\text{O}_2$ et à la température de 680°C, est divisée en deux groupes. Dans le premier (expériences 41 et 42), la pression initiale est comprise entre P_1 et P_2 et dans le second (expériences 47 et 48), elle est supérieure à P_3 .

Dans chaque groupe, une analyse était effectuée, l'une immédiatement avant l'inflammation, l'autre immédiatement après celle-ci.

L'expérience 41 montre qu'au moment où la flamme apparaît dans ce mélange, la composition des gaz est analogue à celle que l'on observe pour le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; mais l'explosion elle-même donne lieu (exp. 42) à une formation importante d'hydrogène. Le bilan de l'explosion s'établit comme suit :

Gaz consommés		Gaz formés	
CO :	0,75 cm^3	H_2 :	0,34 cm^3
CH_4 :	0,47 »	CO_2 :	1,29 »
O_2 :	1,53 »	H_2O :	0,62 »
C_2H_6 :	0,04 »		

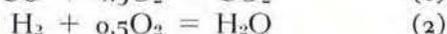
TABLEAU III

	Mélange $5\text{CH}_4 + 8,5\text{O}_2$			
	Avant explosion n° 41	Après explosion n° 42	Avant explosion n° 47	Après explosion n° 48
Pression initiale cm Hg	6,91	6,94	14,51	14,51
Température	680°C	680°C	681°C	681°C
Captage des gaz après	42''	45''	12''	16''
CH_4 mis en œuvre cm^3 (a) ...	2,746	2,66	5,68	5,674
O_2 mis en œuvre cm^3 (a)	4,774	4,64	9,80	9,786
Analyse :				
H_2 cm^3 (a)	0,32	0,66	0,39	1,62
CH_4 »	0,54	0,07	3,52	0,15
C_2H_6 »	0,07	0,03	0,13	0,02
CO »	1,31	0,56	1,48	1,66
CO_2 »	0,52	1,81	0,16	3,72
O_2 »	1,56	0,23	7,04	0,36
H_2O calc. (b)	3,85	4,47	3,36	9,64

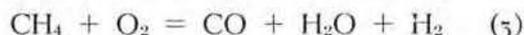
(a) Ramené à 0° et 760 mm Hg.
 (b) L'eau est exprimée dans les mêmes unités que les gaz non condensables à la température ordinaire et a été déterminée par différence.

Ce bilan suggère que la succession des événements dans la flamme est la suivante :

1) Inflammation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène par un mécanisme qui sera discuté plus loin, suivant les réactions globales :



2) Cette inflammation entraîne celle du méthane avec formation d'hydrogène selon l'équation :



3) Lorsque l'oxygène est en défaut, c'est de l'importance relative des réactions (1), (2) et (5) que dépend la composition finale, mais si celui-ci est

en excès, l'inflammation entraîne la combustion complète de tous les gaz.

Au-dessus de P_3 , les phénomènes paraissent être entièrement différents. Ici, la période d'induction est relativement courte et l'explosion a lieu (Exp. 47) dans un milieu contenant comme gaz combustible principalement le méthane. C'est donc à ce dernier que l'on doit imputer l'origine de la flamme. La succession des événements est cette fois inversée et l'on aura :

1) Inflammation du méthane suivant un mécanisme encore mal défini, mais où les effets thermiques de la combustion lente jouent certainement un rôle.

2) Inflammation induite du CO et de l'hydrogène formés dans la flamme.

III. — INHIBITION DES FLAMMES D'OXYDE DE CARBONE ET D'HYDROGENE PAR LE METHANE.

Tous les résultats expérimentaux relatés jusqu'ici conduisent logiquement à cette conclusion simple que la péninsule du domaine d'inflammation du méthane aux basses pressions est due à l'inflammation de l'oxyde de carbone.

Pour admettre définitivement cette hypothèse, il faut toutefois répondre à une objection que nous avons déjà soulevée et dont on comprendra clairement la signification par l'examen des courbes 1 et 2 de la figure 9.

Ces courbes donnent les variations de la pression au cours de deux expériences effectuées sur le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, respectivement aux pressions de 2 cm et 3,35 cm de Hg comprises entre P_1 et P_2 . L'augmentation de pression est ici égale, en première approximation, à la pression partielle d'oxyde de carbone formé. Si l'on admet que la seule cause

de l'inflammation est la formation d'oxyde de carbone, on ne comprend pas pourquoi les pressions partielles de ce gaz, au moment de l'explosion, sont si différentes dans les deux expériences considérées. Il semblerait logique, ou bien qu'il n'y ait pas eu d'explosion dans la première expérience, ou bien que celle-ci se soit produite dans la seconde à l'endroit marqué d'une flèche.

Par ailleurs, on constate que l'inflammation a lieu très tardivement dans les deux cas, sans doute quand la majeure partie du méthane est transformée. Ceci suggère immédiatement que le méthane inhibe la combustion de l'oxyde de carbone. Nous avons soumis ce point à une vérification expérimentale directe qui nous a donné des résultats nettement positifs.

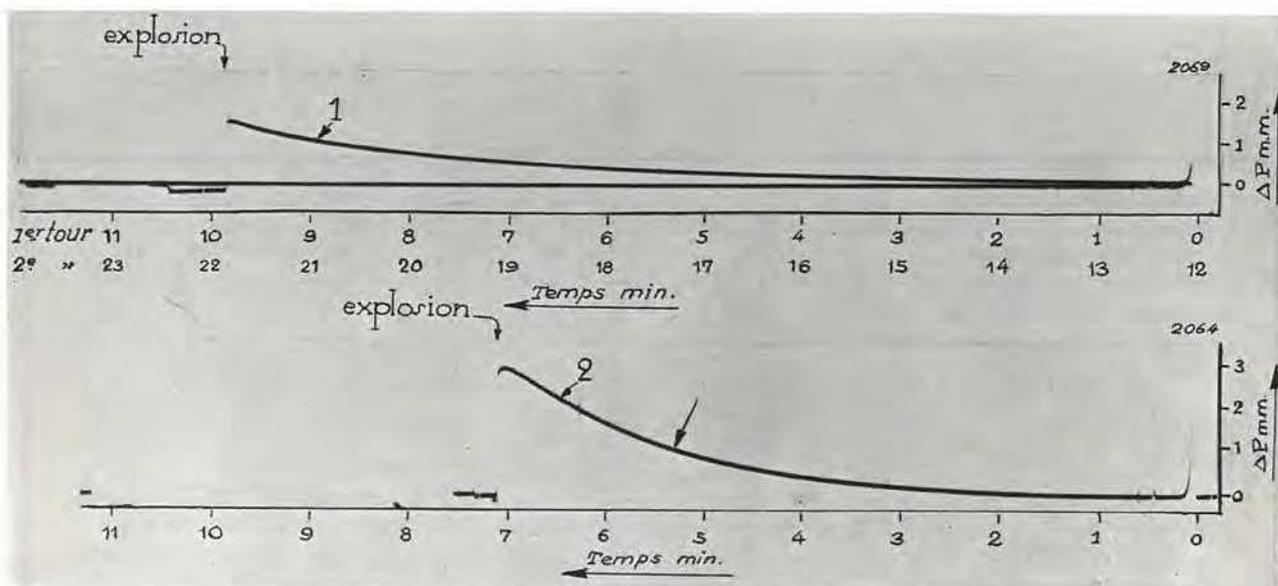


Fig. 9. — Variations de pression au cours du temps dans le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ entre P_1 et P_3 à 656°C .

Courbe 1. $P_0 = 2,00$ cm Hg

Courbe 2. $P_0 = 3,35$ cm Hg

A cet effet, on a préparé un mélange théorique $2\text{CO} + \text{O}_2$ pour lequel on a d'abord recherché la limite inférieure d'inflammation. Celle-ci était de 1,27 cm à 663°C . Au-dessus de cette limite, c'est-à-dire dans la péninsule d'inflammation de l'oxyde de carbone, la flamme apparaissait sans retard dès l'introduction des gaz dans la chambre de réaction.

On a ensuite préparé les deux mélanges suivants :

- 1) $6\text{CO} + 1\text{CH}_4 + 5\text{O}_2$;
- 2) $6\text{CO} + 2\text{CH}_4 + 7\text{O}_2$.

En introduisant ceux-ci dans le récipient de mesure, sous une pression comprise entre les limites d'inflammation P_1 et P_2 de l'oxyde de carbone, nous avons constaté qu'ils ne s'enflammaient pas immédiatement. Il existait un certain retard d'autant plus grand que la concentration en méthane était plus élevée et la température plus basse.

Dans le tableau IV, on trouvera le détail de ces expériences. Comme le montre l'enregistrement de la figure 10, la pression reste pratiquement constante pendant toute la période d'induction, indiquant par là que le méthane inhibe également l'oxydation lente. Un peu avant l'explosion, la pression monte

légèrement. C'est l'indice d'une combustion partielle du méthane avec formation de CO.

L'inflammation des mélanges oxyhydriques est également inhibée par le méthane. Le tableau V le montre clairement.

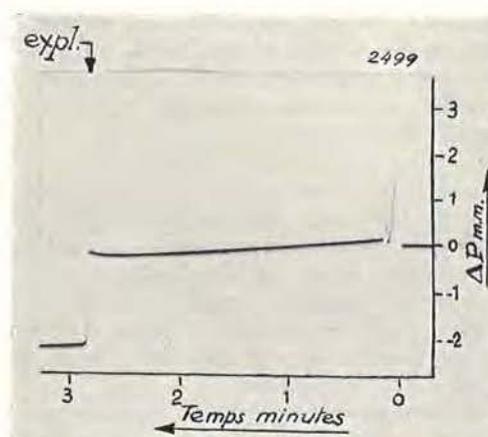


Fig. 10. — Variations de pression au cours du temps dans le mélange $6\text{CO} + 1,5\text{CH}_4 + 6\text{O}_2$
 $T : 589^\circ\text{C}$ $P_0 : 1,58 \text{ cm Hg.}$

TABLEAU IV
Inhibition de la flamme d'oxyde de carbone par le méthane.

