

50376
1962
67

50376
1962
67

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE
pour l'Obtention du
DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES
de Sciences Physiques.

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA COMBUSTION
DU PROPANE ET DU NEOPENTANE

par
Georges LOREK

JURY: Monsieur HEUBEL, Président,
Monsieur TRIDOT, Examinateurs.
Monsieur LUCQUIN,



Lille, le 10 Juillet 1962.

50376
1962
67

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Combustion sous la direction de Monsieur LUCQUIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma respectueuse gratitude à Monsieur LUCQUIN pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer après m'avoir ouvert la voie de ce travail passionnant.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Mademoiselle DELWAULLE qui a gracieusement mis son spectrographe à notre disposition et Monsieur DELHAYE qui n'a guère économisé son temps pour nous entourer de ses directives et de ses conseils précieux.

Que Messieurs TRIDOT et HEUBEL soient eux aussi assurés de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au Jury.

Je remercie également mes camarades de laboratoire pour l'aide matérielle et morale qu'ils ont pu m'apporter.

INTRODUCTION

Il est inutile de rappeler ici l'extension qu'ont prise les études de la combustion des hydrocarbures, en phase gaz, en fonction des paramètres, pression, température, concentration, tant en dynamique qu'en statique. Nous ne nous étendrons donc pas sur l'historique de ces études mais soulignerons cependant leur intérêt croissant dans la recherche des mécanismes de réactions et les importantes confrontations qu'elles permettent avec des études plus classiquement chimiques.

L'étude entreprise ici est conduite suivant la méthode statique que mon maître le Professeur Lucquin a empruntée à Mallard et Le Chatelier, et qu'il a perfectionnée grâce aux moyens nouveaux que nous offre la technique moderne.

La méthode statique consiste à envoyer le mélange gazeux combustible plus comburant dans un réacteur chauffé dans lequel on a fait préalablement le vide. L'étude consiste donc à suivre l'évolution de la réaction par les variations de pressions et les phénomènes lumineux qui lui sont attenants, en fonction du temps. Il est bien entendu que ceci n'est possible qu'à des températures allant jusqu'à 500, 600°C et des pressions dépassant rarement une atmosphère car au delà de ces limites les multiples phénomènes observés disparaissent et nous entrons alors dans un domaine de très grande réactivité où il n'est plus possible d'observer qu'un phénomène très rapide et invariablement identique qui est l'explosion.

Moyennant ces restrictions il est dès lors possible de tracer pour beaucoup d'hydrocarbures légers et même pour des produits intermédiaires d'oxydation de ces hydrocarbures (aldéhydes, alcools, éthers oxydes...) des diagrammes en fonction des paramètres, pression, température, concentration, diagrammes définissant les zones des différents phénomènes observés (flames froides multiples réactions lentes, flames normales et flames dites de deuxième stade).

La plupart de ces phénomènes étant lumineux il est intéressant de suivre aussi l'évolution de la lumière émise. Cela fut fait dans la plupart des cas qui concerne la lumière globale émise. La possibilité d'utiliser un spectrographe suffisamment lumineux pour capter la faible luminescence de ces phénomènes a alors élargi le champ d'action et nous

verrons dans la seconde partie de cet exposé comment on a pu en statique alors que les phénomènes sont très peu lumineux et fugitifs reconstituer des spectres qui avaient été déterminés par ailleurs.

La méthode étant ainsi brièvement exposée nous nous étendrons davantage sur l'appareillage utilisé ce qui nous permettra d'ailleurs de mieux comprendre le principe même de la méthode.

Ajoutons aussi que l'appareil que nous avons construit n'est pas du type classiquement utilisé mais en dérive directement cependant.

C'est en effet une version portable de l'appareil classique qui ne comporte donc pas certains perfectionnements de ce dernier (pas de pompe Toppler notamment) mais qui a été conçu pour pouvoir précisément être amené devant le spectrographe.

Des impératifs posés par le problème du transport et de mise à niveau de l'appareil avec le spectrographe installé par surcroît dans une cave ont donc décidé de sa forme ramassée et compacte dont la figure (1) donne une vue en perspective.

A) ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES

L'APPAREIL

C'est principalement un cadre parallélépipédique en dexion de 90 cm de haut, 75 de large et 63 cm de profondeur dont la rigidité est suffisante pour pouvoir supporter les différents éléments du montage qui pour être imperméables au vide ont tous été soudés verre contre verre. La figure (2) en montre un schéma de principe.

LES DIFFERENTS ELEMENTS

1) Le réacteur :

C'est un tube de pyrex de 22 mm de diamètre intérieur et de 10 cm de longueur. Un ajutage formé d'un tube de 6 mm de diamètre permet de faire le vide et d'introduire le mélange. Cet ajutage est placé sur le dessous du réacteur permettant ainsi d'éviter la rentrée de gaz frais auquel les flammes froides sont très sensibles et facilite l'observation aux deux extrémités du four. La face avant du réacteur est dressée optiquement en vue de l'observation spectroscopique. L'ensemble est introduit dans un

