

## Contribution à l'étude de la combustion du méthane Les produits de la réaction

M. VANPEE  
Docteur en Sciences.

et

J. SAMAIN,  
Chimiste-Assistant.

### SAMENVATTING

De producten van de verbranding van methaan in de omgeving van de bovenste ontvlambaarheids-grens werden ontleed. Men stelde de volgende feiten vast :

1° De aanwezigheid van waterstof, ethaan en ethyleen onder de producten van de langzame verbranding die de ontploffing voorafgaat.

2° De ontploffing stelt zich in een midden dat nog hoofdzakelijk methaan bevat als brandbaar gas.

3° Bij de ontvlaming van zuurstofarme mengsels zijn de voornaamste producten van de reactie waterstof en kooloxyde in de verhouding  $2 H_2/CO$ .

Men bewijst dat het weinig waarschijnlijk is dat de oorsprong van de waterstof, zowel in de langzame verbranding als in de vlam, zou te wijten zijn aan de ontbinding van de formaldehyde, waarvan de vorming, bij de oxydatie van methaan, bekend is als een eerste stabiel tussenstadium.

### RESUME

Les produits de la combustion du méthane aux environs de la limite supérieure d'inflammation ont été analysés. On a observé les faits suivants :

1° La présence d'hydrogène, d'éthane et d'éthylène parmi les produits de la combustion lente précédant l'explosion;

2° L'explosion se déclenche dans un milieu contenant encore comme gaz combustible principalement le méthane;

3° Dans l'inflammation des mélanges sous-oxygénés, les principaux produits de la réaction sont l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans la proportion  $2H_2/CO$ .

On montre qu'il est peu vraisemblable que l'origine de l'hydrogène, tant dans la combustion lente que dans la flamme, soit due à la décomposition du formaldéhyde, corps reconnu comme étant le premier intermédiaire stable de l'oxydation du méthane.

Depuis les travaux de Bone et ses collaborateurs (1), on admet généralement, comme en témoignent les divers mécanismes proposés jusqu'ici (2), que les produits de la combustion lente du méthane ne contiennent pas d'hydrogène.

Quelques auteurs (3) ayant travaillé à des températures sensiblement supérieures à celles réalisées dans les expériences de Bone (1) — (400° C) signa-

lent cependant la formation de quantités non négligeables d'hydrogène.

C'est afin d'éclaircir cette question, dont on ne peut ignorer l'importance au point de vue de la cinétique de la réaction, que le présent travail a été entrepris.

Nos analyses porteront sur la combustion de divers mélanges ( $CH_4/O_2$ ) effectuée aux tempéra-

tures comprises entre 500 et 600° C et à la pression de 1 atmosphère environ.

**I. Appareillage et mode opératoire.**

L'appareil utilisé a été décrit précédemment (4). Nous n'en rappelons ici que les caractéristiques essentielles.

Il est conçu de manière à pouvoir introduire dans une chambre de combustion maintenue à température constante une quantité exactement connue du mélange à étudier et de l'en extraire quantitativement à un moment donné pour la soumettre à l'analyse.

A cette fin, la chambre de réaction (300 cm<sup>3</sup>) communique par l'intermédiaire d'un robinet à deux voies, d'une part à un réservoir contenant le mélange à étudier, d'autre part à un vase d'expansion de 1 litre de capacité, vidé au préalable et destiné à recevoir le mélange après réaction.

Pendant la réaction, la pression est enregistrée au moyen d'un manomètre en acier du type Bourdon, assez robuste pour résister aux explosions et à des pressions statiques de plus de 1 atmosphère.

La courbe de pression, dont un exemple est donné par la figure 1, permet de suivre l'avancement de la réaction ainsi que la marche des opérations.

plongé entièrement dans l'air liquide afin d'arrêter toute réaction qui pourrait encore s'y poursuivre à la température ordinaire. Ce refroidissement a également pour effet d'augmenter le rapport de détente qui, dans ces conditions, est de 30 à 1. Comme la vitesse de réaction est pratiquement proportionnelle au cube de la pression, on peut donc entièrement négliger la combustion ayant encore lieu dans la chambre de combustion sur le trentième de la quantité des gaz mis en œuvre.

Le ballon de détente est relié à un appareil de fractionnement composé de trappes à air liquide et d'une pompe à mercure Sprengel. Cet appareil permet d'effectuer la séparation des gaz en quatre groupes distincts (4) (5) :

- 1/H<sub>2</sub> non condensé;
- 2/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> condensés à -210° C au moyen d'air liquide refroidi par évaporation;
- 3/CO + CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> adsorbés par la silice colloïdale à -180° C;
- 4/CO<sub>2</sub> + hydrocarbures supérieurs condensés à -180° C.

Dans chaque groupe, l'analyse est poursuivie par les méthodes classiques usuelles, basées sur des combustions et des absorptions par les réactifs appropriés. Le condensat retenu à la température de

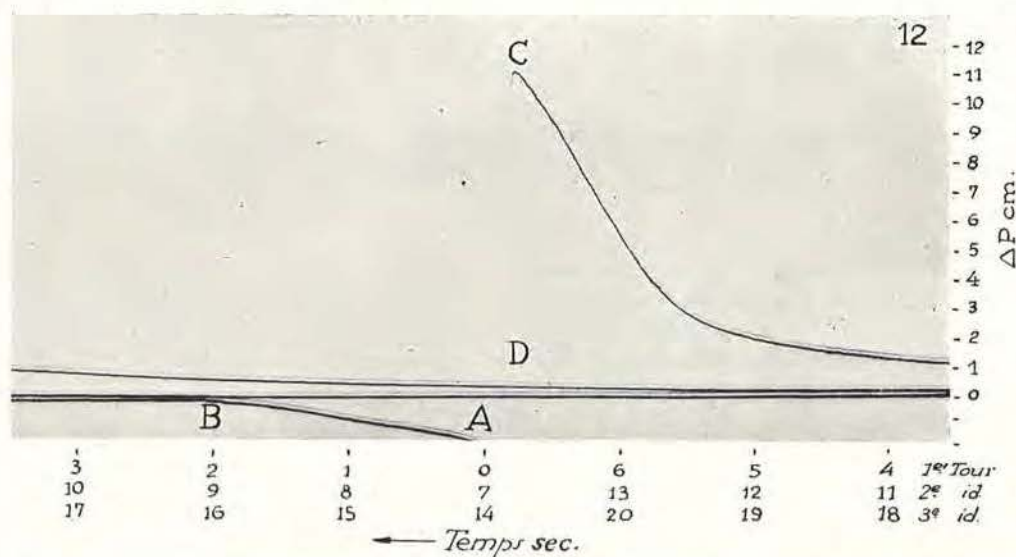


Fig. 1. — Oxydation lente du mélange 2 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> au voisinage de la limite supérieure d'inflammation et prélèvement des gaz au cours de la réaction.