Mélange	Pression	Température	Retard à l'inflammation
$2\text{CO} + \text{O}_2$	5,00	663°C	0
	4,25	id	0
	2,65	id	0
	2,00	id	0
	1,67	id	0
	1,36	id	0
$6\text{CO} + 1\text{CH}_4 + 5\text{O}_2$	1,27 limite P_1	id	Non inflammation
	4,50	659°C	4"
	4,12	id	2"
	5,96	id	2" 2/5
	5,80	id	2" 2/5
	5,60	619°C	5"
$6\text{CO} + 2\text{CH}_4 + 7\text{O}_2$	5,47	id	5"
	4,33	662°C	20"
	4,15	id	21"
	5,98	id	22"
	5,79	id	21"
	5,62	id	23"
	5,46	id	22"

TABLEAU V
Inhibition de la flamme d'hydrogène par le méthane.

Mélange	Pression (cm)	Température	Observations
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	5,90 à 0,55	630°C	Inflammation sans retard
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 0,33\text{CH}_4$	2,99	630°C	Non inflammation
	2,66	id	id
	3,15	id	id

IV. — DISCUSSION DES RESULTATS ET INTERPRETATION THEORIQUE.

Dans ce chapitre, il sera uniquement question des limites P_1 et P_2 ; nous n'aborderons pas le problème complexe et encore mal défini de la limite supérieure P_3 .

L'ensemble de nos résultats nous permet, dès à présent, de décrire les phénomènes ayant lieu lors d'une explosion de méthane dans le domaine d'inflammation aux basses pressions. Ceux-ci se déroulent en deux étapes :

1) Période d'induction : Durant celle-ci, le méthane subit une combustion lente donnant naissance à de l'eau, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Ces deux derniers gaz s'oxydent ensuite avec formation d'eau et d'anhydride carbonique. Normalement, lorsque la pression partielle d'hydrogène ou d'oxyde de carbone dépasse une certaine valeur, la flamme devrait apparaître, mais celle-ci est inhibée par le méthane.

2) Inflammation : Lorsque la majeure partie du méthane est consommé, l'explosion se déclenche, si la pression est comprise entre P_1 et P_2 . Les limites P_1 et P_2 s'identifient de la sorte avec les limites des mélanges $xH_2 + yCO + zO_2$, dilués dans une atmosphère de vapeur d'eau (50 %), d'anhydride carbonique et d'un peu de méthane.

Le problème ainsi posé, nous allons examiner comment ces divers phénomènes peuvent s'interpréter à la lumière des mécanismes actuellement admis pour l'oxydation du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène (*).

1) Période d'induction. - Combustion simultanée du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Ces combustibles ont déjà fait l'objet de recherches antérieures, aux températures comprises entre 400 et 450°C et aux pressions voisines de 76 cm. La combustion des mélanges (CH_4 , CO , O_2) a été étudiée par l'un de nous (5) et celle des mélanges (H_2 , CO , O_2 , CH_4) par M. Van Meerssche (8) et A. Van Tiggelen et ses collaborateurs (14).

Nous nous proposons d'examiner si les résultats obtenus à 450°C restent valables aux températures réalisées dans nos expériences actuelles, c'est-à-dire entre 610 et 700°C.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser de prime abord, les lois régissant ces combustions simultanées sont en réalité très simples. La raison en est que certains centres actifs sont communs aux chaînes droites d'oxydation du CH_4 , du CO et de l' H_2 . De ce fait, des liens sont créés entre les diverses combustions, qui s'expriment lorsque la réaction est stationnaire par des équations indé-

pendantes du temps, reliant entre elles les concentrations des corps en réaction. C'est la détermination expérimentale de ces équations de liaison qui permettra finalement d'établir le degré de parenté entre les diverses chaînes réactionnelles.

Une autre loi simple que l'on rencontre dans ces combustions, est que leur cinétique globale est régie par le composé le plus réactionnel.

C'est ainsi qu'à la température de 450°C, où les mélanges de ($CO + O_2$) sont parfaitement stables, la vitesse d'oxydation du CO en présence de CH_4 est proportionnelle à la vitesse d'oxydation du CH_4 , laquelle n'est pas influencée appréciablement par l'oxyde de carbone.

Dans la combustion simultanée du méthane, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, le méthane de nouveau impose sa cinétique à la réaction globale, tandis que dans la combustion simultanée de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, celle-ci est régie par l'hydrogène.

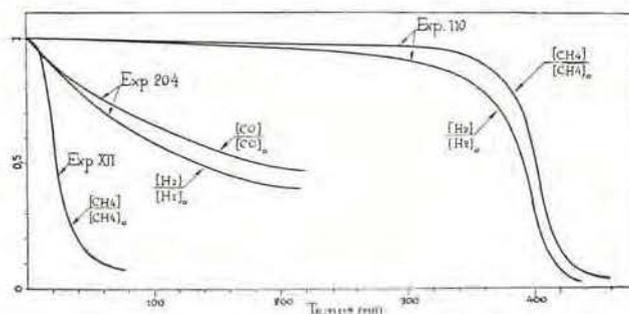


Fig. 11. — Combustions simultanées du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Exp. XII : $CH_4 + 2O_2$ P_0 : 50 cm Hg; T : 454°C.

Exp. 204 : $H_2 + CO + O_2$ P_0 : 69 cm Hg; T : 458°C.

Exp. 110 : $CH_4 + H_2 + 2O_2$ P_0 : 70 cm Hg; T : 447°C.

M. Van Meerssche (8).

Ces faits sont illustrés par la figure 11 où sont consignés les résultats de trois expériences effectuées dans des conditions comparables, l'expérience XII se rapportant au mélange $CH_4 + 2O_2$, l'expérience 110 au mélange $H_2 + CH_4 + 2O_2$ et l'expérience 204 au mélange $H_2 + CO + O_2$.

Dans l'expérience 110, on constate que les vitesses de combustion du méthane et de l'hydrogène varient parallèlement l'une à l'autre. Si l'on ne considère pas la période d'induction pendant laquelle la combustion est considérablement influencée par l'hydrogène, ces vitesses sont comparables à celle que l'on observe dans l'expérience XII en l'absence d'hydrogène. D'autre part la comparaison de l'expérience 110 à l'expérience 204 montre la profonde modification que subit l'oxydation de l'hydrogène, lorsqu'on ajoute du méthane à ce gaz. Enfin dans l'expérience 204, on constate que l'oxyde de carbone normalement stable à 450°C s'oxyde parallèlement à l'hydrogène.

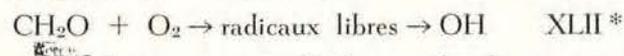
Ce comportement est la conséquence du fait que le corps le plus réactionnel, ici le CH_4 , est celui

(*) Le lecteur trouvera d'excellents exposés sur le mécanisme de ces réactions dans les ouvrages suivants : (5) Semenov : « Chemical Kinetics and Chain Reactions », Oxford Clarendon Press, 1955. - (9) Prettre : « Réactions en chaînes », Hermann, 1936. - (10) Jost : « Explosion and Combustion Processes in Gases », McGraw, Hill, 1946. - (11) Lewis et Von Elbe : « Combustion, Flames and Explosions », Academic Press, 1951.

qui joue le rôle le plus important dans l'initiation des centres actifs.

Comme la plupart des processus naturels d'initiation celui relatif à la combustion du méthane reste extrêmement obscur. Ce que l'on sait à ce sujet, c'est que l'aldéhyde formique ne doit pas être étranger à ce processus. Ce corps jouerait à la fois le rôle d'initiateur et de premier intermédiaire dans les étapes successives de la combustion, d'où l'allure autocatalytique de la réaction.

C'est l'action de l'oxygène sur la formaldéhyde, primitivement formée par une réaction obscure de paroi, qui fournirait les premiers radicaux libres nécessaires à l'établissement des chaînes et dont le principal est le radical OH :

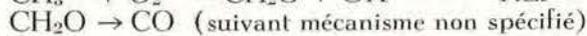
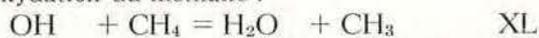


Les chaînes peuvent dès lors se développer normalement et, en tenant compte des mécanismes probables de l'oxydation du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on peut admettre pour la combustion simultanée de ces trois gaz à 450°C la suite de réactions :

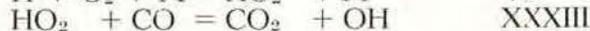
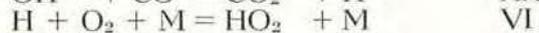
Initiation :



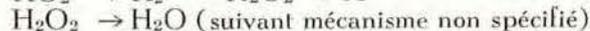
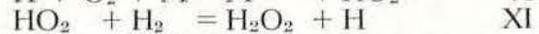
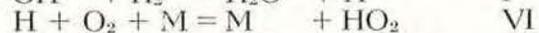
Oxydation du méthane :



Oxydation de l'oxyde de carbone :



Oxydation de l'hydrogène :



Rupture :



Ce mécanisme est incomplet, car nous avons omis de spécifier les réactions de transformations ultérieures de l'aldéhyde formique et de l'eau oxygénée, premiers intermédiaires stables des combustions du méthane et de l'hydrogène. Nous supposons que ces réactions, encore mal connues et donnant naissance finalement à de l'oxyde de carbone, de l'eau et de l'hydrogène, ne modifient pas appréciablement les concentrations stationnaires des radicaux libres. Nous négligeons également les réactions de destruction des radicaux OH, H et CH₃ aux parois, car on sait que leur vie moyenne est relativement courte par rapport à HO₂ qui, de ce fait, devient le principal véhicule de la rupture des chaînes. Enfin, nous admettons que la

concentration des radicaux est uniforme dans tout le volume de réaction.

Malgré ces simplifications, le mécanisme proposé rend bien compte des principaux caractères cinétiques de la réaction entre 400 et 450°C.