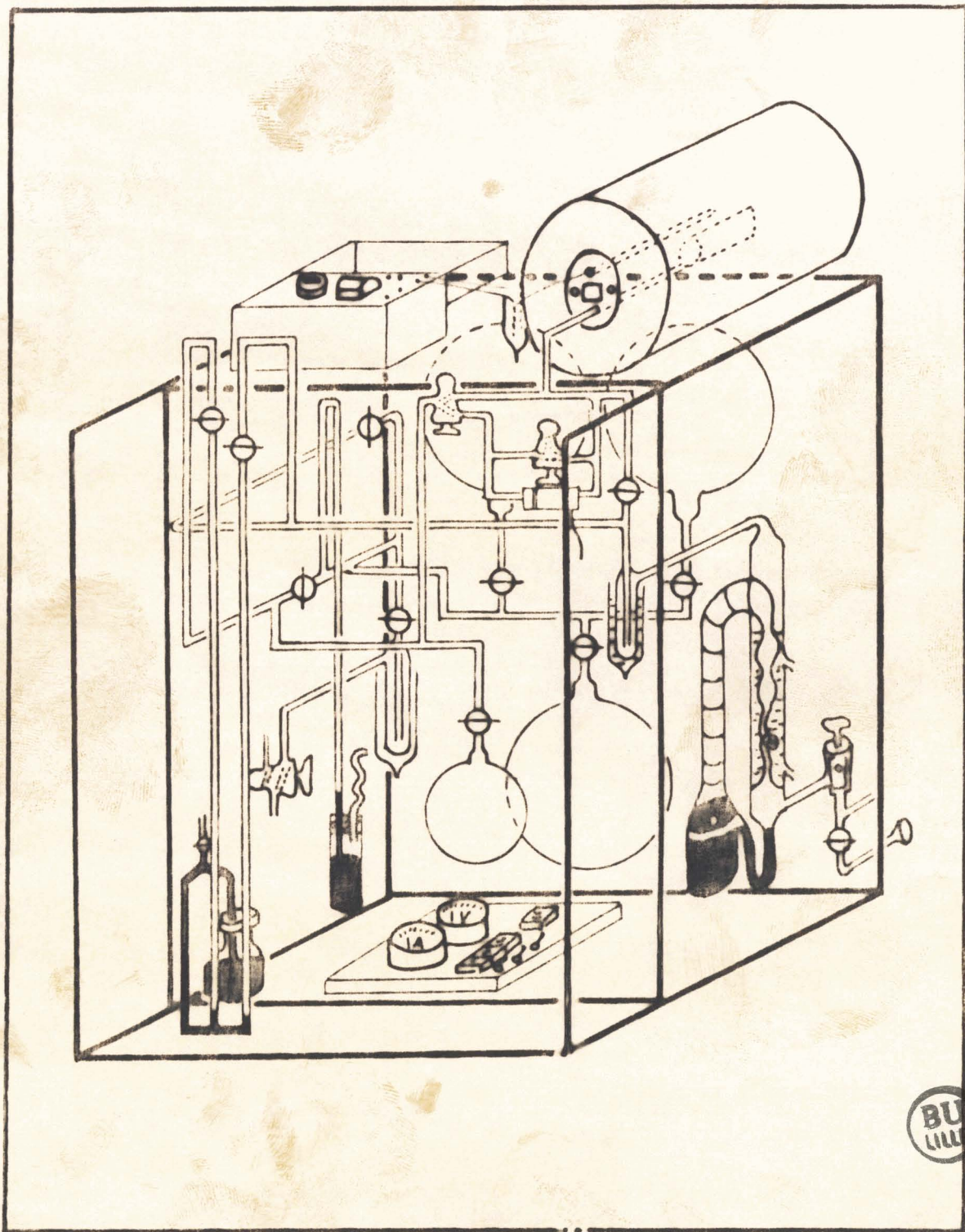


Fig 1

BU
LILLE

SCHEMA DE PRINCIPE

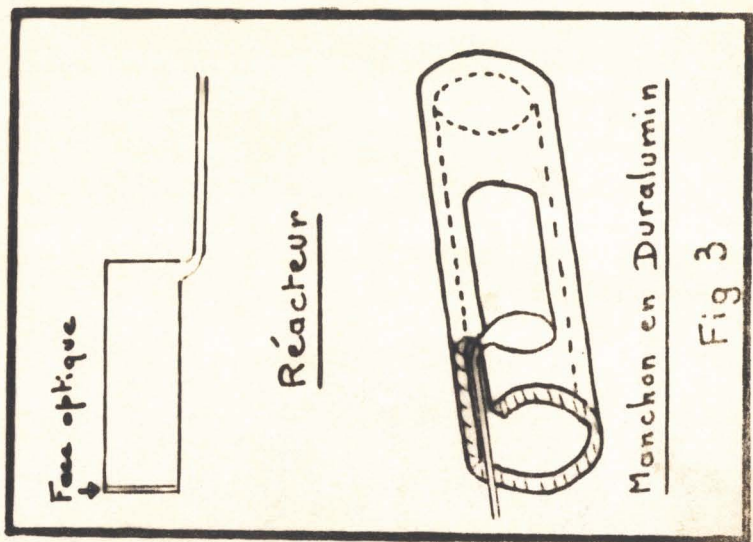
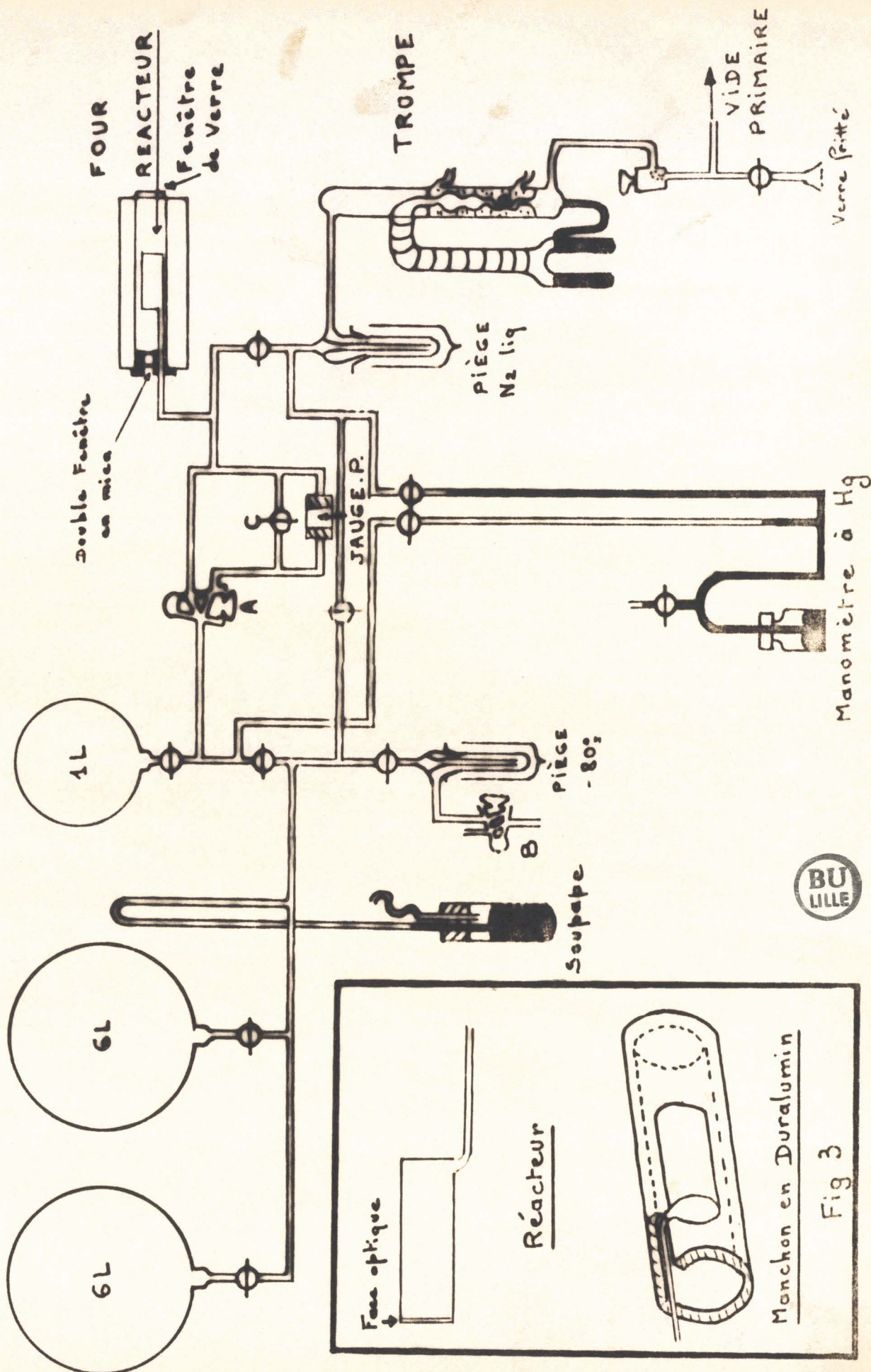


Fig 3

Fig 2

manchon de duralumin (fig 3) qui assure une meilleure homogénéisation de la température. Un espace qui permet d'introduire un thermocouple isolé par une gaine de pyrex jusqu'au milieu du four est ménagé dans ce manchon.

2) Le four électrique :

Il est fermé à une extrémité par un bouchon d'amiante dans lequel sont ménagés une petite fenêtre carrée à double paroi de mica permettant l'observation visuelle du réacteur et deux orifices circulaires destinés l'un au passage du thermocouple, l'autre au passage de l'ajutage du réacteur.

L'autre extrémité qui se trouve devant le spectrographe est fermée par une simple fenêtre de verre maintenue par un collier. Le verre n'étant pratiquement pas absorbant dans le domaine spectroscopique où nous allons nous placer l'utilisation d'un autre matériau ne s'imposait pas ainsi d'ailleurs que pour le réacteur qui est en pyrex.

Il est alimenté par l'intermédiaire d'un régulateur de tension M.C.B. de 300 Watt, et d'un alternostat Ferrix qui permet le réglage à la température désirée ; un voltmètre et un ampèremètre, branchés convenablement et fixés sur le tableau électrique groupant par ailleurs toutes les commandes électriques et suffisamment accessible malgré l'exiguïté, permettent de contrôler éventuellement la puissance de chauffe. Ajoutons que l'enroulement chauffant a été conçu de façon à maintenir le maximum d'homogénéité de température dans toute la zone du réacteur.

3) Instruments de mesures :

Un homoflux pour contrôler le vide

Un manomètre à mercure pour mesurer la pression des gaz

Un pyromètre potentiomètre Mecj et un couple Nickel-chrome-nickel allié pour la température.

Une jauge Beaudoin.

C'est une jauge différentielle comportant deux transformateurs symétriques fixes et possédant un entrefer commun dans lequel se déplace un noyau magnétique modifiant en sens inverse les reluctances des 2 circuits magnétiques. Les déplacements du noyau sont proportionnels à la différence des pressions qui s'exercent de chaque côté d'une membrane d'argent solidaire du noyau mobile. La variation de pression différentielle est transformée en variation de mutuelle induction sous une fréquence de 1000 hertz que fournit un générateur BF. Les tensions secondaires proportionnelles aux pressions, recueillies aux bornes des secondaires des 2 transformateurs

sont redressées et mises en opposition par un élément démodulateur. Une fraction de la tension continue ainsi élaborée est envoyée vers un enregistreur Meci Speedomax 60 000.