Pression initiale : P<sub>v</sub> = 59 cm Hg. — Température : 498° C.  
Chambre de combustion en quartz : 270 cc. — Espace nuisible : 20 cc.

L'introduction des gaz est visible à partir du point A, moment où le spot apparaît sur le diagramme, jusqu'au moment B où le robinet d'accès des gaz est fermé. Pendant la période suivante, la pression monte légèrement, mais de plus en plus vite et permet d'estimer grossièrement l'avancement de la réaction.

A l'instant désiré (C), on ouvre brusquement le robinet donnant accès au réservoir de détente et les gaz s'y précipitent avec une vitesse initiale dont la pente de la courbe CD donne une idée.

Au moment de la prise, le ballon d'expansion est

— 80° C et renfermant principalement de l'eau et de faibles quantités d'aldéhyde formique n'est pas analysé. Il est à présumer qu'une fraction de l'aldéhyde formique doit être retenue dans le groupe 4, mais comme ce gaz se polymérise rapidement en trioxyméthylène, il est perdu lors de l'extraction.

Nous insistons sur le fait que cette méthode d'analyse donne d'excellents résultats, surtout en ce qui concerne l'hydrogène qui, étant isolé à l'état pur, peut être déterminé avec grande précision. La même remarque s'impose pour la somme des hydrocarbures en C<sub>2</sub>.

## II. Résultats expérimentaux.

La majeure partie de nos expériences ont été effectuées aux environs immédiats du point d'inflammation. Dans ces conditions, le mélange subit, dès l'instant initial, une combustion lente qui, suivant le hasard des circonstances, se maintient jusqu'à la fin de la réaction ou bien se transforme au bout d'un certain temps en une explosion (fig. 2).

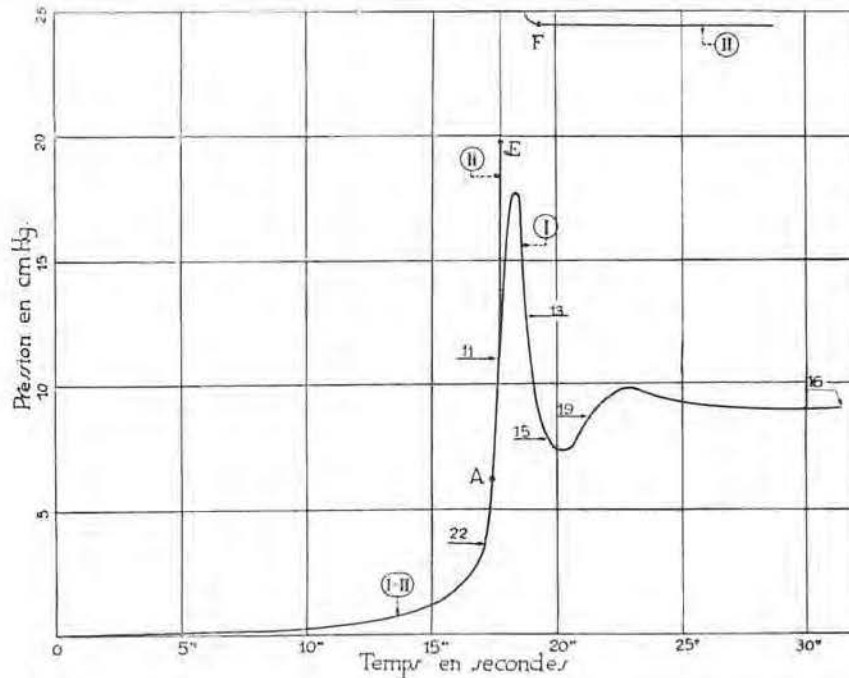


Fig. 2.

Il convient de remarquer que les variations de pressions données par les diagrammes proviennent de deux causes bien distinctes, dont la première est l'accroissement du nombre de molécules et la seconde l'élévation de température due à la chaleur dégagée par la réaction.

Notons également que, dans le cas où la combustion ne devient pas explosive, la courbe de pression passe par deux maxima, indices d'un curieux phénomène d'inhibition déjà signalé dans un travail antérieur (8).

Aux environs du point d'inflammation, nous avons réalisé 5 séries d'expériences dont les quatre premières, effectuées à des températures différentes, sont relatives au mélange  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . La cinquième se rapporte au mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  à la température de  $510^\circ\text{C}$ .

Les résultats analytiques de ces expériences sont consignés aux tableaux I et II.

Dans ces tableaux, les quatre premières colonnes donnent le numéro de l'expérience, la pression initiale et les quantités d'oxygène et de méthane mises en œuvre. Les colonnes suivantes relatent les résultats de l'analyse après combustion.  $\Delta_c$  représente le déficit en carbone, résultant de la comparaison des gaz mis en œuvre à ceux retrouvés par l'analyse. L'eau n'est pas analysée telle quelle et les

résultats la concernant sont déterminés par différence en supposant que l'oxygène manquant se trouve entièrement sous forme d'eau. On commet de la sorte une légère erreur dont l'ordre de grandeur est donné par le déficit en carbone. C'est pourquoi nous n'avons pas renseigné de valeurs pour l'eau lors des expériences correspondant aux explosions du mélange  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , pour lesquelles le déficit en carbone dépasse l'équivalent de plusieurs

$\text{cm}^3$  de méthane.

Chaque série d'expériences est constituée par un certain nombre d'analyses correspondant à des stades différents de la réaction.

A titre d'exemple, nous donnons dans les figures 2 et 3 les divers instants auxquels correspondent les analyses de la deuxième série. Ceux-ci y sont représentés par des flèches.

La courbe I de la figure 2 est relative à la combustion lente tandis que la courbe II, qui, au début de la transformation, est superposable à la première, donne les variations de pression lorsque la réaction devient explosive. Dans la figure 3, la partie E F de la courbe II correspondant à l'explosion est développée en utilisant une échelle de temps plus allongée. On constate que la durée de l'explosion est au total de  $1/7$  de seconde.

Comme l'indique le diagramme, nous ne sommes pas parvenus à prélever les gaz lors de l'inflammation elle-même. Nous avons toutefois réussi cette opération dans la partie descendante de la courbe caractérisant le refroidissement faisant suite à l'inflammation.