Notamment l'effet inhibiteur de l'hydrogène pendant la période d'induction s'explique par la réaction I qui consomme sans les restituer les radicaux OH nécessaires à la formation d'aldéhyde formique. Au début de la transformation, l'initiation des centres sert donc principalement à alimenter les chaînes d'oxydation de l'hydrogène VI et XI, au détriment de celles du méthane donnant naissance à l'aldéhyde formique. Ceci s'observe dans l'expérience 110 de la figure 11 où l'on voit que l'hydrogène commence à brûler avant le méthane.

Lorsque l'oxyde de carbone apparaît, les radicaux OH consommés par la réaction I ne sont plus entièrement perdus, car une fraction de ceux-ci est restituée à la phase gazeuse par le jeu des réactions VI et XXXIII. A partir de ce moment, l'inhibition s'atténue de plus en plus et les trois combustions se poursuivent parallèlement.

Le schéma proposé plus haut permet de calculer théoriquement les vitesses de transformation du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Celles-ci sont données par les équations :

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_{40} [\text{CH}_4] [\text{OH}] \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_{32} [\text{CO}] [\text{OH}] + k_{33} [\text{CO}] [\text{HO}_2] - k_{40} [\text{CH}_4] [\text{OH}] \quad (2)$$

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_{11} [\text{H}_2] [\text{HO}_2] + k_1 [\text{H}_2] [\text{OH}] \quad (3)$$

où k_n est la constante de vitesse de la réaction n et où les symboles entre crochets représentent les concentrations moléculaires.

Les concentrations stationnaires de OH et HO₂ se déduisent du système d'équations :

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 0 = \text{I} + k_{41} [\text{O}_2] [\text{CH}_3] + k_{33} [\text{CO}] [\text{HO}_2] - k_{40} [\text{CH}_4] [\text{OH}] - k_{32} [\text{CO}] [\text{OH}] - k_1 [\text{H}_2] [\text{OH}]$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_{40} [\text{CH}_4] [\text{OH}] - k_{41} [\text{O}_2] [\text{CH}_3]$$

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = 0 = k_6 [\text{O}_2] [\text{M}] [\text{H}] - k_{33} [\text{CO}] [\text{HO}_2] - k_{11} [\text{H}_2] [\text{HO}_2] - K_{12} [\text{HO}_2]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_{32} [\text{CO}] [\text{OH}] + k_1 [\text{H}_2] [\text{OH}] + k_{11} [\text{H}_2] [\text{HO}_2] - k_6 [\text{O}_2] [\text{M}] [\text{H}]$$

(*) Les réactions élémentaires sont ici numérotées de la même façon que dans l'ouvrage « Combustion, Flames and Explosions », de Lewis et Von Elbe.

où I représente la vitesse d'initiation des centres et $K_{12}[\text{HO}_2]$ leur vitesse de rupture.

La résolution de ce système donne pour $[\text{OH}]$ et $[\text{HO}_2]$ les valeurs suivantes :

$$[\text{OH}] = \frac{I}{K_{12}} \frac{K_{12} + k_{33}[\text{CO}]}{k_1[\text{H}_2] + k_{32}[\text{CO}]} \quad (4);$$

$$[\text{HO}_2] = \frac{I}{K_{12}} \quad (5)$$

La vitesse de combustion du méthane étant proportionnelle à $[\text{OH}]$, l'effet inhibiteur de l'hydrogène durant la période d'induction se manifeste ici par le terme $k_1[\text{H}_2]$ figurant au dénominateur du second membre de l'équation (4).

Lorsque $[\text{CO}]$ devient important, on peut négliger K_{12} et $k_1[\text{H}_2]$ vis-à-vis de $k_{33}[\text{CO}]$ et $k_{32}[\text{CO}]$ et l'on obtient pour $[\text{OH}]$ une valeur directement proportionnelle à $[\text{HO}_2]$:

$$[\text{OH}] = \frac{k_{33}}{k_{32}} \frac{I}{K_{12}} \quad (6)$$

Dans ce cas limite où l'on remarque que l'inhibition par l'hydrogène n'apparaît plus, les chaînes sont très longues et l'hydrogène est principalement consommé par la réaction XI. La réaction I n'en consommerait plus qu'une faible fraction et n'aurait plus comme rôle essentiel que de créer le lien par lequel les chaînes de l'hydrogène sont apparentées à celles du méthane et de l'oxyde de carbone.

Substituons dans les équations (1), (2) et (5) les valeurs de $[\text{HO}_2]$ et de $[\text{OH}]$ données par (5) et (6). Il vient après remaniement des termes :

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_{40}[\text{CH}_4] \frac{I}{K_{12}}$$

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 2k_{33}[\text{CO}] \frac{I}{K_{12}} - k_{40}[\text{CH}_4] \frac{I}{K_{12}}$$

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \left(k_{11} + \frac{k_1 k_{33}}{k_{32}} \right) [\text{H}_2] \frac{I}{K_{12}}$$

Dans ce système d'équations différentielles, le temps et I/K_{12} s'éliminent et l'on obtient, après intégration, des relations entre $[\text{CH}_4]$, $[\text{CO}]$ et $[\text{H}_2]$. En tenant compte des conditions aux limites, il vient pour les mélanges $(\text{CH}_4, \text{O}_2)$ et $(\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{O}_2)$ les relations :

$$\frac{[\text{CO}]}{[\text{CH}_4]_0} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_0} - \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{CH}_4]_0^2} \right) \quad (7)$$

$$\ln \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2]_0} = \beta \ln \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_0} \quad (8)$$

où l'on a posé :

$$\alpha = 2k_{33}/k_{40} \text{ et } \beta = \frac{k_{11}}{k_{40}} + \frac{k_1 k_{33}}{k_{40} k_{32}}$$

et pour les mélanges $(\text{H}_2, \text{CO}, \text{O}_2)$, où le terme en CH_4 disparaît :

$$\ln \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2]_0} = \gamma \ln \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}]_0} \quad (9)$$

avec

$$\gamma = \frac{k_{11}}{2k_{33}} + \frac{k_1}{2k_{32}}$$

Comme le montrent les figures 12 à 15, l'accord entre ces formules et l'expérience est excellent pendant l'intervalle de temps nécessaire pour consommer les soixante premiers pour-cents des réactifs.

Cet accord justifie la simplification que nous avons été amené à introduire au cours de cette démonstration.

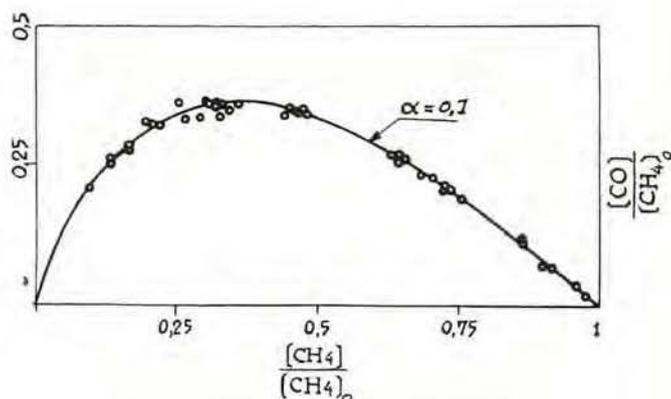


Fig. 12. — Liaison entre $[\text{CO}]$ et $[\text{CH}_4]$ dans la combustion du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ à 400°C
 P_0 : 70 cm Hg.
 M. Vanpéc (5).

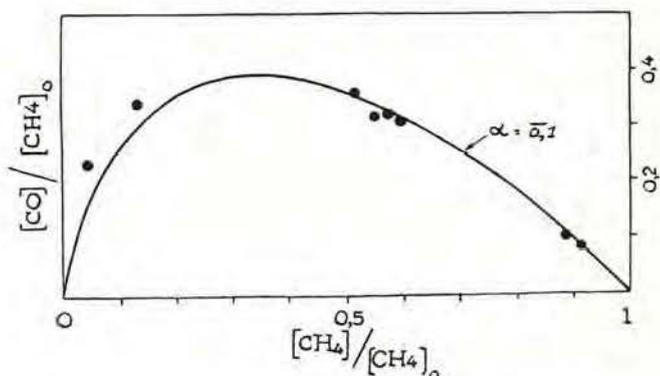


Fig. 13. — Liaison entre $[\text{CO}]$ et $[\text{CH}_4]$ dans la combustion du mélange $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + 2\text{O}_2$ à 447°C
 P_0 : 70 cm Hg.
 M. Van Meersche (8).

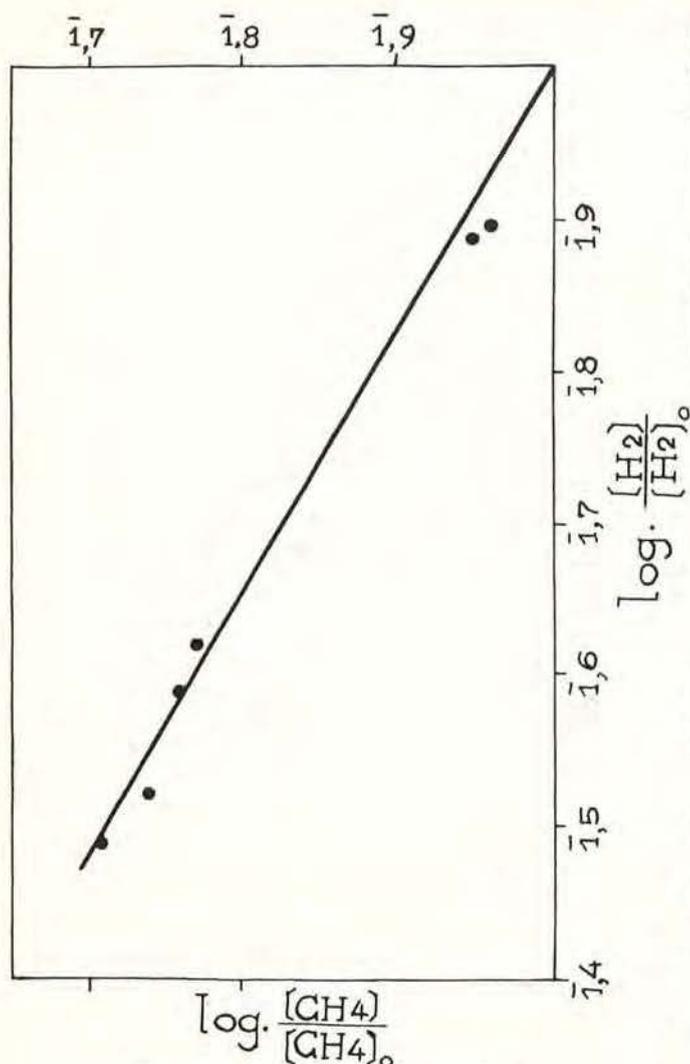


Fig. 14. — Liaison entre $[H_2]$ et $[CH_4]$ dans la combustion du mélange $CH_4 + H_2 + 2O_2$ à $447^\circ C$
 P_0 : 70 cm Hg.
 M. Van Meerssche (8).