4) Installation de stockage des gaz :

Elle ~~était~~ constituée à l'origine d'une réserve principale : (2 ballons de 6 l) et d'une réserve auxiliaire un ballon de 1 l destiné à être mis en communication avec le réacteur. Au cours des manipulations cependant il nous a fallu monter très haut en pression 800 mm ce qui épuisait très rapidement les réserves. En fait il était possible de faire à peine dix manipulations pour un mélange. Pour augmenter notre autonomie entre deux mélanges nous avons donc casé dans le faible espace restant une réserve supplémentaire de 6 l et une réserve auxiliaire de 2 l ce qui nous a permis de tracer sans trop de peine le diagramme Propane 50 % (fig 13).

5) Installation pour la purification de l'oxygène :

C'est un piège refroidi à -80° par l'acétone + carboglace éliminant les impuretés liquides et solides à cette température.

6) Installation de vide :

Le vide primaire est obtenu par une pompe à palette Beaudoin donnant un vide de 10^{-1} mm de Hg.

Le vide secondaire est lui obtenu avec une trompe à vapeur de Hg donnant un vide suffisant 10^{-2} 10^{-3} mm de Hg pour éteindre la décharge de l'homoflux. Un piège à azote liquide placé avant la trompe améliore encore ce vide et condense par la même occasion les vapeurs de Hg qui pourraient provenir de la trompe.

7) Robinetterie :

Tous les robinets sont du type à boule assurant une bonne étanchéité au vide après que l'on ait enduit les robinets de graisse aux silicones.

Trois robinets d'un type particulier sont aussi utilisés :

1) un robinet de court circuit à boule permettant de faire l'égalité des pressions de part et d'autre de la membrane d'argent de la jauge, précaution utile à prendre pour éviter toute fausse manoeuvre qui pourrait endommager la jauge (fig 2 C).

2) un robinet à double voie simultanée permettant l'introduction simultanée du mélange d'un côté de la jauge d'une part et dans le réacteur et de l'autre côté de la jauge d'autre part (fig 2 A).

3) un robinet à deux voies parallèles utilisé pour l'introduction des gaz dans les réserves (fig 2 B).

PRODUITS

L'oxygène :

C'est celui du commerce purifié par un piège à -80°C

Le propane :

C'est celui de l'Air Liquide épuré et titrant 99 % min. Les impuretés sont le méthane l'éthane et l'isobutane.

Néopentane :

Il provient de Phillips Petroleum Company. C'est du "research grade" titrant 99,87 % pureté. Les impuretés présentes peuvent être constituées de normal-butane et d'isopentane.

MODE OPERATOIRE

1) Préparation des mélanges :

Elle se fait à l'aide d'un manomètre à Hg permettant de suivre la pression. Pour des raisons d'économie de temps nous introduisons l' O_2 d'abord. En effet l'introduction de l' O_2 se fait à travers le piège à acétone refroidie à -80°C et il est clair que ce piège doit revenir à la température ambiante avant l'introduction du combustible qui risquerait de se condenser dans ce dernier. Cette opération se fait alors pendant que l'on refait le vide dans les canalisations après avoir introduit O_2 à la pression désirée. Il est à noter que nous introduisons toujours les gaz très lentement notamment pour permettre à l' O_2 de se réchauffer à la température ambiante après son passage dans le piège. De cette façon les pressions respectives de l' O_2 et du combustible sont mesurées à la même température ceci afin d'éviter une erreur qui pourrait être conséquente dans le titre des

mélanges. Une fois le piège réchauffé et le vide contrôlé dans les canalisations à l'aide de l'homflux on procède à l'introduction du combustible. Pour éviter les sorties de l'O₂ des réserves on n'ouvre les robinets de celles-ci que lorsque la pression du combustible dans les canalisations est supérieure à celle de l'O₂ se trouvant dans les réserves. Le mélange étant réalisé dans les proportions voulues on ferme les robinets des réserves et on refait le vide dans les canalisations. Puis dans les boules des robinets, de réserve pour s'assurer que l'on aura pas de fuite par les robinets. Ceci étant fait et le vide étant contrôlé on met alors en communication toutes les réserves pendant une heure ou deux de façon que le mélange puisse éventuellement s'homogénéiser. Les mesures manométriques sont faites à 0,5 mm près et quoique cette précision soit déjà suffisante étant donné^{que} la plupart du temps les limites varient peu avec la concentration, nous avons pensé cependant qu'il était préférable de pas négliger cette possibilité d'homogénéisation. On referme alors les robinets des réserves, fait le vide et le contrôle partout particulièrement dans les boules de tous les robinets utilisés. Il est en effet indispensable de prendre ces précautions le plus souvent possible car il est incontestable qu'une fuite de gaz ou une rentrée d'air quand la pression de gaz est inférieure à la pression atmosphérique, fausserait tous les résultats.

2) Obtention du vide pendant les manipulations :

Il est indéniable que pour avoir des résultats reproductibles, il faut opérer d'une manière standardisée. En ce qui concerne le vide dans le réacteur il est obtenu par un pompage continu de 10 minutes. Nous pensons que de cette façon la paroi du réacteur se retrouve dans des conditions identiques à chaque nouvelle introduction de mélange. La reproductibilité satisfaisante des résultats obtenus tend d'ailleurs à prouver cette hypothèse. Il faut signaler aussi que le piège à azote liquide qui permet d'arrêter les produits de la combustion tend aussi à améliorer la qualité du vide auquel est lié l'état de propreté de la paroi du réacteur.

3) Mesure de la pression et de la température :

La pression indiquée dans tous les diagrammes est celle des gaz restants dans la réserve secondaire après l'introduction. Elle correspond à la pression instantanée dans le réacteur au moment de la fermeture du robinet. Cette manière d'opérer très employée n'est cependant pas à l'abri des critiques.

En effet dès que le mélange gazeux arrive dans le réacteur, il se dilate et suivant que l'on ferme plus ou moins vite le robinet d'introduction il reste un résidu de dilatation après la fermeture. Un opérateur habitué peut cependant arriver à tourner ce robinet à une vitesse pratiquement identique à chaque nouvelle introduction. Mais cette condition ne peut être maintenue pour l'étude d'un diagramme complet. En effet aux hautes températures il est nécessaire de tourner le robinet plus rapidement, ceci afin d'éviter la production de la flamme avant la fermeture du robinet. Le résidu de dilatation se trouve donc être augmenté dans ces conditions.

Les flammes froides étant très sensibles aux gradients de température il a fallu homogénéiser au maximum la température du réacteur. C'est dans ce but que nous avons utilisé le manchon de duralumin qui enveloppe le réacteur et qui s'est montré satisfaisant.

Les mesures de températures faites au pyromètre potentiomètre le sont à un degré près.

4) Détermination des limites :

Les limites se déterminent toujours en partant de l'intérieur d'un domaine d'explosion pour se rapprocher de la zone de réaction lente. Il y a deux possibilités pour opérer :

1) si la limite varie peu avec la température on opère à t° constante et à pression variable, en d'autres termes on se déplace suivant un isotherme.

2) Si la limite varie peu avec la pression on opère à pression constante et température variable ; on détermine alors des isobares. Le four que nous avons construit n'ayant pas une inertie trop grande il est possible de descendre de quelques degrés entre 2 manipulations c'est à dire pour un temps de pompage de 10 minutes. Quelques astuces opératoires avec l'alternostat permettent aussi après quelque expérience de descendre de un degré et de stabiliser approximativement à t° pendant quelques minutes ce qui est nécessaire dans le cas de périodes d'induction assez longues.

5) Détermination des périodes d'induction :

Les périodes d'induction sont les retards à l'inflammation observés surtout aux basses températures. Elles sont déterminées à l'aide d'un

chromomètre en regardant l'apparition de la flamme dans le réacteur. Elles

peuvent aussi être mesurées plus approximativement à l'aide des enregistre-

ments de pression connaissant la vitesse de déroulement du papier diagramme.

Dans ce cas l'apparition de la flamme est marquée par un pic présentant après

une incubation une partie rectiligne (Fig. 5b). Nous calculerons la période

d'induction par la longueur qui sépare le pic, toujours bien marqué, corres-

pondant à l'introduction de gaz, et le début de la partie rectiligne mar-

quant l'enregistrement de la flamme c'est à dire à son maximum de pente.

Nous ne cherchons pas d'ailleurs ici une précision illusoire dans cette dé-

termination car en fait la connaissance de ces périodes d'induction quoique

permettant de donner un ordre de grandeur au coefficient de température de

la réaction nous servira surtout à prévoir l'apparition des phénomènes lors

des manipulations au spectrographe.