Dans les figures 4, 5, 6, 7 et 8, les résultats relatifs aux combustions lentes des cinq premières séries

Tableau I.

Conditions expérimentales				Analyse											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
N <sub>0</sub>	P <sub>0</sub>	(CH <sub>4</sub> ) <sub>0</sub>	(O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	(CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	Δ <sub>c</sub>	Remarque
1 <sup>re</sup> série : Mélange 2CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> . Pression initiale entre 78 et 85 cm. Température : 498° C ± 1° C															
5	79,11	80,75	40,00	1,08	5,18	0,44	0,20	0,36	0	9,91	73,56	32,01	7,17	0,43	Oxydation lente
6	79,76	80,57	40,54	1,49	6,58	0,57	0,28	0,45	0	11,20	71,10	30,89	9,47	0,85	id.
9	79,51	80,05	39,95	2,85	10,71	1,46	0,58	0,84	0	25,53	64,35	21,55	15,70	0,71	id.
7	79,00	80,10	40,06	4,94	11,14	1,34	0,56	0,53	0	20,96	64,14	22,67	15,96	1,30	id.
4	76,05	80,49	40,25	5,09	17,42	3,42	0,36	0,65	0	39,56	57,69	8,51	22,80	0,05	id.
8	79,50	80,25	40,11	29,85	24,54	2,67	0,18	0,64			51,52	14,75	28,91	2,94	Explosion
2 <sup>e</sup> série : Mélange 2CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> . Pression initiale entre 78 et 79 cm. Température : 497° C ± 1° C															
11	78,52	73,07	56,60	1,01	4,91	0,69	0,07	0,23	0	10,45	65,02	28,24	8,05	1,84	Oxydation lente
22	81,89	73,19	56,71	1,35	5,08	0,87	0,05	0,44	0,15	13,94	64,75	26,89	8,44	0,54	id.
15	78,70	73,20	56,68	2,35	9,21	1,52	0,42	0,57		20,97	59,56	20,08	13,64	0,92	id.
15	78,82	73,04	56,45	2,40	9,85		0,36	0,56			58,30	18,82	14,74		id.
19	78,60	71,95	56,05	2,95	11,68	2,20	0,62	0,65		27,66	54,54	14,76	17,39	0,59	id.
16	80,00	73,04	56,45	2,96	15,81	3,51	0,41	0,30		38,09	51,18	6,76	21,86	0,75	id.
24	85,51	76,50	58,25	38,21	24,17	3,15	0,68	0,62	1,77		54,00	5,65	42,56	6,65	Explosion
21	81,51	72,59	56,51	37,02	22,51	2,86	0,65	0,60	1,75		52,69	5,05	39,70		id.
25	80,66	74,85	57,45	35,09	21,98	2,98	0,61	0,57	1,81		57,09	5,81	37,76	4,42	id.
14	85,66	75,09	57,65	37,20	21,96	2,90	0,75	0,65	0,94		56,18	6,21	38,91		id.

\* Les quantités de gaz sont exprimées en cm<sup>3</sup> ramenés à 0° C et à la pression atmosphérique. Δ<sub>c</sub> et H<sub>2</sub>O sont exprimés dans la même unité.

P<sub>0</sub> = Pression initiale en cm Hg.

(CH<sub>4</sub>)<sub>0</sub> = CH<sub>4</sub> mis en œuvre.

(O<sub>2</sub>)<sub>0</sub> = O<sub>2</sub> mis en œuvre.

(CH<sub>4</sub>)<sub>c</sub> = CH<sub>4</sub> consommé.

Tableau II.

Conditions expérimentales				Analyse												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
N <sub>0</sub>	P <sub>0</sub>	(CH <sub>4</sub> ) <sub>0</sub>	(O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	(CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	Δ <sub>c</sub>	Remarque	
3 <sup>e</sup> série : Mélange 2CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> . Pression initiale entre 69 et 71 cm. Température : 540° C ± 1° C																
75	70.03	59.48	29.74	0.37	2.03	0.07	?	0.12	0	4.71	56.56	26.88	2.92	0.10	Oxydation lente	
72	70.10	59.52	29.82	1.09	3.73	0.22	0.10	0.40	0	10.97	53.69	22.71	5.83	0.48	id.	
73	70.61	57.81	28.94	1.50	5.31	0.41	0.07	0.54	0	13.57	49.78	19.54	8.03	0.64	id.	
74	70.13	59.75	29.87	2.38	8.55	0.93	0.22	0.63	0	19.97	47.11	15.16	12.64	0.98	id.	
71	69.81	58.58	29.32	2.66	12.22	2.26	0.16	0.76	0	30.16	41.82	6.33	16.76	-0.02	id.	
4 <sup>e</sup> série : Mélange 2CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> . Pression initiale entre 66 et 67 cm. Température : 580° C ± 1° C																
64	66.17	53.61	26.86	1.52	4.87	0.30	?	0.76	0	11.85	46.52	18.63	7.09	-0.02	Oxydation lente	
66	66.20	53.48	26.80	1.72	5.11	0.61	0.04	0.85	0	13.73	45.37	17.19	8.11	0.19	id.	
67	66.40	53.36	26.74	2.12	6.73	0.66	0.13	0.92	0	14.26	43.32	16.00	10.04	0.14	id.	
68	66.09	53.63	26.84	2.62	8.22	0.95	0.25	1.15	0	18.78	41.25	12.81	12.38	-0.01	id.	
69	66.10	53.63	26.84	2.64	8.95	1.03	0.27	0.97	0	20.19	40.74	11.66	12.89	0.01	id.	
70	66.14	53.88	26.97	2.69	9.33	1.28	0.16	1.20	0	23.77	40.01	9.55	13.87	0.10	id.	
65	66.19	52.94	27.16	2.57	12.15	1.45	0.08	1.07	0	20.89	36.15	3.69	16.79	0.11	id.	
5 <sup>e</sup> série : Mélange 2CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> . Pression initiale entre 58 et 60 cm. Température : 510° C ± 1° C																
49	58.73	58.16	38.13	0.34	3.46	0.28	?	0.04	0	4.27	32.65	33.09	5.51	2.39	Oxydation lente	
55	60.10	59.60	39.73	0.12	4.40	0.49	0	0.15	0	12.15	33.88	31.07	5.88	0.41	id.	
52	60.01	40.07	40.03	0.57	4.86	0.49	0	0.10	0	13.33	33.45	30.59	6.62	0.76	id.	
53	59.70	40.33	40.34	0.70	6.84	0.91	0	0.14	0	16.30	30.95	27.65	9.38	1.04	id.	
51	58.59	39.11	39.08	1.33	12.65	4.05	0	0.15	0	33.36	21.37	12.12	17.74	0.43	id.	
50	59.16	39.85	39.85	38.75	27.87	5.62	0	0.37	0	32.16	4.85	4.38	33.00	0.31	Explosion	
54	59.08	40.42	40.42	40.79	29.24	5.94	0	0.03	0	30.32	4.87	4.99	33.55	0.02	id.	