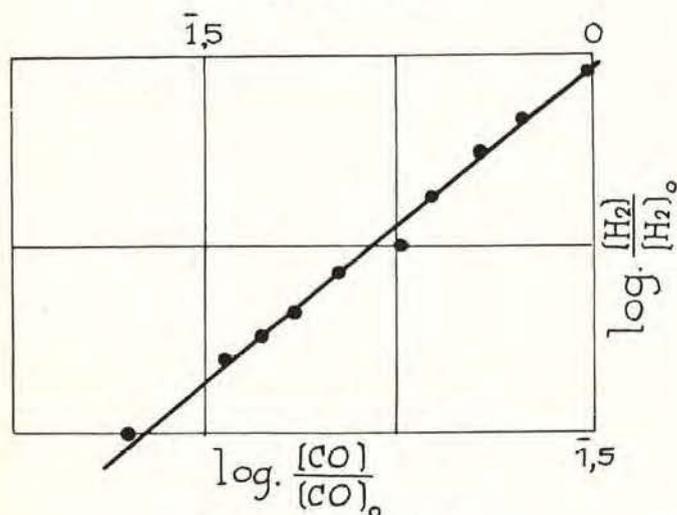
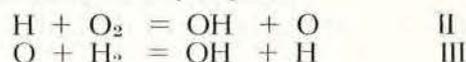


Fig. 15. — Liaison entre $[CO]$ et $[H_2]$ dans la combustion du mélange $H_2 + CO + O_2$ à $459^\circ C$
 P_0 : 69 cm Hg.
 M. Van Meerssche (8).

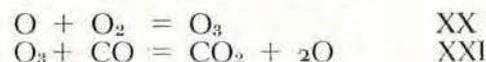
L'intérêt des formules (7), (8) et (9) réside dans le fait qu'elles sont indépendantes du temps et qu'elles permettent de déterminer expérimentalement certains rapports entre les constantes de vitesse de réaction. Nous ne pouvons pas nous attarder ici davantage sur cette question qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

Il est évident qu'au-dessus de $600^\circ C$, le mécanisme proposé plus haut ne sera plus valable tel quel. A ces températures, les mélanges ne contenant pas de méthane s'enflamment instantanément. Ceci nous montre l'importance qu'ont alors les réactions de ramification de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

Chaînes ramifiées de l'hydrogène :



Chaînes ramifiées de l'oxyde de carbone :



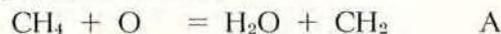
Il s'ensuit qu'au-dessus de $600^\circ C$, l'hydrogène et l'oxyde de carbone doivent catalyser la combustion lente du méthane.

Ceci se vérifie expérimentalement, comme on peut s'en rendre compte par l'examen des diagrammes de la figure 16.

La première courbe donne les variations de la pression au cours de la transformation du mélange $CH_4 + 2O_2$. Les autres courbes ont été obtenues dans les mêmes conditions, mais après avoir ajouté au mélange précédent divers pourcentages d'hydrogène et d'oxyde de carbone. On constate que l'addition de ces gaz a pour effet principal d'accélérer la vitesse de combustion du méthane, l'hydrogène étant à cet égard 5 à 6 fois plus efficace que l'oxyde de carbone; II et III sont donc de loin les réactions de ramification les plus importantes.

Tant qu'il y a du méthane présent, l'inflammation est impossible. Ce gaz intercepte probablement l'oxygène atomique formé par suite des réactions de branchement.

Nous proposons la réaction :



qui, suivie de :



équivalent à une rupture de chaîne.

On trouve, en effet, un peu d'éthane parmi les produits de la combustion et l'on connaît par ailleurs la tendance des radicaux CH_2 à s'additionner aux hydrocarbures.

En résumé, le branchement des chaînes est ainsi gouverné principalement par les réactions II et III favorisées par l'hydrogène et leur rupture par les réactions VI et A, dépendant l'une de la pression totale et l'autre du méthane.

Au fur et à mesure que la transformation progresse, le méthane disparaît et l'oxyde de carbone et l'hydrogène s'accroissent. La ramification est de

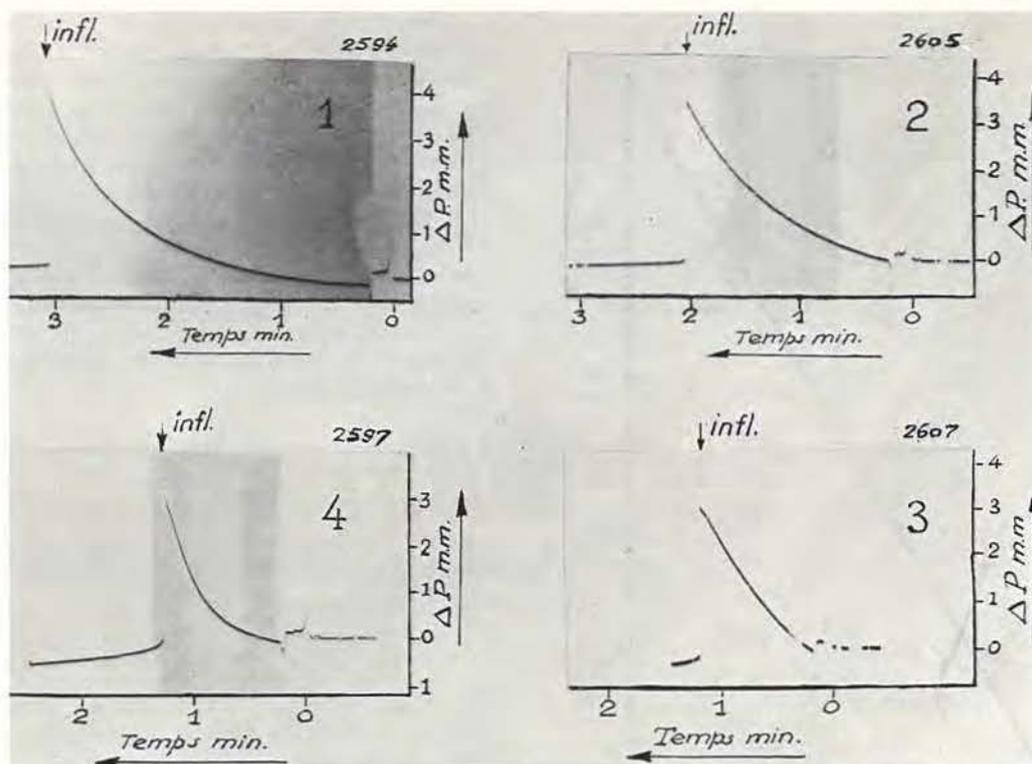


Fig. 16. — Influence de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur la vitesse de combustion du méthane dans le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, à 658°C , $P_c = 4,00$ cm Hg.
 Courbe 1 : témoin - Courbe 2 : + 1 mm H_2 - Courbe 3 : + 2 mm H_2 - Courbe 4 : + 17,8 mm CO .

plus en plus favorisée tandis que la rupture l'est de moins en moins. Dès que cette dernière devient inférieure à la ramification, l'explosion se déclenche instantanément.

Si toutefois la rupture via IV, XII est constamment supérieure au branchement, il n'y a pas explosion, mais combustion rapide de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone comme l'indique l'expérience 1 de la figure 18.

2) La limite P_2 .

Cette limite peut se déduire du schéma de réaction proposé, complété comme indiqué plus haut par les réactions de ramification II et III et la réaction de rupture A.

Il n'est pas nécessaire pour cela de connaître le processus d'initiation des centres, que nous avons laissé indéterminé. La vitesse d'une réaction en chaîne est donnée en effet par la formule générale :

$$v = \frac{n_0}{\beta - \delta}$$

où n_0 est le nombre de centres actifs formés par unité de temps et de volume et où β et δ sont respectivement les probabilités de rupture et de ramification des chaînes. La condition d'explosion, équivalant à $v = \infty$, est évidemment : $\beta - \delta = 0$ et l'on voit que celle-ci est indépendante de n_0 c'est-à-dire du processus d'initiation. Cette condition doit être vérifiée par tous les centres prenant part, soit directement, soit indirectement aux réactions de rupture et de ramification.