6) Représentation des concentrations :

Elles sont exprimées par le titre en % de combustible. Un mélange

Propane 70 % comprend 70 % de propane et 30 % de O₂. Lorsqu'on fait le mé-

lange la pression de chacun des gaz est égale à la pression totale de mélange

que l'on obtiendra (810 mm en général) multipliée par le pourcent correspon-

dant de ce gaz. Exemple : pour le mélange propane 70 % : il y aura :

$$810 \times 30 = 243 \text{ mm d'O}_2$$

$$810 \times 70 = 576 \text{ mm de propane}$$

INTERPRETATION DES ENREGISTREMENTS DE PRESSION POUR L'ETABLISSEMENT
DES DIAGRAMMES TEMPERATURE CONCENTRATION.

Il y a à considérer 5 phénomènes susceptibles de se produire suivant les différentes régions du diagramme où l'on porte en abscisse les températures en degrés centigrades et en ordonnée les pressions en millimètres de mercure.

1) La flamme normale :

Elle est obtenue aux hautes températures 400° - 500° et plus ou aux températures légèrement plus basses mais à plus haute pression. Elle est facilement visible dans le réacteur bleu ou jaune suivant les concentrations et les pressions. Sur l'enregistrement de pression elle se manifeste par un pic (fig.4) dû à son caractère exothermique. La réaction de flamme se fait avec augmentation de volume et son caractère exothermique produit une dilatation supplémentaire des gaz. La pression diminue ensuite très rapidement par refroidissement puis augmente légèrement pour se stabiliser. La dernière variation est due probablement à une réaction entre les produits intermédiaires de combustion restants.

2) Les flammes froides multiples :

Elles se produisent aux basses températures 200 à 350° dans le domaine du mécanisme de basse température. Elles se manifestent par des pics successifs dont l'origine est de plus en plus élevée en pression (fig.5 , fig.8 320° et fig.9 606 mm) ce qui prouve que chacune d'elles consomme une partie du mélange gazeux restant jusqu'à épuisement. En règle générale il apparaît que c'est souvent la dernière qui est la plus intense. Cela serait dû à une amélioration du milieu réactionnel par les flammes précédentes qui accumulent des produits intermédiaires critiques de combustion (peroxydes, aldéhydes). Elles sont suivies d'une réaction lente qui consomme le mélange restant insuffisant pour produire une flamme.

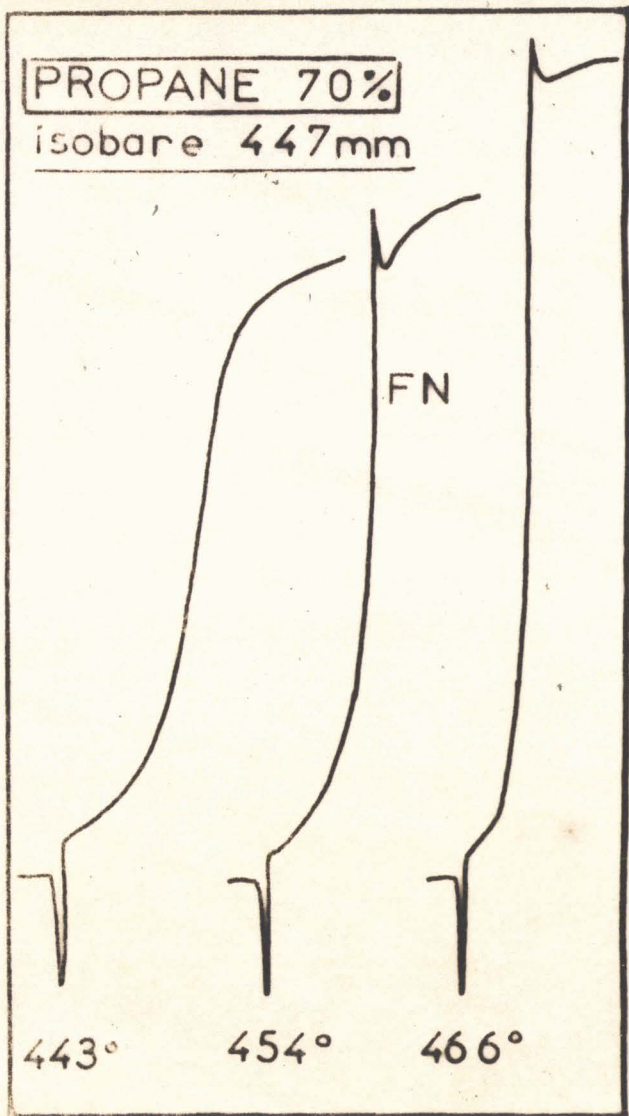


Fig 4

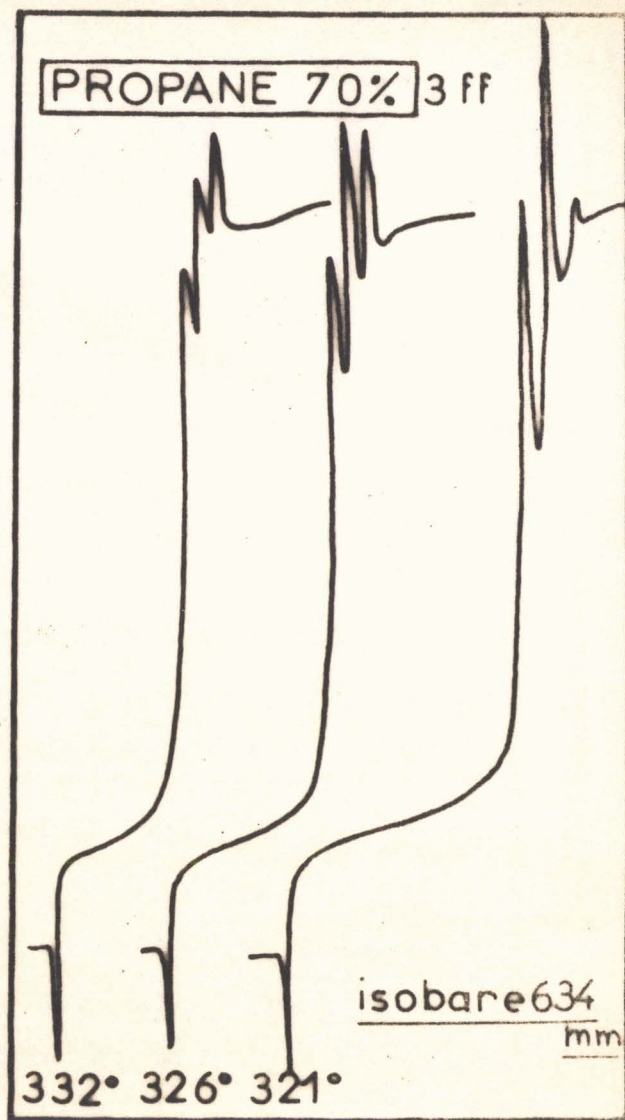


Fig 5

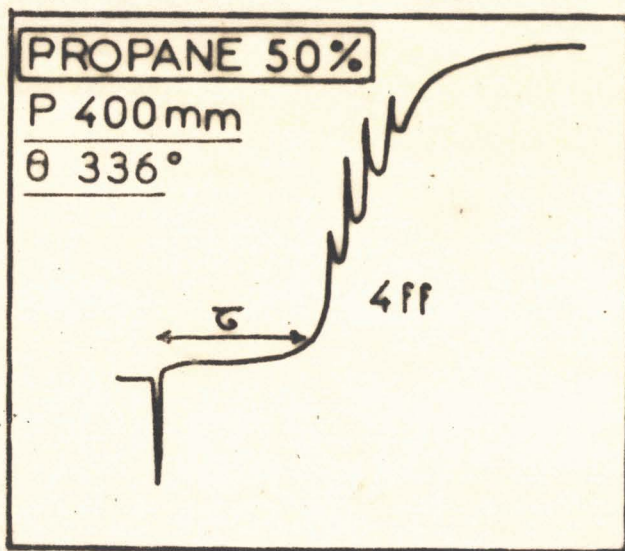


Fig 5 bis



Du point de vue optique la flamme froide se manifeste par une lueur bleue qui semble prendre naissance dans le centre du réacteur et se propager vers la paroi.