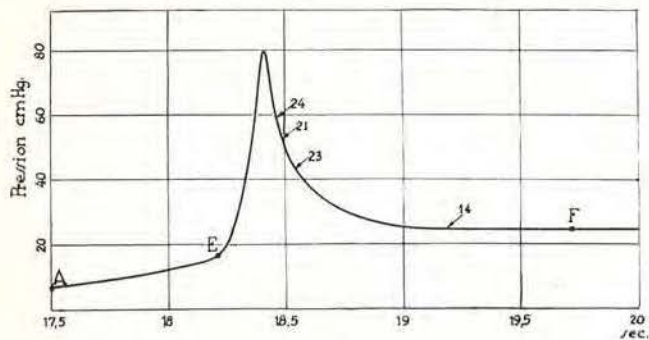


Fig. 5.

d'expériences ont été représentés graphiquement en fonction de la quantité de méthane transformé.

La comparaison des séries I et II effectuées sensiblement à la même pression et la même température, donne tout d'abord une idée générale de la reproductibilité des essais. Les courbes relatives à l'oxyde de carbone, à l'anhydride carbonique et

à l'hydrogène sont sensiblement superposables. Celles relatives à l'éthane et à l'éthylène le sont moins, mais il s'agit ici de faibles quantités que, dans la représentation graphique, nous avons multipliées par dix.

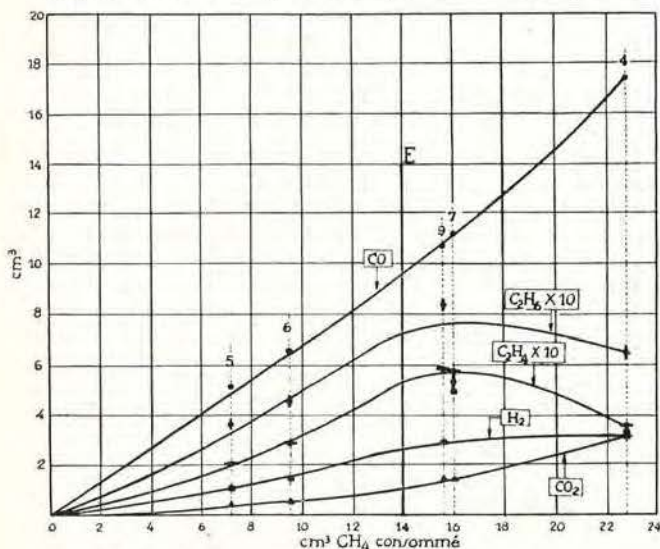


Fig. 4. — 1<sup>re</sup> série. - Mélange 2 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>.  
P<sub>0</sub> : 78 cm Hg. - T : 497° C.

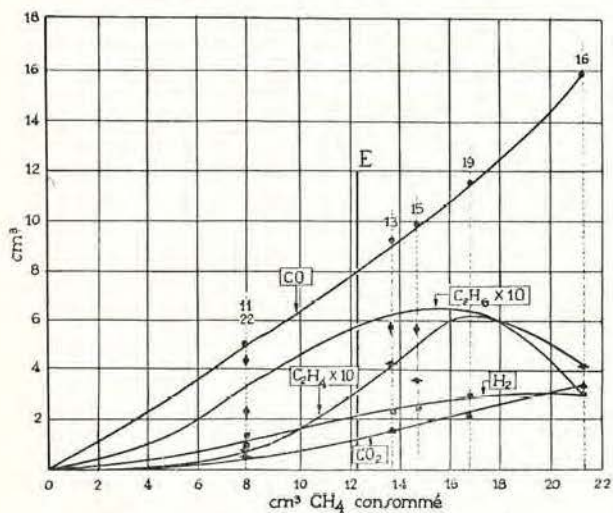


Fig. 5. — 2<sup>me</sup> série. - Mélange 2 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>.  
P<sub>0</sub> : 80 cm Hg. - T : 498° C.

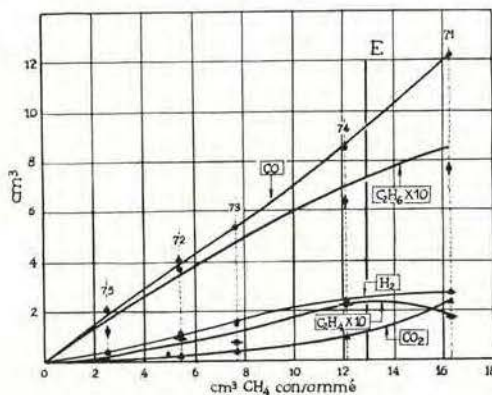


Fig. 6. — 3<sup>me</sup> série. - Mélange 2 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>.  
P<sub>0</sub> : 70 cm Hg. - T : 540° C.

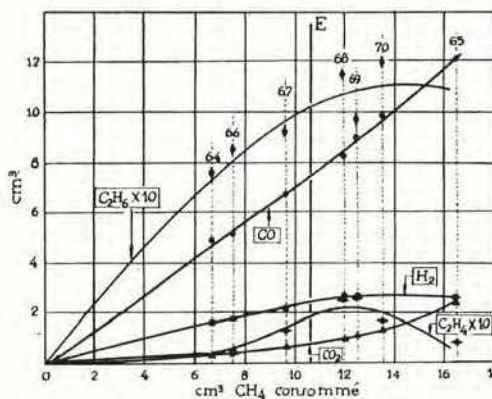


Fig. 7. — 4<sup>me</sup> série. - Mélange 2 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>.  
P<sub>0</sub> : 66 cm Hg. - T : 580° C.

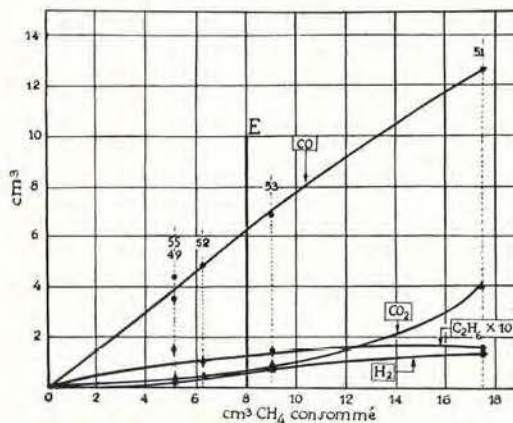


Fig. 8. — 5<sup>me</sup> série. - Mélange CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>.  
P<sub>0</sub> : 59 cm Hg. - T : 510° C.