Pour le mécanisme proposé plus haut, les centres actifs sont H, OH, O, HO_2 et CH_3 . En appliquant la condition d'explosion à chacun d'eux, on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 &= k_{32}[\text{CO}][\text{OH}] + k_1[\text{H}_2][\text{OH}] \\ &+ k_{11}[\text{H}_2][\text{HO}_2] + k_3[\text{H}_2][\text{O}] \\ &- k_6[\text{O}_2][\text{M}][\text{H}] - k_2[\text{O}_2][\text{H}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OH}]}{dt} = 0 &= k_{41}[\text{O}_2][\text{CH}_3] + k_{33}[\text{CO}][\text{HO}_2] \\ &+ k_2[\text{O}_2][\text{H}] + k_3[\text{H}_2][\text{O}] - k_{40}[\text{CH}_4][\text{OH}] \\ &- k_{32}[\text{CO}][\text{OH}] - k_1[\text{H}_2][\text{OH}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 &= k_2[\text{O}_2][\text{H}] - k_3[\text{H}_2][\text{O}] \\ &- k_a[\text{CH}_4][\text{O}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = 0 &= k_6[\text{O}_2][\text{M}][\text{H}] - k_{33}[\text{CO}][\text{HO}_2] \\ &- k_{11}[\text{H}_2][\text{HO}_2] - k_{12}[\text{HO}_2] \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_{40}[\text{CH}_4][\text{OH}] - k_{41}[\text{O}_2][\text{CH}_3]$$

d'où l'on extrait une relation entre la concentration moléculaire totale $[M]$, évidemment proportionnelle à P , et les concentrations des constituants du mélange :

$$\frac{k_6[M]}{2k_2} = \frac{k_3[H_2]}{k_3[H_2] + k_a[CH_4]} \cdot \frac{k_{33}[CO] + k_{11}[H_2] + K_{12}}{K_{12}} \quad (10)$$

Cette relation est la condition limite d'explosion. On voit ici le rôle essentiel joué par la réaction XII de rupture des radicaux HO_2 aux parois : si K_{12} était égal à zéro, P deviendrait infini, c'est-à-dire qu'il n'y aurait plus de limite au-dessus de laquelle il n'y a pas explosion. Même l'influence inhibitrice marquée du CH_4 serait incapable de faire apparaître une condition de non-explosion.

Le méthane a pour effet, comme le montre le terme $k_a[CH_4]$ figurant au dénominateur, de faire baisser la limite P_2 . Concernant cette influence, il est évidemment impossible de soumettre la formule (10) à une vérification quantitative, car aux températures qu'il faut nécessairement réaliser, le méthane s'oxydant rapidement, sa concentration au moment de l'explosion serait totalement différente de celle qu'on pourrait réaliser dans tout mélange synthétique (CH_4 , H_2 , CO , O_2) ne contenant ne fût-ce qu'un mélange de méthane.

On peut toutefois considérer comme une confirmation de cet effet notre série d'expériences se rapportant aux limites des mélanges $5CH_4 + 20O_2$, $5CH_4 + 10O_2$, $5CH_4 + 9O_2$ et $5CH_4 + 8,5O_2$ (Fig. 8). On constate qu'à partir des mélanges ne contenant plus assez d'oxygène pour consommer tout le méthane, P_2 est extrêmement sensible à la concentration initiale de CH_4 . Celui-ci baisse lorsque la teneur en méthane augmente, comme prévu par la formule (10).

Lorsque l'oxygène est en excès, cette influence est cependant fortement réduite. La limite semble même baisser en même temps que la concentration de méthane. Cette nouvelle diminution pourrait bien être due au fait que les mélanges de plus en plus riches en oxygène présentent de moins en moins d'hydrogène au moment de l'explosion. Or l'hydrogène, comme le montre la formule (10), agit principalement sur P_2 par le terme $k_3[H_2]$ figurant à la fois au numérateur et au dénominateur, P_2 diminuant lorsque $[H_2]$ diminue.

C'est l'effet de l'azote sur la limite P_2 qui nous a fourni les renseignements les plus précieux concernant le mécanisme de réaction. Il nous montre en effet l'analogie étroite existant entre cette limite et celle des mélanges oxyhydriques.

A ce sujet, il faut se rendre compte que c'est par l'intermédiaire de k_6 que se manifeste l'action des gaz inertes. Celle-ci est due en effet à leur rôle de troisième partenaire de choc dans la réaction trimoléculaire VI :



Sans prendre part réellement à la réaction, M la rend possible en acceptant une partie de l'énergie

dégagée, qui autrement contribuerait à exciter la molécule fraîchement formée de HO_2 et aurait pour ultime conséquence la dissociation de cette molécule.

L'efficacité de M dépend de sa nature chimique, de sorte que k_6 est en réalité une somme de plusieurs termes définis par l'équation :

$$k_6[M] = \sum k_{6i}[M_i]$$

où $[M_i]$ est la concentration moléculaire de chaque constituant et où k_{6i} est son coefficient d'efficacité. En divisant membre à membre cette équation par $[M]$ et en se référant au coefficient k_{6H_2} relatif à l'hydrogène, on obtient :

$$k_6 = k_{6H_2} \sum c_i f_i \quad (11)$$

où $f_i = [M_i]/[M]$ est la fraction molaire de M_i et où $c_i = k_{6i}/k_{6H_2}$ est son coefficient d'efficacité par rapport à l'hydrogène.

Dans deux expériences effectuées à la même température, dont l'une en présence d'azote et l'autre en l'absence de ce gaz, on peut admettre en première approximation qu'au moment où l'explosion a lieu, la composition du mélange, à part l'azote ajouté, est la même dans les deux cas; pour ces expériences nous aurons donc par application de la formule (10) :

$$k_6[M] = \text{constante}$$

En remplaçant k_6 par sa valeur tirée de (11), cette équation devient :

$$[M] \sum c_i f_i = \text{constante} \quad (12)$$

C'est la relation classique donnant les variations de la limite P_2 des mélanges oxyhydriques en fonction des gaz inertes.

En étudiant l'influence des gaz inertes sur la limite P_2 des mélanges $2H_2 + O_2$, on a pu déterminer avec grande précision les valeurs des coefficients c_i ; ceux-ci sont pour O_2 : 0,55; N_2 : 0,43; CO : 0,77; CO_2 : 1,47; H_2O : 14,5 (11).

Examinons maintenant si nos données relatives à l'influence de l'azote (Fig. 7) sont en accord avec la formule (12).

Un instant avant l'explosion du mélange $CH_4 + 2O_2$, rappelons que la composition des gaz est la suivante: H_2 : 2,5 %; CH_4 : 5,7 %; C_2H_6 : 0,5 %; CO : 14,8 %; CO_2 : 9,9 %; O_2 : 17,8 % et H_2O : 50,2 %. Nous ne connaissons pas le coefficient d'efficacité c_1 relatif au méthane, mais étant donné la faible valeur de f_{CH_4} , il est évident que l'erreur commise en supposant c_{CH_4} voisin de l'unité ne pourrait être qu'insignifiante. On trouve alors, pour $\sum c_i f_i$ en absence de N_2 , une valeur de 7,55. Pour les mélanges $CH_4 + 2O_2 + 8N_2$ on a, en suppo-

sant que la composition des gaz au moment de l'explosion est la même à part l'azote, $\Sigma c_i f_i = 2,57$. Les limites de ces deux mélanges doivent par conséquent être dans le rapport de $7,55/2,57 = 5,19$.

Si l'on prend les valeurs trouvées à 650°C, on a dans la grande cellule $P_2 = 9$ cm, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_2 = 28,1$ cm, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$; et dans la petite cellule $P_2 = 10$ cm, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_2 = 27,0$ cm, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$. Ceci donne respectivement les rapports de 5,12 et de 2,70 au lieu du rapport théorique 5,19.

On peut considérer ces résultats comme une excellente vérification de la formule (12), appliquée aux mélanges $(\text{CH}_4, \text{O}_2)$, car l'influence de l'azote sur la limite P_2 des mélanges $\text{CO} + \text{O}_2$ pur est totalement différente, (11).

La comparaison directe de la limite P_2 du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ à celle du mélange oxyhydrique montre encore mieux l'analogie existant entre ces deux grandeurs. Tout d'abord leur coefficient de température est sensiblement le même, de 0,025 par degré (11) pour le premier mélange et de 0,028 pour le second. À partir de ce dernier coefficient et de la valeur $P_2 = 9,6$ cm à 545°C, correspondant au mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (11), il est possible d'estimer la valeur qu'aurait cette limite aux températures réalisées dans nos expériences. On trouverait ainsi $P_2 = 76,8$ cm à 650°C. En passant alors à la composition atteinte immédiatement avant l'explosion du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, on trouve, par application de la formule (12), que cette limite est baissée dans le rapport de 1 à 0,19, c'est-à-dire $P_2 = 15,50$. Or l'expérience fournit pour le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ une limite de même ordre de grandeur, $P_2 = 10$ cm.

Dans la formule (10), l'influence du diamètre se manifeste par le terme K_{12} qui, en première approximation, varie en fonction inverse du diamètre.

Expérimentalement cette influence est très petite.

Ceci indique que, dans les conditions expérimentales réalisées dans nos expériences, K_{12} est beaucoup plus grand que $k_{33}[\text{CO}] + k_{11}[\text{H}_2]$, c'est-à-dire que la majeure partie des radicaux HO_2 sont détruits aux parois sans restituer à la phase gazeuse les centres actifs de courte vie suivant les réactions XXXIII et XI.

En absence de réactions de ramification, ceci fait

prévoir un effet inhibiteur important de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur la combustion lente du méthane aux basses pressions. Nous touchons là à un point essentiel de la théorie et, si cette conséquence devait ne pas être vérifiée par la suite, il serait nécessaire de reviser les mécanismes actuellement admis pour la combustion du méthane, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Ceci n'enlèverait toutefois aucune valeur à la conclusion générale de ce chapitre où il a été démontré que le mécanisme d'inflammation du méthane dans la péninsule des basses pressions est identique à celui des mélanges oxyhydriques.

3) La limite P_1 .

Lorsque la pression baisse en dessous de 2 à 3 cm de Hg, la réaction de rupture VI devient insignifiante, mais la recombinaison aux parois des centres actifs de courte vie (OH , H , O et CH_3 par opposition à HO_2) rentre en jeu.

La combustion est inhibée et les périodes d'induction deviennent considérables, pouvant aller jusqu'à plusieurs heures pour le mélange $\text{CH}_4 + 4\text{O}_2$. La limite P_1 apparaît alors au moment où le gain des centres par les réactions de branchement est exactement compensé par la perte due à la recombinaison aux parois.