3) Les flammes dites de deuxième stade (2 S) :

Elles ont lieu dans le domaine de températures des flammes froides, c'est à dire qu'elles sont dues à un mécanisme de basses températures qui peut, nous le verrons plus loin, être perturbé par le mécanisme de haute température dont font partie les flammes normales, et la réaction lente de haute température. Leur mécanisme s'explique ainsi: La première flamme froide qui se produit à cet endroit accumule des produits intermédiaires critiques. De plus son caractère énergétique augmenté du fait d'une pression suffisante, permet à la réaction lente qui la suit immédiatement de trouver les conditions favorables à une inflammation du reste du mélange. La réaction lente qui suit la flamme froide est de très courte durée. Elle fut mise en évidence par la période d'induction très brève, ^{qui} suit la première flamme froide et qui précède l'inflammation en 2 stades dans certains cas particulièrement favorables, par Lucquin (2). Quoiqu'il en soit, le reste du mélange s'enflamme et il n'y a plus dès lors, possibilité de multiplicité.

Les flammes dites de 2ème stade sont bleues très semblables aux flammes froides qui les précèdent d'une fraction de seconde mais plus intenses. Du point de vue enregistrement de pression nous n'obtenons qu'un seul pic (fig.6) mais ce dernier n'est plus suivi par la légère augmentation de pression de la flamme normale, mais par un palier rectiligne durant lequel il ne semble plus rien se produire.

4) La réaction lente et le pic d'arrêt :

En dehors des domaines de plus ou moins grande réactivité correspondants aux différentes flammes nous trouvons les réactions lentes à savoir : la réaction lente de basse température c'est à dire, celle qui conduit aux flammes froides et à l'inflammation de 2ème stade, et qui a un mécanisme de basse température et la réaction lente, de haute température qui conduit à l'inflammation normale et qui a donc un mécanisme de haute température. (fig 7-302°. fig 4-443°)