Le fait le plus saillant, ressortant de l'examen des données expérimentales, est la présence incontestable parmi les produits de la combustion lente de quantités appréciables d'hydrogène. Ce fait est important du point de vue de la cinétique de la réaction, car on sait que l'hydrogène accélère considérablement la combustion aux températures supérieures à 550° C. (4).

Comme l'indiquent les diagrammes, l'hydrogène s'accumule au début de la transformation pour atteindre au bout d'un certain temps une concentration stationnaire. Dans l'intervalle de température expérimenté, la concentration stationnaire dépend principalement de la composition du mélange. On constate qu'elle est deux fois plus grande pour le mélange  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$  que pour le mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , ce qui suggère que la formation d'hydrogène est favorisée par le méthane et sa combustion par l'oxygène.

La température a pour effet de réduire la période pendant laquelle l'hydrogène s'accumule, mais elle ne modifie pas sensiblement sa concentration stationnaire.

Nos résultats concernant l'hydrogène doivent être rapprochés de ceux de Coppens (3) d'une part et de ceux de Garner et Ham (3) d'autre part. Ces auteurs signalent la formation d'hydrogène dans la combustion lente du méthane, mais les volumes trouvés sont inférieurs aux nôtres. La valeur la plus élevée renseignée par Coppens est de  $1 \text{ cm}^3$  et correspond à une quantité de méthane brûlé de  $140 \text{ cm}^3$  environ alors que, dans nos expériences, on a fréquemment une valeur de  $3 \text{ cm}^3$  correspondant seulement à 10 ou  $15 \text{ cm}^3$  de méthane brûlé. Ceci est dû au fait que Coppens a opéré à des températures environ  $100^\circ \text{C}$  inférieures à celles réalisées dans nos expériences.

Remarquons que, dans un travail antérieur (6), nous avons effectué des combustions à la température de  $400^\circ \text{C}$  et nos analyses ont révélé qu'il ne se forme dans ces conditions que quelques millimètres d'hydrogène par  $\text{cm}^3$  de méthane brûlé. Il n'est pas étonnant que ces faibles quantités aient échappé à Bone (1) qui, selon sa méthode d'analyse, ne séparait pas l'hydrogène des autres gaz combustibles.

Bien que Garner et Ham opéraient à la température de  $650^\circ \text{C}$ , les quantités d'hydrogène qu'ils renseignent sont également très faibles, de l'ordre de quelques dixièmes de  $\text{cm}^3$ , ceci en raison du fait qu'ils ont porté leur étude sur la combustion à pression réduite ( $8 \text{ cm Hg}$ ) d'un mélange riche en oxygène  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ . Les analyses de Garner et Ham auraient d'ailleurs pu laisser subsister quelques incertitudes à cet égard, car comme Bone, ils n'isolaient pas l'hydrogène, se basant uniquement pour sa détermination, sur la contraction et le  $\text{CO}_2$  observés lors de la combustion du soit-disant mélange  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ . Selon nous, le mélange devait également contenir des traces d'éthane. En effet, nos analyses révèlent la présence de ce gaz parmi les produits de la combustion lente, de même que celle d'éthylène, mais en moindre proportion.

Comme l'hydrogène, ces gaz semblent atteindre une concentration stationnaire dont la valeur est fortement réduite par un excès d'oxygène. Dans le cas du mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , on constate même l'absence totale d'éthylène, ce qui suggère que ce corps proviendrait plutôt de la pyrolyse du méthane que de son oxydation.

Les produits principaux de l'oxydation sont incontestablement l'oxyde de carbone et l'eau. On sait que l'anhydride carbonique résulte de la combustion de l'oxyde de carbone (6); les courbes relatives à sa formation le montrent d'ailleurs clairement, car elles sont toujours tangentes à l'origine.

Malgré l'élévation importante de température qui accompagne la transformation et dont l'existence est révélée par les maxima que l'on observe dans les courbes de pression, les résultats analytiques portés comme nous l'avons fait en fonction du degré d'avancement de la réaction ne présentent aucune trace de ce phénomène. Nous avons cru au début de cette recherche que l'analyse des gaz prélevés au moment où la courbe de pression passe par son maximum nous aurait révélé quelques particularités. Il n'en est rien et les produits de réaction se forment invariablement dans les mêmes proportions, même si la réaction a tendance à s'emballer. Ceci confirme le point de vue selon lequel les maxima observés sont dus simplement à un effet thermique suivi d'un phénomène d'inhibition dont la nature reste encore obscure.

Lorsque la réaction devient explosive, c'est un peu avant ce maximum que la courbe relative à l'explosion se détache de celle relative à la combustion lente (fig 3).

Les analyses se rapportant à cet endroit de la courbe présentent un intérêt particulier, car elles donnent la composition du mélange dans lequel se déclenche l'inflammation.

Dans les diagrammes, cet instant est représenté par la ligne verticale E dont l'emplacement a pu être établi par l'examen des courbes de pression.

Voici, à titre d'exemple, comment nous l'avons établi pour la cinquième série d'expériences relative au mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . La figure 9a donne l'enregistrement de la pression au cours d'une expérience de cette série. Le moment où les gaz furent prélevés ( $1'5''$  après l'instant initial) y est indiqué par la chute rapide de pression en (C). Dans la figure 9a, nous donnons l'enregistrement d'une expérience effectuée dans des conditions identiques, mais où les gaz ne furent pas prélevés. L'explosion s'est produite et elle se marque sur le diagramme par l'augmentation rapide de pression au point E. On se rend compte aisément que la comparaison des deux diagrammes nous permet de situer exactement le moment de la prise par rapport à celui de l'explosion.

Dans le tableau III, nous donnons, pour chacune des cinq séries examinées, la composition la plus probable découlant de la construction des lignes E et correspondant au moment où la réaction est susceptible de devenir explosive. Dans la colonne VI, nous mentionnons également les résultats d'une série d'expériences, déjà décrites dans un travail antérieur (4) et se rapportant à la combustion du mélange  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  sous la pression initiale de  $14,5 \text{ cm Hg}$  et à la température de  $681^\circ \text{C}$ .