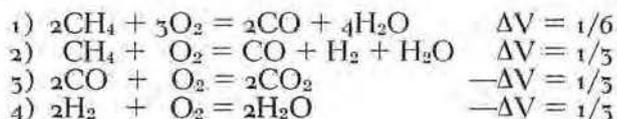
Il est probable que l'anomalie constatée dans la série 5 (Fig. 5 et 7) où, rappelons-le, les valeurs de P_1 étaient de loin supérieures à celles trouvées dans les autres séries, est due au fait que le coefficient de destruction des centres aux parois γ était voisin de l'unité. L'influence considérable que l'azote exerce sur P_1 dans cette série est en accord avec cette hypothèse, car la diffusion des centres (contrariée par les gaz inertes) est alors le facteur prédominant d'où dépend P_1 .

Dans les autres séries P_1 était très petit, inférieur au cm de Hg, ce qui semble indiquer que la paroi réléchissait alors facilement les radicaux venant la frapper. Dans ce cas, la diffusion ne joue qu'un rôle secondaire et la limite est surtout dépendante du coefficient de recombinaison des centres à la paroi, ε , voisin de 0. Aussi devrait-on observer que l'azote n'exerce plus alors qu'une légère influence sur la position de P_1 .

V. — LES ENREGISTREMENTS DE PRESSION.

Dans ce chapitre, nous donnons quelques enregistrements typiques obtenus entre 600 et 680°C et à des pressions comprises entre 2 et 14 cm.

Les diagrammes (Fig. 18, 20, 24, 25, 26 et 27) donnent les variations de la pression au cours de la transformation. Ces variations résultent des diverses réactions renseignées plus haut, dont les unes s'accompagnent d'une augmentation de volume et les autres d'une contraction. On peut envisager principalement les réactions globales suivantes :



Il ressort de là que les augmentations de pression sont l'indice de la formation d'hydrogène et d'oxyde de carbone, tandis que les diminutions de pression résultent de la combustion de ces deux gaz.

Nous n'avons pas tenu compte des petites quantités d'éthane, d'éthylène et d'aldéhyde formique décelées par l'analyse. Celles-ci sont en effet trop faibles pour agir d'une manière appréciable sur ΔP .

Il est aisé de démontrer à partir du schéma donné plus haut que, dans un appareil où l'eau n'est pas condensée (ce qui était réalisé dans nos expériences), $\Delta P = 1/2 ([\text{CO}] + [\text{H}_2])$. Le maximum des courbes de pression correspond donc au moment où il y a égalité entre les vitesses de formation et

de destruction de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

La seule connaissance de ΔP est évidemment insuffisante pour l'évaluation séparée des vitesses de transformation du méthane, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Aux températures comprises entre 400 et 450°C, on tourne cette difficulté en se servant des relations (7), (8) et (9) (page 14) entre $[CH_4]$, $[H_2]$ et $[CO]$. Bien qu'il y ait des raisons théoriques de croire que ces relations ne soient plus vérifiées exactement à 650°C, nous les appliquerons toutefois en ne leur conférant qu'une valeur de formule d'extrapolation.

Remarquons encore qu'à 450°C, nous avons négligé la formation d'hydrogène effectivement insignifiante à cette température. Si l'on en tient compte, on trouve en remplacement de (7) la formule suivante :

$$\frac{[H_2] + [CO]}{[CH_4]_0} = \frac{2\Delta P}{[CH_4]_0} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{[CH_4]}{[CH_4]_0} - \frac{[CH_4]^\alpha}{[CH_4]_0^\alpha} \right) \quad (15)$$

où α a une signification légèrement différente. La connaissance de ΔP permet maintenant de calculer $[CH_4]$ par application de (15) où α se déduit aisément de la valeur expérimentale maximum de ΔP . Dans la figure 17, nous donnons $2\Delta P/[CH_4]_0$, en fonction de $[CH_4]/[CH_4]_0$ pour quelques valeurs de α .

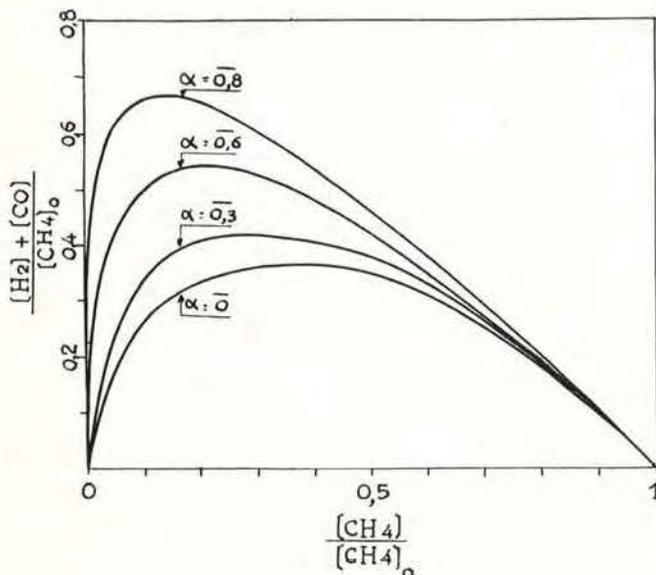


Fig. 17.

Les deux premiers enregistrements (Fig. 18) sont relatifs au mélange $CH_4 + 2O_2$ et ont été obtenus à 644°C à des pressions, l'une supérieure, l'autre inférieure à P_2 . En appliquant la formule (15), on obtient à partir de $2\Delta P/[CH_4]_0$ le pourcentage de méthane disparu et la somme des pourcentages d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommés

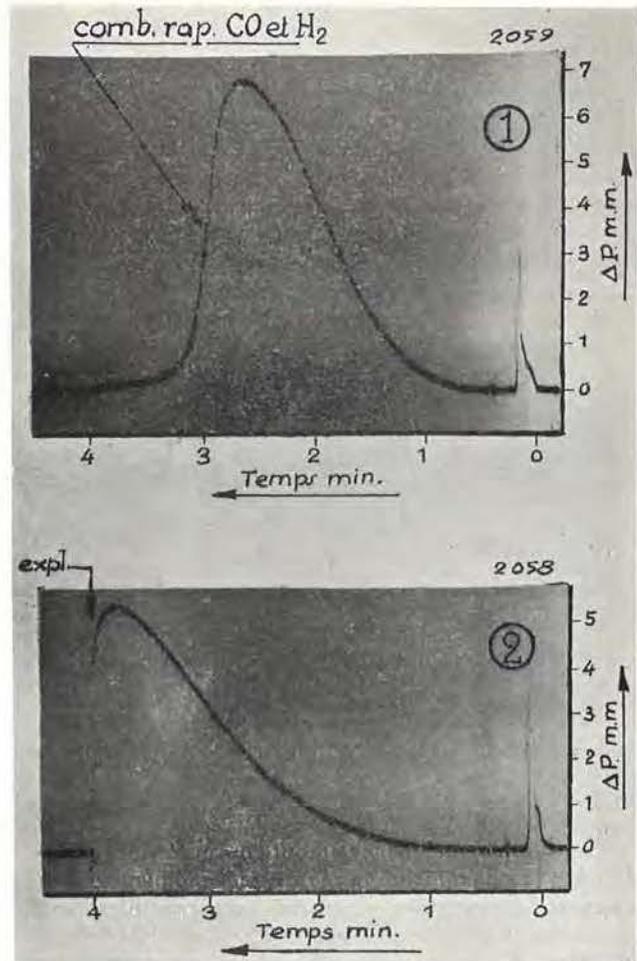


Fig. 18. — Variations de pression au cours du temps dans le mélange $CH_4 + 2O_2$ à 636°C.

1. P_0 : 7,60 cm Hg; 2. P_0 : 6,00 cm Hg.

(Fig. 19). On constate immédiatement que la vitesse d'oxydation du méthane va sans cesse en croissant jusqu'à ce que 80 % au moins de ce combustible soit transformé. Quant aux vitesses d'oxydation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, elles atteignent également leur maximum à un moment très avancé de la réaction.

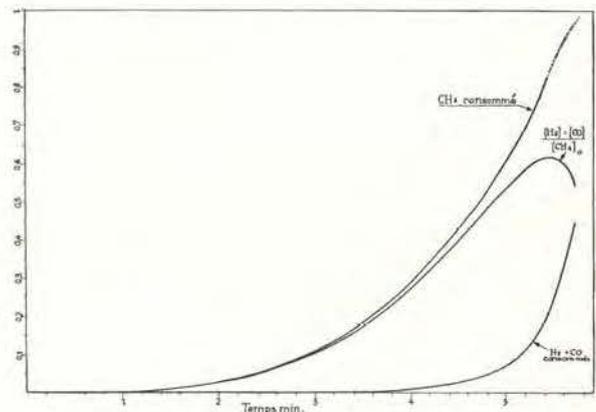


Fig. 19. — CH_4 consommé et $(H_2 + CO)$ consommés, calculés à partir de ΔP à l'aide de l'équation (15). Expérience 2 de la figure 18.