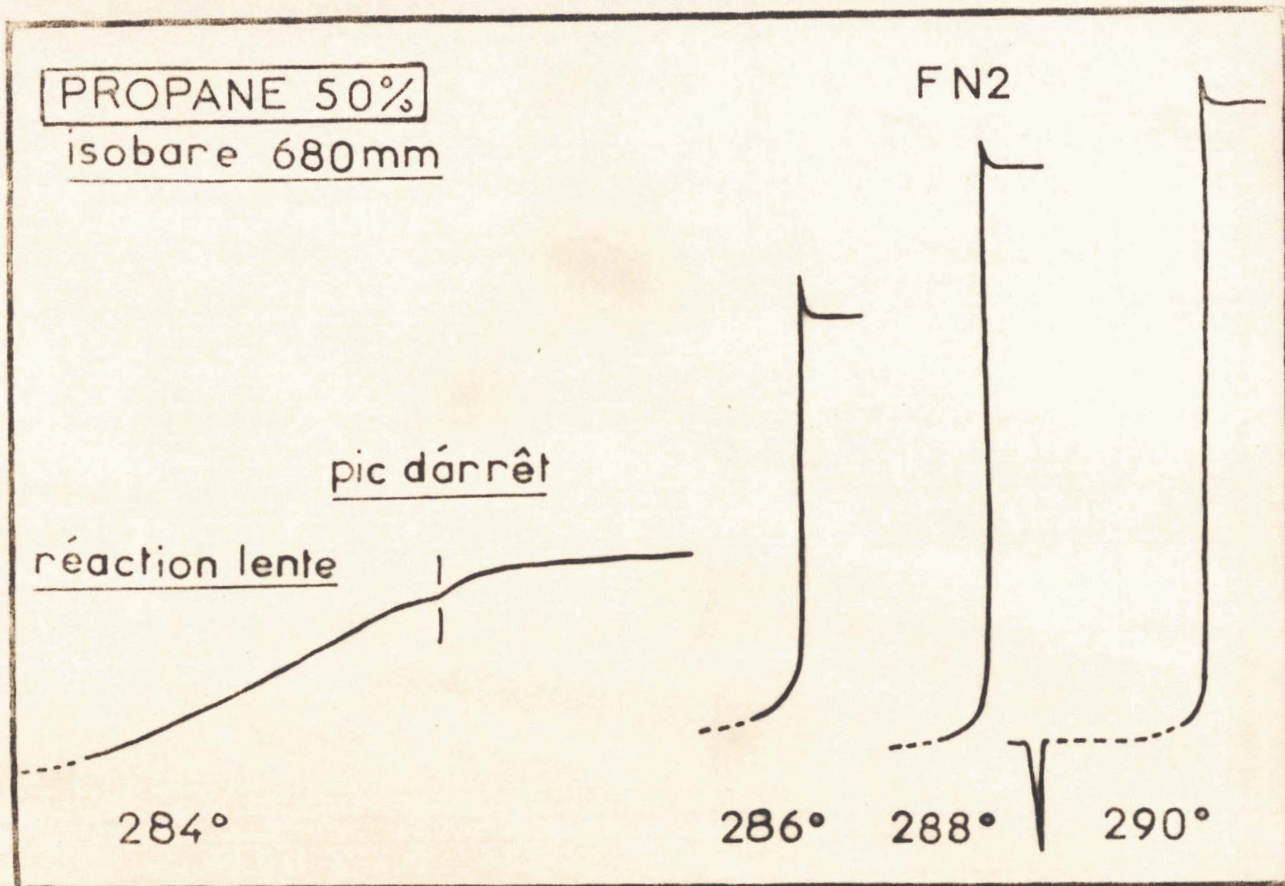


Fig 6

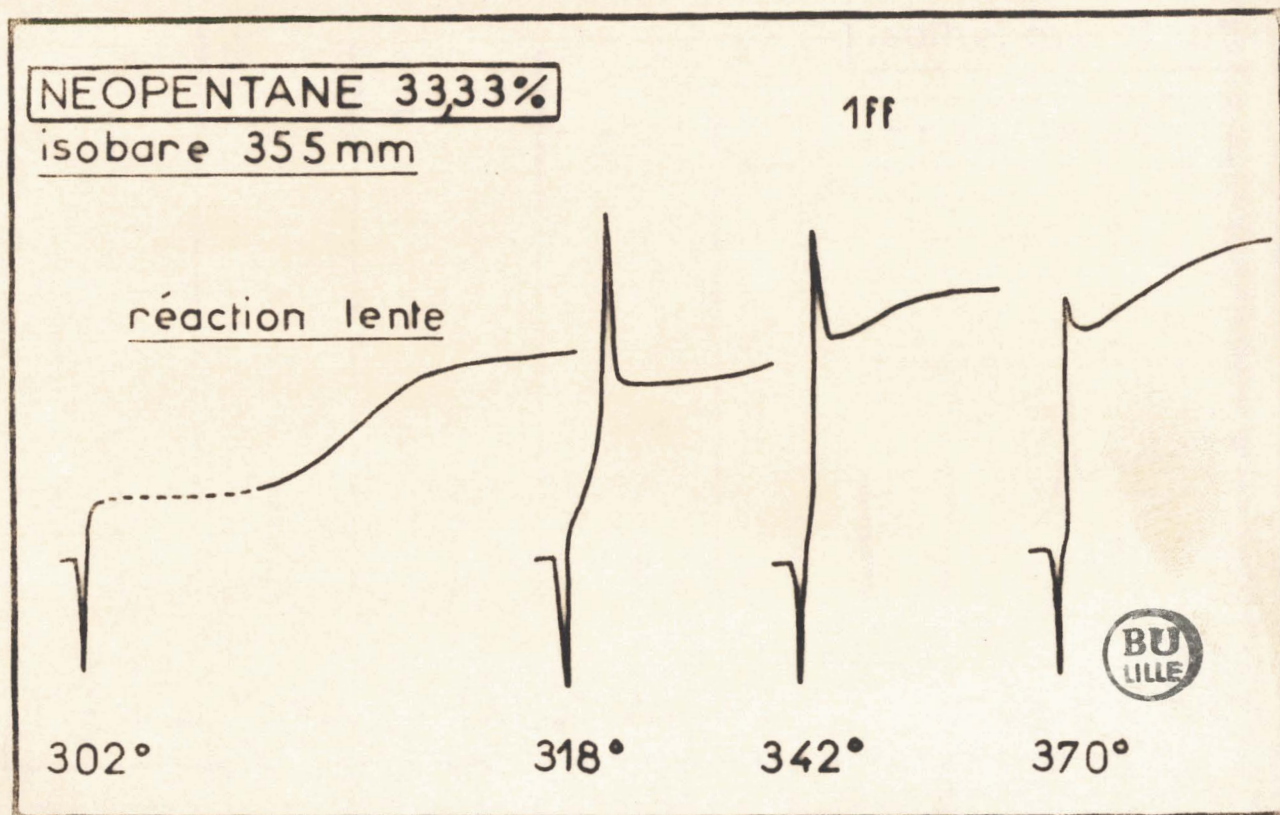


Fig 7

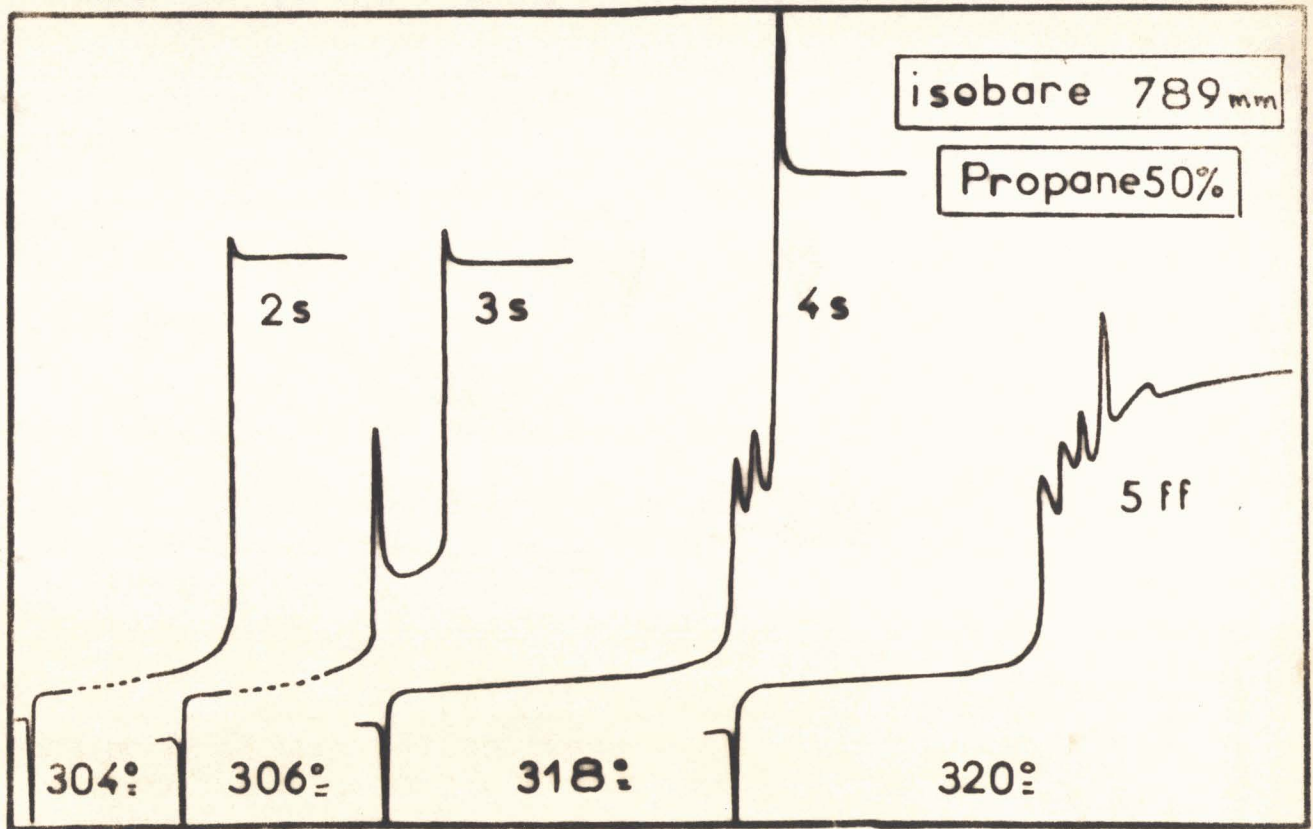


Fig 8

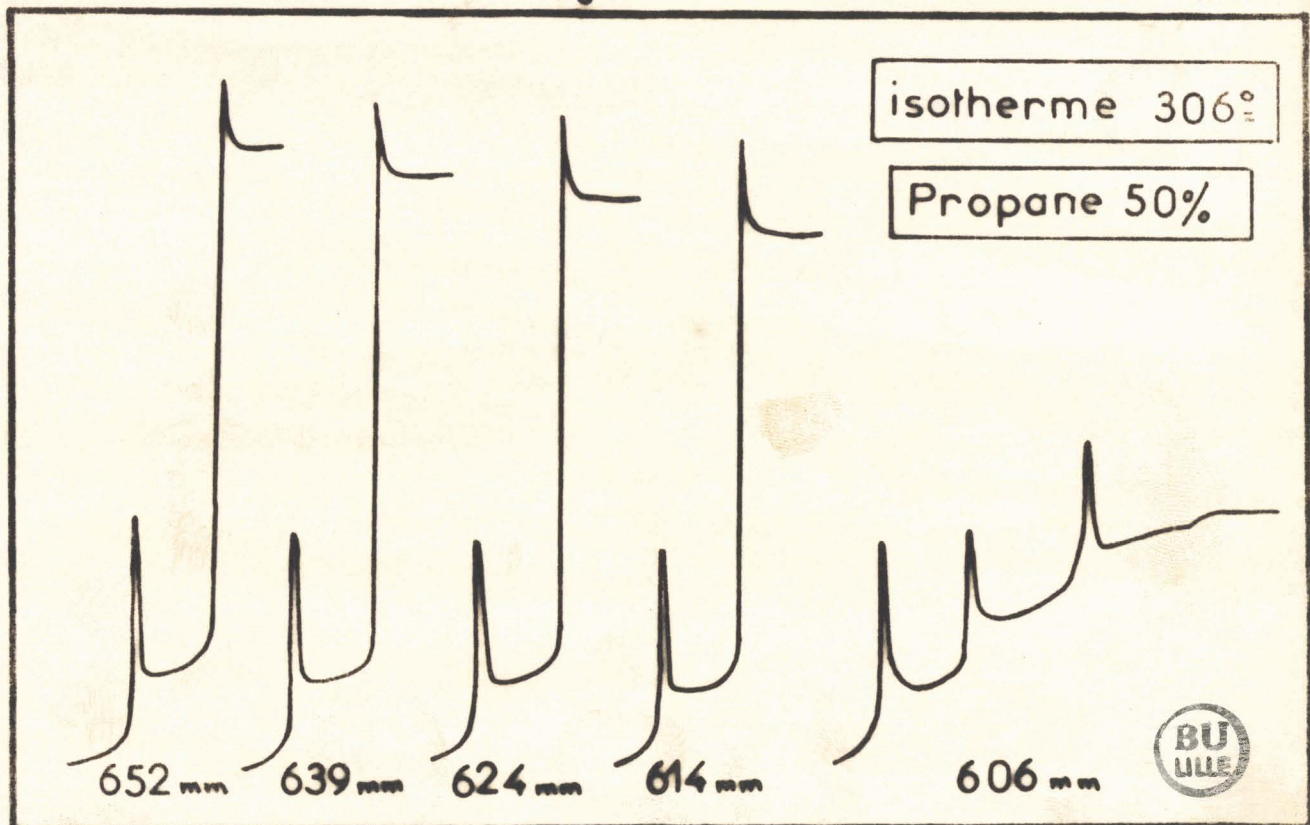


Fig 9

Du point de vue optique les réactions lentes émettent une luminescence très faible mais perceptible par un oeil exercé. Cette luminescence est d'ailleurs plus intense dans la réaction lente de haute température que dans la réaction lente de basse température.

Dans certaines conditions favorables il se produit en fin de réaction lente surtout pour la réaction lente de basse température et les réactions lentes de flammes froides multiples, c'est à dire celles qui conduisent aux 2^{ème}, 3^{ème} etc... flammes froides, une pulsation de lumière plus intense mise en évidence pour la première fois par Lucquin (3) qu'il a appelée "pic d'arrêt" et qui marque la fin de toute réaction. Sur les enregistrements de pression, cette réaction du pic d'arrêt est marquée par une augmentation de pression qui se stabilise aussitôt après (fig. 6 - 284°C, fig.9 - 606 mm).