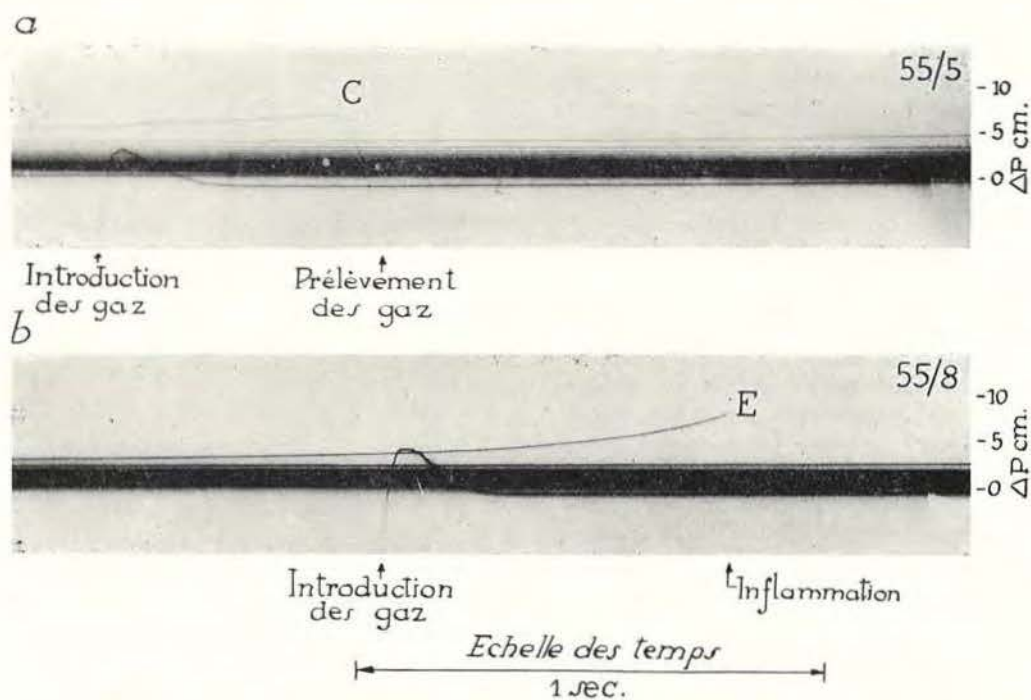


Fig. 9. — Oxydation du mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  au voisinage de la limite supérieure d'inflammation.  
 $P_0$ : 60 cm Hg. —  $T$ :  $510^\circ \text{C}$ .

Tableau III.

Composition des gaz immédiatement avant l'inflammation						
Série	1	2	3	4	5	6(*)
$\text{CH}_4$ initial	80	73	59	53,5	40,0	5,68
$\text{O}_2$ initial	40	36,5	29,5	26,8	40,0	9,80
$\text{H}_2$	2,6	2,1	2,5	2,3	0,6	0,39
$\text{CO}$	9,7	8,0	7,3	7,5	6,2	1,48
$\text{CO}_2$	0,9	1,0	1,1	0,8	0,8	0,16
$\text{C}_2\text{H}_4$	0,5	0,3	0,2	0,2	0	0
$\text{C}_2\text{H}_6$	0,7	0,6	0,6	1,0	0,1	0,13
$\text{H}_2\text{O}$	22,5	20,1	21,3	15,5	15,1	3,36
$\text{CH}_4$	66,0	60,7	46,0	42,9	32,0	3,52
$\text{O}_2$	23,1	21,5	14,1	14,5	28,0	7,04
$\text{CH}_4$ consommé	14,0	12,3	13,0	10,6	8,0	2,16
$(\text{O}_2)$ consommé						
$(\text{O}_2)$ initial	0,44	0,39	0,52	0,42	0,30	0,28

(\*) Série d'expériences publiées antérieurement (4) : Mélange  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  Pression initiale : 14,5 cm Hg Température :  $681^\circ \text{C}$ .



L'examen du tableau III montre qu'aux environs de la limite supérieure, l'inflammation se déclenche dans un milieu contenant encore comme gaz combustible principalement le méthane. On constate d'autre part, que l'inflammation a une tendance à se produire plus tôt dans les mélanges de teneur en oxygène plus élevée. C'est ainsi que dans le mélange  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , 40 à 50 % de l'oxygène sont consommés pendant la période d'induction alors que, dans le mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , ce pourcentage tombe à 50.

Avant de passer à l'examen des produits de l'inflammation, remarquons que le déficit en carbone observé dans la combustion lente ne dépasse jamais l'équivalent de  $1 \text{ cm}^3$  normal à l'état gazeux. Il est probable que ce déficit est dû à la formation d'aldéhyde formique qui, comme indiqué plus haut, est partagé entre le groupe 4 et le condensat à  $80^\circ\text{C}$ . Dans cette dernière fraction, nous avons effectivement décelé l'aldéhyde par le réactif de Schiff, mais les quantités trouvées étaient de loin inférieures au déficit en carbone, ce qui nous fait croire que la majeure partie de l'aldéhyde était retenu avec le  $\text{CO}_2$  et perdu lors de l'extraction.

Quoi qu'il en soit, on peut affirmer que les quantités d'aldéhyde formique ne sont jamais supérieures à  $1 \text{ cm}^3$ , ce qui correspond dans la chambre de réaction à une pression partielle d'environ  $1 \text{ cm Hg}$ .

Si l'aldéhyde formique est, comme la plupart des auteurs s'accordent à le considérer, un intermédiaire nécessaire de la combustion, on peut s'étonner du fait qu'aux grandes vitesses de réaction réalisées dans nos expériences, ce corps ne s'accumule pas rapidement dans le système en réaction.

En effet, nous avons constaté qu'à la température de  $570^\circ \text{C}$ , température qui n'est pas très éloignée de celle qu'atteignent les gaz dans la première série d'expériences lorsque la vitesse de réaction est maximum, la vitesse de combustion du formaldéhyde n'est que de 1 à 2 mm Hg par seconde pour une pression partielle de  $1 \text{ cm Hg}$ .