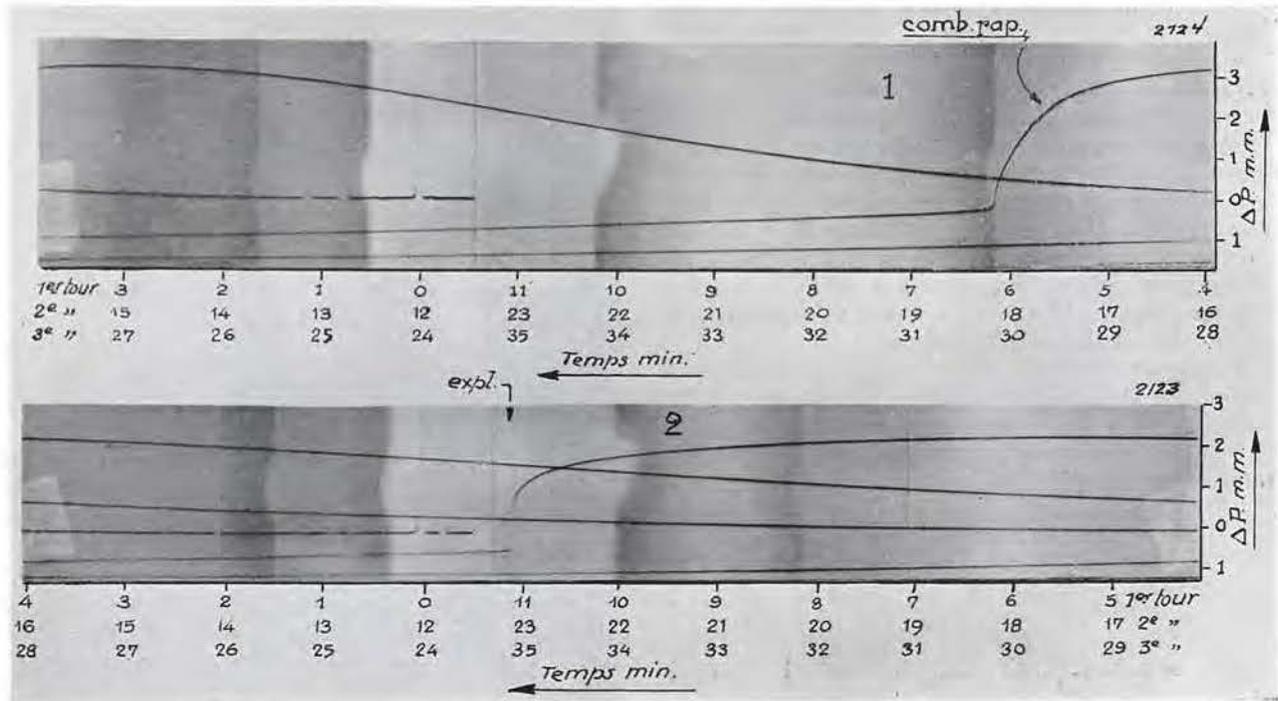


Fig. 20. — Mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ - T : 602°C - 1) P_0 : 4,70 cm Hg - 2) P_0 : 4,28 cm Hg.

Conformément à ce qu'ont observé Garner et Ham (4), l'explosion apparaît au moment où les vitesses d'oxydation des trois combustibles sont assurément très élevées par rapport au début de la réaction. Rappelons que ces auteurs en déduisaient que l'inflammation était due au développement d'un processus en chaînes à ramifications dégénérées.

D'après cette interprétation, ce seraient en quelque sorte les chaînes d'oxydation du méthane dont le nombre va sans cesse en croissant qui induiraient l'oxydation de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. La flamme apparaîtrait au moment où la vitesse globale de la réaction atteindrait une valeur critique telle que l'équilibre thermique soit rompu.

Cette conception n'est cependant pas soutenable, car on n'aperçoit pas la moindre perturbation dans les courbes de pression avant le déclenchement de l'explosion. La célérité avec laquelle cette

dernière s'établit montre qu'elle trouve sa source dans la rupture instantanée d'un régime stationnaire de radicaux libres, et cette rupture a lieu, comme nous l'avons indiqué, lorsque les concentrations des corps réagissants atteignent certaines valeurs.

Il ressort également de la comparaison des enregistrements des figures 18 et 20 qu'il ne saurait s'agir ici d'aucune vitesse critique bien définie, car, au moment où apparaît la flamme, les vitesses de combustion sont totalement différentes dans les deux cas.

Ce dernier argument est encore illustré par la figure 22 où nous avons résumé les résultats de trois expériences effectuées à la même température, mais à des pressions de plus en plus faibles.

Lorsque la pression est supérieure à la limite P_3 , les phénomènes se déroulent différemment (Fig. 23).

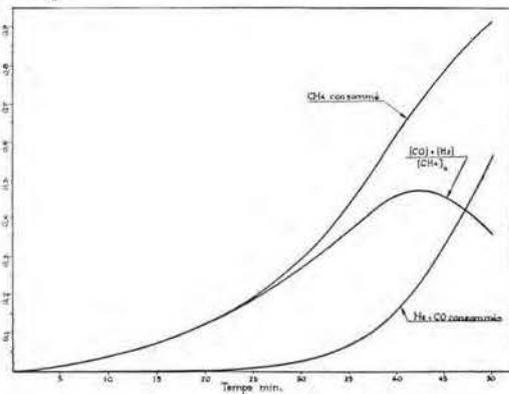


Fig. 21. — Expérience 2 de la figure 20.

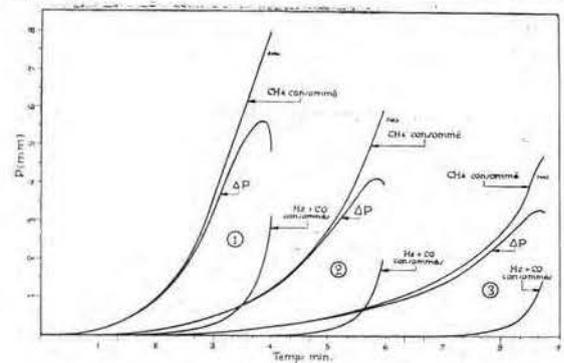


Fig. 22. — Mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ - T : 636°C

- (1) P_0 : 5,05 cm Hg
- (2) P_0 : 5,70 cm Hg
- (3) P_0 : 5,01 cm Hg

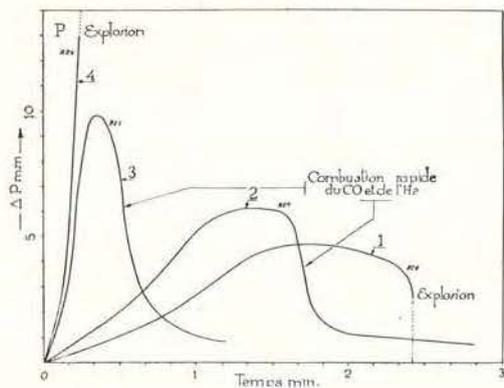


Fig. 23. — Influence de la pression sur la combustion du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ - $T : 669^\circ\text{C}$

1. $P_0 : 11,37 \text{ cm Hg}$
2. $P_0 : 12,26 \text{ cm Hg}$
3. $P_0 : 20,01 \text{ cm Hg}$
4. $P_0 : 22,15 \text{ cm Hg}$

On traverse entre P_2 et P_3 le domaine de non-explosion.

Les courbes 1 à 4, relatives au mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, le montrent clairement. L'expérience 1 a été effectuée à la pression de 8,25 cm, inférieure à P_2 ; il y a inflammation. Pour les expériences 2 et 3, la pression est comprise entre P_2 et P_3 ; il n'y a pas inflammation et les vitesses d'oxydation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, le maximum une fois dépassé, diminuent lorsque la pression augmente; par contre la vitesse de combustion du méthane devient de plus en plus rapide. Lorsqu'on se trouve au-dessus de P_3 (Exp. 4) cette dernière subit un tel accroissement qu'au point P, l'équilibre thermique est rompu et la flamme apparaît.

Dans les diagrammes suivants, nous donnons encore quelques expériences relatives aux mélanges plus riches en méthane, les unes effectuées au-dessus de P_2 et les autres en dessous de cette limite. On observe que les chutes de pression, lors des explosions, sont à peu près identiques à celles ayant lieu lors des combustions rapides. Ceci semblerait indiquer que les réactions sont de même nature dans les deux cas.

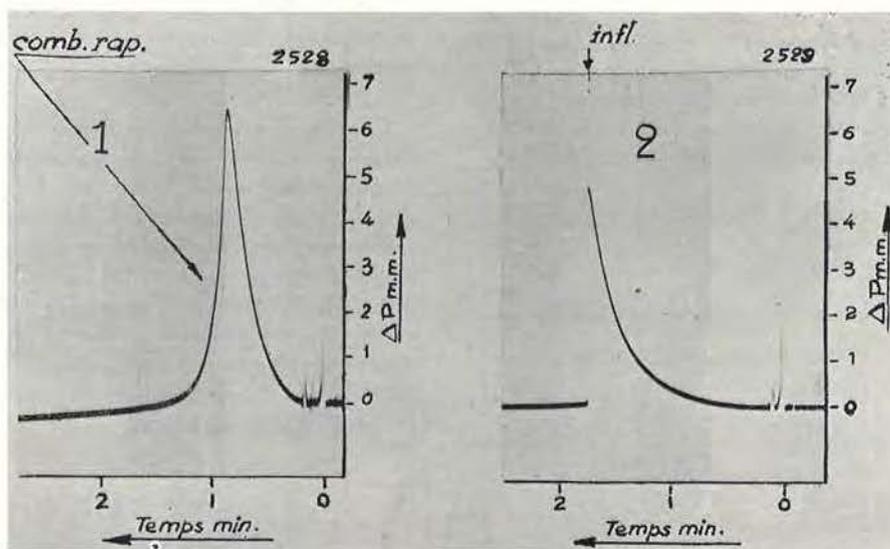


Fig. 24. — Variations de pression au cours du temps dans le mélange $\text{CH}_4 + 4\text{O}_2$ $T : 641^\circ\text{C}$ - 1. $P_0 : 9,91 \text{ cm Hg}$ - 2. $P_0 : 7,27 \text{ cm Hg}$.