L'expérience qui nous a permis d'établir cette valeur est reproduite dans la figure 10. Considérons, d'autre part, la figure 2 se rapportant à la combustion du méthane. On constate que la vitesse maximum est ici de 1 à 2 cm par seconde, c'est-à-dire 10 à 20 fois supérieure à celle du formaldéhyde. Si

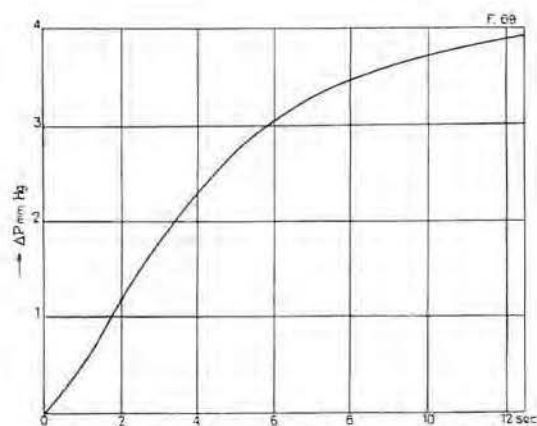


Fig. 10. — Oxydation du mélange  $\text{HCOH} + 4 \text{O}_2$ .  
 $P_0$  : 5,25 cm Hg. -  $T$  :  $570^\circ \text{C}$ .  
 Chambre de réaction en quartz : 270 cc.

ce corps est un intermédiaire, il doit donc s'accumuler à moins que sa combustion elle-même ne soit fortement catalysée par celle du méthane. Telle est la conclusion à laquelle on est amené si l'on veut maintenir l'hypothèse du formaldéhyde en tant que produit intermédiaire.

Comme le montrent les tableaux, les produits de l'explosion sont totalement différents de ceux de la combustion lente. L'hydrogène devient ici le produit principal. Notons que nous avons choisi à dessein des mélanges contenant un excès de méthane par rapport à l'oxygène afin de pouvoir déterminer les produits immédiats de l'inflammation du méthane lui-même, sans que viennent s'y ajouter ceux de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

On constate que l'explosion du mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  donne naissance à plus d'éthane et d'éthylène que la combustion lente. En outre, il apparaît un nouvel hydrocarbure, le propylène. Un déficit important en carbone se manifeste également, ce qui est en accord avec le fait qu'on observe après explosion un dépôt noir assez abondant sur les parois de la chambre de réaction.

Afin de connaître les produits formés pendant l'explosion elle-même, il faut soustraire des produits finaux ceux déjà formés lors de la période d'induction et donnés comme indiqué plus haut par le tableau III. C'est ce que nous avons fait dans le

Tableau IV.

N <sup>o</sup> explosion	Mélange	H <sub>2</sub> formé	CO formé	CO <sub>2</sub> formé	CH <sub>4</sub> consommé	O <sub>2</sub> consommé
8	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2$	27,2	14,8	1,77	14,7	8,4
24	id.	36,1	16,2	2,2	25,0	15,9
21	id.	54,9	14,5	1,9	26,5	16,5
25	id.	50,9	14,0	2,0	21,9	15,7
14	id.	35,1	14,0	1,9	22,8	15,5
30	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	58,1	21,7	4,8	27,1	25,7
54	id.	40,2	25,0	5,1	28,1	25,0

Tableau V.

Conditions expérimentales					Analyse											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
N <sub>o</sub>	P <sub>o</sub>	T°	(CH <sub>4</sub> ) <sub>o</sub>	(O <sub>2</sub> ) <sub>o</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	(CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	Δ <sub>c</sub>	Remarque	
6 <sup>e</sup> série : Mélange 2CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> mis en œuvre constant. Température et pression initiale variables.																
25	82,21	516,9°C	73,56	36,31	35,21	21,96	3,17	0,45	0,69	0,98	35,85	4,15	57,71	6,78	Explosion	
26	89,41	551,1	73,44	36,80	45,46	23,31	2,59	1,26	1,00	1,01	29,24	4,09	44,20	10,17	id.	
27	92,70	589,1	73,76	37,06	49,88	26,83	3,23	1,58	0,83	1,14	26,92	4,23	46,84	8,36	id.	
28	99,26	638,9	71,85	35,93	47,58	23,91	3,21	0,44	1,81	1,04	24,99	2,24	46,86	11,56	id.	
7 <sup>e</sup> série : Mélange CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> . Température variable.																
31	62,31	541,6°C	39,18	39,19	40,77	28,72	5,97	0,04	0,40	0	3,46	3,11	35,72	-0,16	Explosion	
32	63,91	569,1	38,23	38,24	37,93	27,47	6,04	0,03	0,40	0	2,90	2,61	35,33	0,66	id.	
8 <sup>e</sup> série : Mélange CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> composition variable. Température et pression initiale constantes.																
59	51,43	600,4°C	29,04	28,99	31,22	22,04	5,00	0	0,03	0	1,70	1,26	27,34	0,01	Explosion	
60	55,00	601,1	21,61	24,64	19,85	15,48	5,11	0	0	0	0,84	0,89	20,77	0,01	id.	
61	52,30	601,3	27,73	31,63	26,37	20,47	6,70	0	0,02	0	0,28	0,45	27,28	0,006	id.	
62	51,61	600,3	24,71	33,13	16,98	15,47	9,18	0	0	0	0,13	0,15	24,58	-0,07	id.	

tableau IV où nous groupons les bilans ainsi obtenus pour les explosions 8, 24, 21, 25, 14, 50 et 54.

Dans ce tableau, nous n'avons pas fait mention des hydrocarbures en  $C_2$  et en  $C_3$ , de l'eau et des autres produits condensés, ne nous bornant à considérer que les principaux produits gazeux de la réaction. On voit immédiatement que la quantité d'hydrogène formé est pratiquement double de celle de la somme  $CO + CO_2$ . Comme il est à présumer que le  $CO_2$  provient lui-même d'une combustion partielle du  $CO$ , l'hydrogène et l'oxyde de carbone paraissent donc se former dans la flamme dans la proportion de 2 à 1. Quant au carbone et à l'oxygène non retrouvés sous forme de  $CO$  et de  $CO_2$ , ils sont partagés entre la phase liquide contenant de l'eau et les hydrocarbures supérieurs au méthane. Ces résultats seront interprétés par la suite.

Afin de reposer ces constatations sur des bases plus solides, nous avons effectué un certain nombre d'inflammations à des températures franchement situées au-dessus de la température d'inflammation. De cette façon, l'explosion se déclenche plus tôt et l'on peut espérer que les produits de la combustion lente précédant l'inflammation seront moins importants.

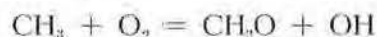
Les résultats de ces expériences sont consignés au tableau V. Conformément aux résultats précédents, on constate que, dans les séries 6 et 7, la proportion d'hydrogène à l'oxyde de carbone se rapproche d'autant plus du rapport théorique 2/1 que la température est plus élevée.