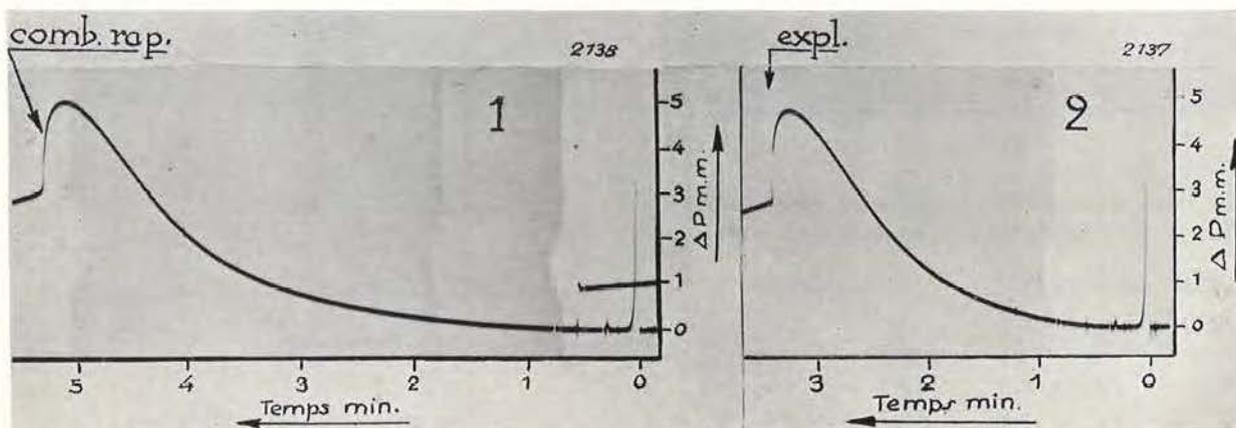


Fig. 25. — Mélange $5\text{CH}_4 + 9\text{O}_2$ - $T : 650^\circ\text{C}$ - 1. $P_0 : 6,00 \text{ cm Hg}$ - 2. $P_0 : 5,78 \text{ cm Hg}$.

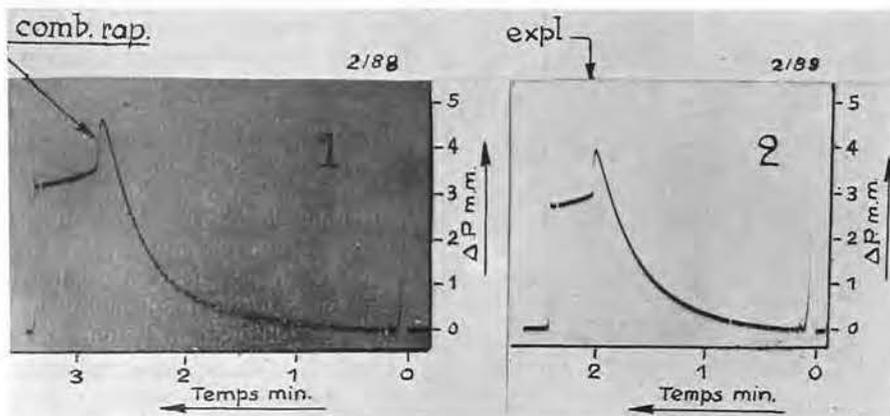


Fig. 26. — Mélange $5\text{CH}_4 + 8,5\text{O}_2$ - T : 690°C
 1. P_0 : 5,80 cm Hg - 2. P_0 : 3,19 cm Hg.

L'analyse des gaz montre toutefois qu'il n'en est pas ainsi.

Dans le tableau VI sont relatés les résultats de deux analyses ayant porté sur le mélange $5\text{CH}_4 + 8,5\text{O}_2$ à 680°C et à la pression de 12,00 cm, donc supérieure à P_2 . Dans la première expérience (44), la prise a été effectuée un peu avant le maximum dans la seconde (45), immédiatement après la chute rapide de la pression.

TABLEAU VI.

	N° 44	N° 45
Pression initiale	12,00	12,00
Température	680°C	680°C
Captage des gaz après ...	20"	30"
$(\text{CH}_4)_0$ cm^3	4,73	4,73
$(\text{O}_2)_0$ »	8,15	8,15
Analyse :		
H_2 cm^3	0,50	0,52
CH_4 »	1,82	0,195
C_2H_6 »	0,19	0,02
CO »	1,90	1,915
CO_2 »	0,47	2,20
O_2 »	4,57	0,71
(H_2O) calc. cm^3	4,56	8,16
Volume total cm^3	15,81	15,52

Le bilan des réactions s'effectuant entre les deux prises s'établit approximativement comme suit :

Gaz consommés	Gaz formés
CH_4 : 1,65 cm^3	CO_2 : 1,75 cm^3
H_2 : 0,18 »	CO : 0,015 »
O_2 : 3,66 »	H_2O : 3,60 »

Comparons ce bilan à celui donné précédemment (Exp. 42) relatif au même mélange, mais avant et

après explosion. On constate que lorsqu'il y a explosion, la chute de pression est due principalement à la combustion de l'oxyde de carbone, tandis que dans le cas de la combustion rapide, elle est due à la consommation de l'hydrogène.

Quant aux chutes de pression observées après l'explosion et la combustion rapide, elles proviennent, comme nous avons pu le montrer par des analyses, de la combustion ultérieure de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène aux dépens de l'oxygène des tubulures d'accès diffusant lentement vers le récipient de mesure. La condensation de la vapeur d'eau n'y est pour rien, car la chute est pratiquement inexistante dans le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, qui contient suffisamment d'oxygène pour provoquer la combustion complète.

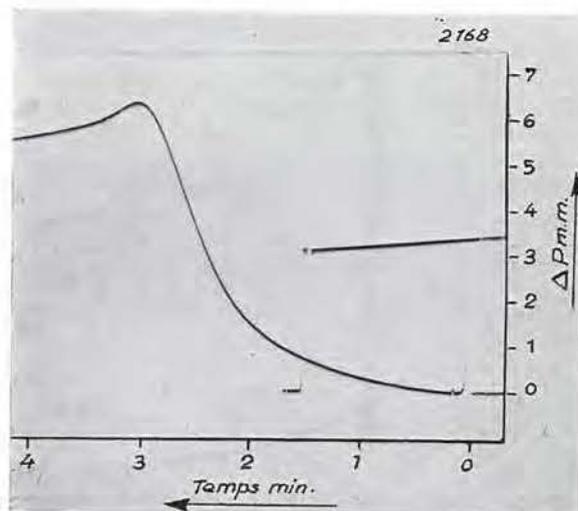


Fig. 27. — Mélange $5\text{CH}_4 + 8\text{O}_2$
 T : 677°C - P_0 : 5,78 cm Hg.

VI. — LA RELATION ENTRE P, τ ET T DANS LA PENINSULE D'INFLAMMATION AUX BASSES PRESSIONS.

Neumann et Egorow (12) ont étudié systématiquement le retard à l'inflammation entre 728°C et 787°C et aux pressions comprises entre 14 et 12 cm. Ils ont montré que la pression P, la température T et le retard à l'inflammation τ satisfont à la relation suivante :

$$P^{1,8} \tau e^{-41.000/T} = \text{constante} \quad (14)$$

Garner et Ham (4) ont soumis cette formule à une vérification expérimentale aux températures beaucoup plus basses correspondant aux points situés dans la péninsule d'inflammation. La formule générale s'applique mais avec des valeurs différentes des constantes :

$$P^{2,1} \tau e^{-23.000/T} = \text{constante}$$

D'après Semenoff (5), le retard à l'inflammation serait le temps nécessaire pour que soit atteinte la vitesse critique dont il a été question plus haut. En adoptant ce point de vue, il a montré qu'on peut déduire de (14) une expression pour P_1 qui s'accorde avec une bonne approximation avec les valeurs expérimentales trouvées, pour cette limite, par Sagulin (13).

Toutefois, pour les mélanges contenant plus de 66 % d'oxygène, la formule (14) perd complètement, aux environs de P_1 , la signification théorique précise que lui confère Semenoff. Dans ce domaine, en effet, le retard à l'inflammation n'est autre que le temps nécessaire pour que la concentration en méthane descende en dessous d'une certaine valeur.

Il est évident que, suivant l'une ou l'autre de ces interprétations, la relation entre P, τ et T conservera la même forme, car cette dernière ne dépend en somme que de la manière dont la vitesse de réaction varie avec le temps. Il n'est donc pas étonnant que Garner et Ham aient pu constater que la formule générale reste valable à l'intérieur du domaine d'inflammation; mais il ne faut voir là aucune

preuve nouvelle en faveur de l'interprétation de Semenoff.

Nous tenons à remercier M. Fripiat, Directeur de l'Institut National des Mines, pour les judicieux conseils qu'il nous a prodigués au cours de ce travail.

Nos remerciements vont également à l'Institut National de l'Industrie Charbonnière dont l'aide généreuse nous a permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Neumann et Serbinoff. — Phys. Zts Sowjetunion, T. 1, p. 556 (1952); J. Russe Chim. Phys., T. 4, p. 41 (1955).
- (2) Sadownikow. — Phys. Zts. Sowjetunion, T. 4, p. 745 (1955).
- (3) Semenoff. — Chemical Kinetics and Chain Reactions. - Oxford Clarendon Press (1955).
- (4) Garner et Ham. — Proc. Roy. Soc. London, A, 170, 80 (1959).
- (5) Vanpée. — Ann. Min. Belg., T. 47, p. 1055 (1948); Ann. Min. Belg., T. 49, p. 710 (1950).
- (6) Coppens. — Bull. Soc. Chim. Belg., T. 45, p. 335 (1954).
- (7) Buckler et Norrish. — Proc. Roy. Soc. London, A, 167, 292, 318 (1938).
- (8) Van Meerssche. — Ann. Min. Belg., T. 48, p. 652 (1949).
- (9) Prettre. — Réactions en chaînes. - Actualités Scientifiques et Industrielles, Hermann 1956.
- (10) Jost. — Explosion and Combustion Processes in Gases. - McGraw, Hill 1946.
- (11) Lewis et Von Elbe. — Combustion, Flames and Explosions. - Academic Press 1951.
- (12) Neumann et Egorow. — Phys. Zts. Sowjetunion, T. 1, p. 700 (1952).
- (13) Sagulin. — Zts. Phys. Chem., T. 1 B, p. 275 (1928).
- (14) Wijnen et Van Tiggelen. — Bull. Soc. Chim. Belg., 57, 446 (1948). — Verwimp et Van Tiggelen. — Bull. Soc. Chim. Belg., 59, 558 (1950).