Dans le tableau V, figure une huitième série où nous avons fait varier uniquement la composition du mélange, la pression totale et la température restant constantes. On observe que l'hydrogène et l'oxyde de carbone formés diminuent en faveur de l'anhydride carbonique et de l'eau, lorsque le mélange devient plus riche en oxygène. Il est manifeste que ceci est dû à la combustion ultérieure de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, le coefficient de partage de l'oxygène disponible étant légèrement en faveur de l'hydrogène.

Remarquons pour terminer que l'inflammation des mélanges contenant plus de 50 % d'oxygène ne donne plus lieu à un déficit en carbone, nos résultats analytiques permettant d'établir un bilan en bonne concordance avec les gaz mis en œuvre.

### III. Origine de l'hydrogène.

On admet généralement que le premier intermédiaire stable de l'oxydation du méthane est l'aldéhyde formique, dont la formation serait due à l'action du radical  $CH_3$  sur l'oxygène suivant :



Certains auteurs (5) ont émis l'hypothèse que l'hydrogène pourrait bien provenir de la décomposition ultérieure de ce gaz, conformément à la réaction :



Nous considérons ce processus comme peu pro-

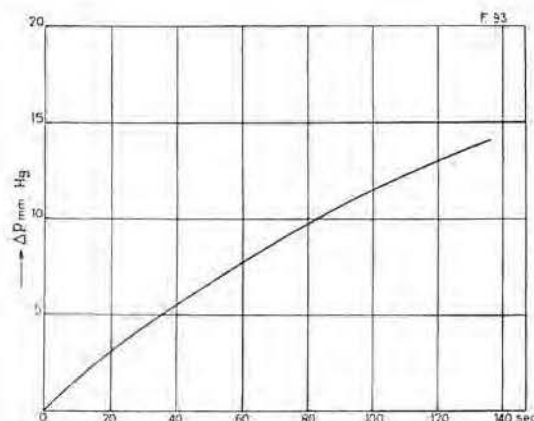


Fig. 11. — Pyrolyse du formaldéhyde.

$P_0$  : 5,05 cm Hg. —  $T$  : 620° C.

Chambre de réaction en quartz : 270 cc.

bable, car il est trop lent pour rendre compte des quantités d'hydrogène formé.

La figure 11 reproduit une expérience de décomposition effectuée à la température de 620° C et sous la pression de 5 cm Hg. Sachant que la décomposition suit une loi bimoléculaire (9) on peut déduire de cette expérience la constante de vitesse définie par :

$$k = \left( \frac{dp}{dt} \right)_0 / p_0^2$$

où  $\left( \frac{dp}{dt} \right)_0$  et  $p_0$  représentent respectivement les

vitesse et pression initiales. On trouve ainsi :

$$k = 6 \times 10^{-5} \text{ mm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ à } 620^\circ \text{ C.}$$

En admettant que l'énergie d'activation est de 30.000 k cal, on obtient  $k = 2,1 \times 10^{-5}$  à 570° C.\*. Ceci permet de calculer qu'à la pression de 1 cm Hg (pression maximum de formaldéhyde possible lors de l'oxydation du méthane) la vitesse de décomposition est de  $2,1 \times 10^{-3}$  mm/sec. Comme à la température de 520° C, une expérience de combustion du méthane se poursuit environ pendant 20'', ceci équivaut à une formation de 0,004 cc d'hydrogène, quantité 700 fois inférieure à celle produite réellement.

On pourrait évoquer que les radicaux méthyl effectivement présents lors de la combustion du méthane peuvent induire la décomposition (7), mais il nous paraît difficile d'admettre pour cet effet une exaltation aussi importante que le rapport de 1 à 700 le voudrait. Nous sommes plutôt enclins à croire que l'hydrogène se forme directement sans passer par le stade intermédiaire de formaldéhyde suivant la réaction :

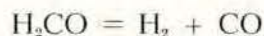


(\*) Température des gaz lorsque la vitesse de combustion passe par son maximum.

Certaines difficultés se présentent également si l'on veut expliquer la formation d'hydrogène dans la flamme par la décomposition du formaldéhyde.

Notamment la proportion dans laquelle l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont formés n'est pas en accord avec cette hypothèse.

La décomposition de l'aldéhyde suivant la réaction :

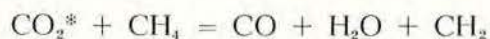


exige en effet la formation d'hydrogène et d'oxyde de carbone en quantités équimoléculaires.

L'expérience fournit au contraire un rapport de 2 à 1, ce qui suggère une fixation directe de l'oxygène sur le carbone du méthane suivant :



Cette réaction serait suivie immédiatement de l'attaque du méthane par la molécule excitée d'anhydride carbonique :



Les radicaux méthylènes ainsi formés réagiraient, soit entre eux ou avec le méthane pour donner lieu aux hydrocarbures en  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$ , soit avec l'oxygène pour donner naissance à l'eau et autres produits condensés non identifiés dans cette étude.

Les auteurs remercient M. Fripiat, Directeur de l'Institut National des Mines, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail. Ils tiennent également à remercier l'Institut National de l'Industrie Charbonnière de l'aide accordée pour la poursuite de cette recherche.

Pâturages

Juillet 1952

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.A. BONE et R.V. WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, LXXXI, 535, 1902.  
W. A. BONE et R. E. ALLUM. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 154, 578 (1934).
- (2) R.G.W. NORRISH. — « Cinétique et mécanisme des réactions d'inflammation et de combustion en phase gazeuse ». - Centre National de la Recherche Scientifique. - Paris 1948, page 16.  
G.H.N. CHAMBERLAIN et A.D. WALSH. — *Revue Institut Français du Pétrole*. - Vol. IV, n° 7, p. 307 (1949).  
J. WYNEN et A. VAN TIGGELEN. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 57, 446 (1948).  
B. LEWIS et G. VON ELBE. — « Combustion Flames and Explosions. - Academic Press New York (1951), p. 94.
- (3) L. COPPENS. — *Ann. Min. Belg.*, T. 41, 177 (1940).  
GARNER et HAM. — *Proc. Roy. Soc. London A.*, 170, 80 (1939).
- (4) M. VANPEE et G. FALLY. — *Ann. Min. Belg.*, T. LI (1939), 2<sup>e</sup> livraison, p. 173 (1952). Cf. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 61, 64 (1952).
- (5) L. COPPENS. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 43, 355 (1934).
- (6) M. VANPEE. — *Ann. Min. Belg.*, 47, 1053 (1948).
- (7) C.J.M. FLETCHER et G.K. ROLLEFSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2129 (1936).
- (8) M. VANPEE. — *Ann. Min. Belg.*, 49, p. 710 (1950).
- (9) C.J.M. FLETCHER. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 146, 357 (1934).