Moyennant ces différentiations, nous avons pu tracer les diagrammes. Mais, il est certain que les phénomènes ne furent pas toujours aussi nets que ci dessus décrits et, pour tracer les limites, il est toujours délicat de déterminer avec précision la disparition d'un phénomène et l'apparition d'un second. Ceci est vrai notamment en ce qui concerne la transformation d'une flamme en réaction lente. Du côté basse température, et à des pressions assez élevées, la transformation de la flamme en réaction lente est très nette, mais ce n'est plus le cas aux températures plus élevées. Il est cependant possible de déterminer les limites incertaines en confrontant les apparences des phénomènes dans le réacteur et sur les enregistrements. La continuité nous permet aussi de prévoir quand cela est nécessaire le passage d'une courbe à tel endroit, plutôt qu'à tel autre.

RESULTATS ET DISCUSSION.

Nous avons par la méthode et avec l'appareil décrits précédemment déterminé 4 diagrammes, deux avec le Néopentane et deux avec le Propane à savoir :

Neopentane	66,66 %	Oxygène	33,33 %	fig. 10
Neopentane	33,33 %	oxygène	66,66 %	fig. 11
Propane	70 %	Oxygène	30 %	fig. 12

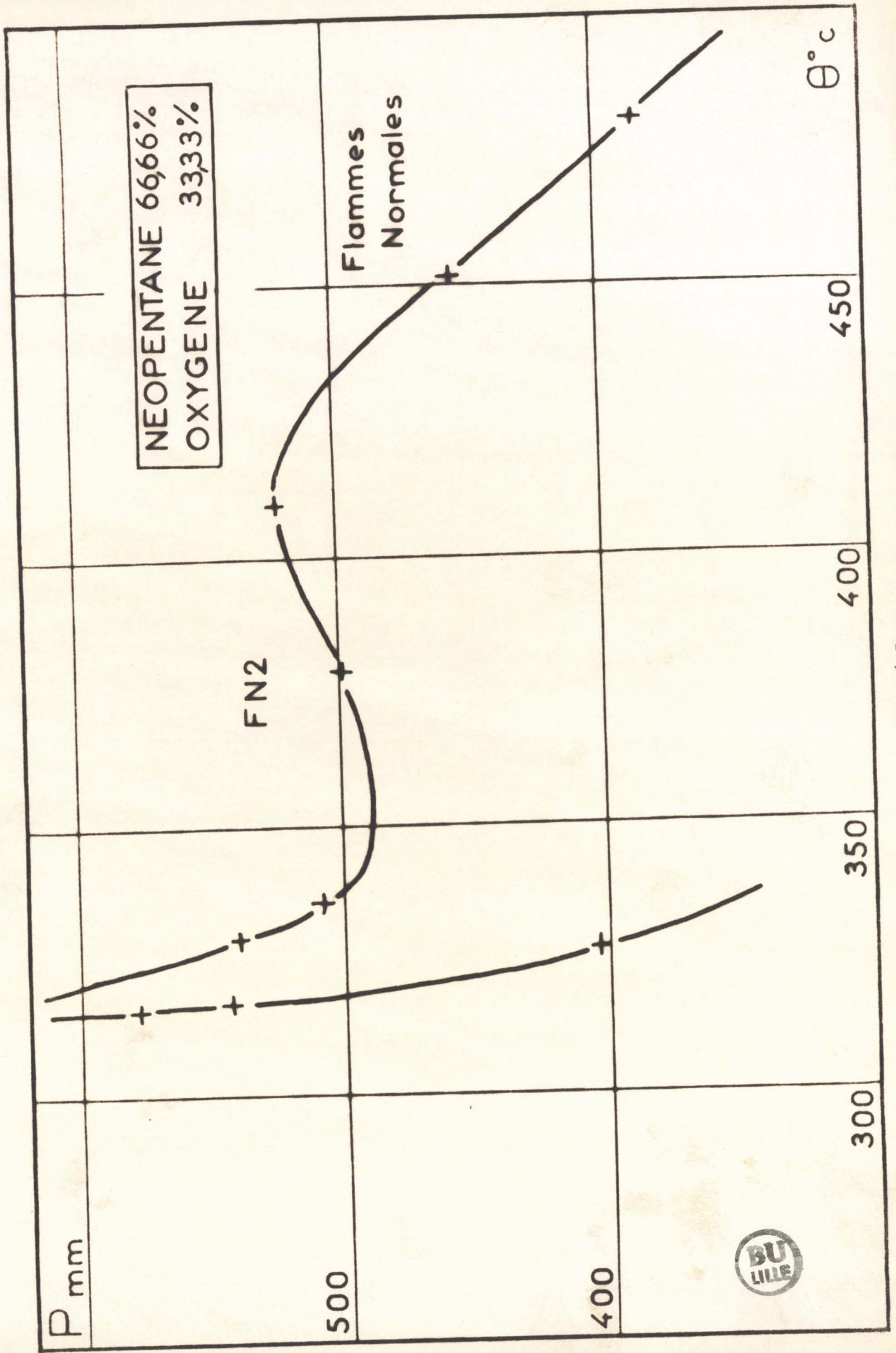


Fig 10

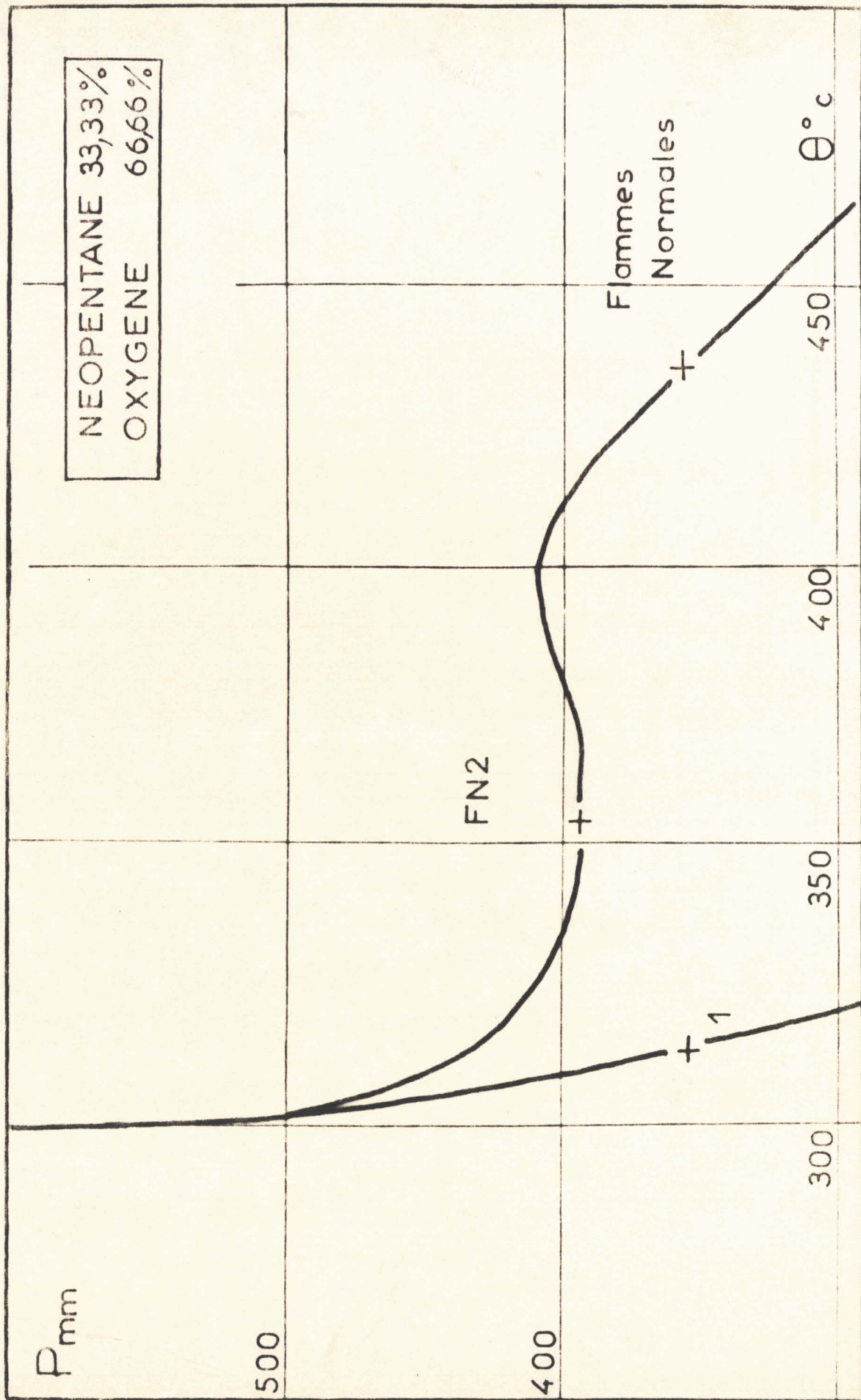


Fig 11

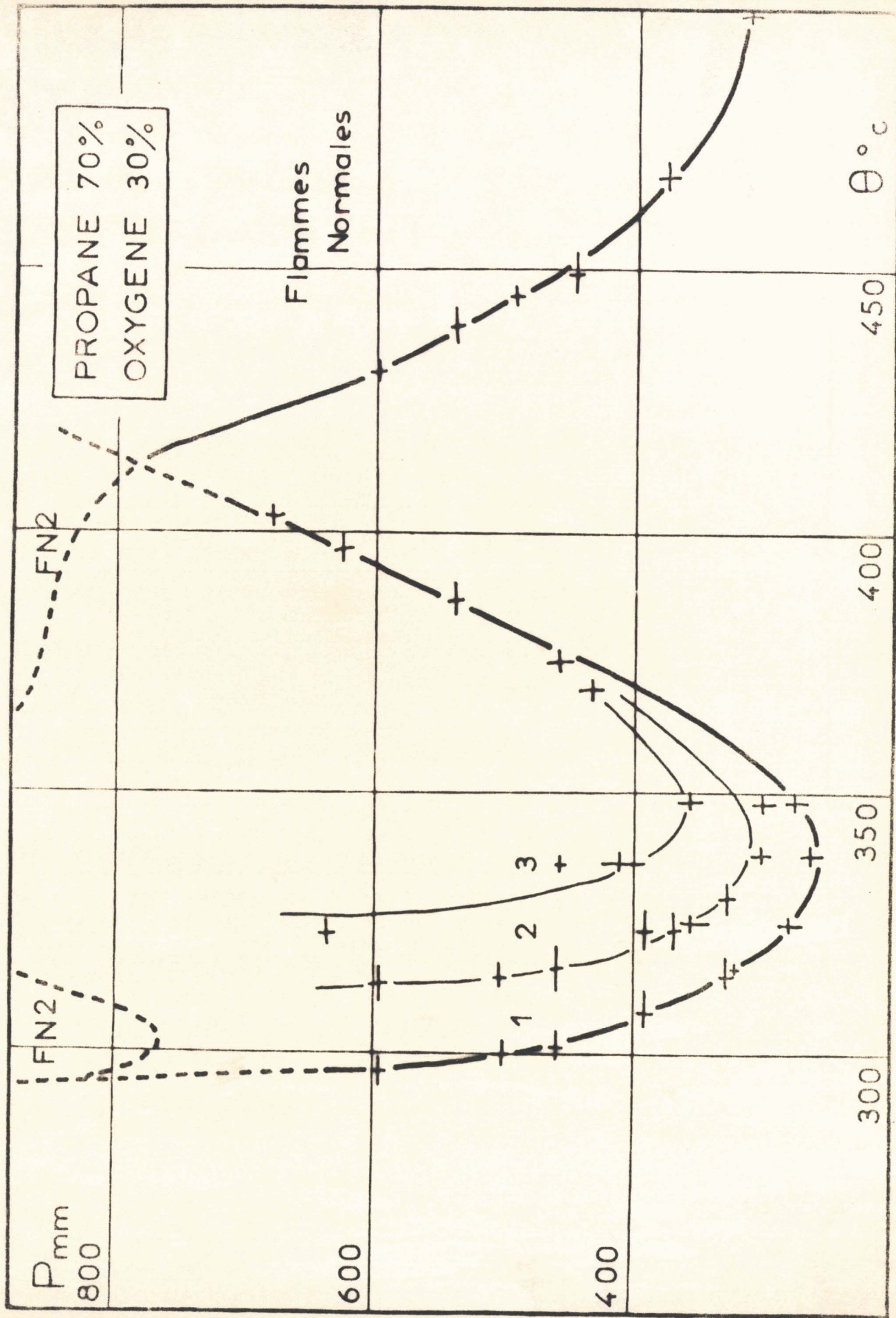


Fig 12

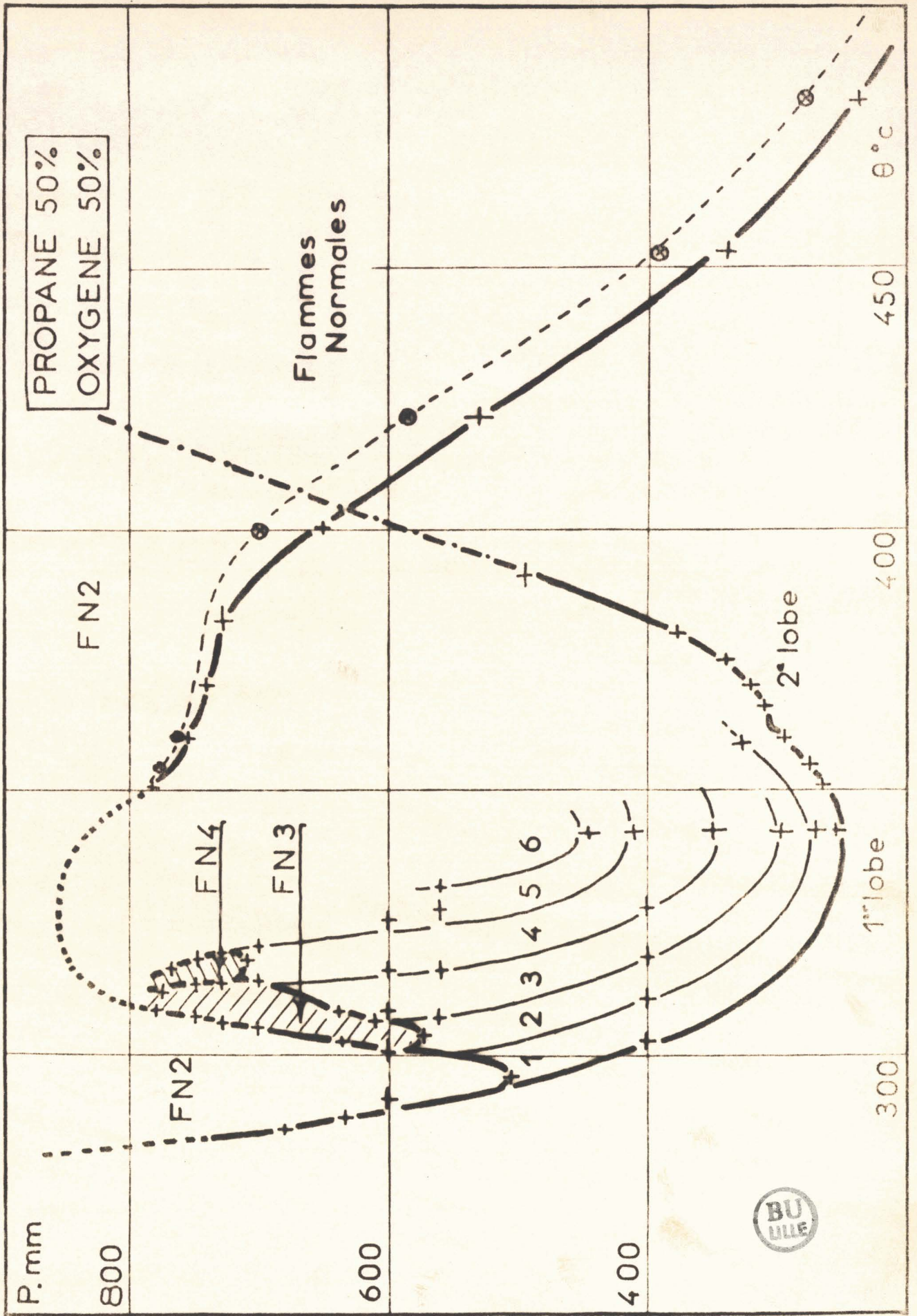


Fig 13

Nous n'avons en ce qui concerne le Neopentane déterminé que grossièrement la limite de première flamme froide (branche verticale du côté basse température des fig. 10 et 11). Il est à noter qu'il n'existe pas pour ces deux mélanges de flammes multiples, la première flamme froide qui se produit consommant probablement trop d'oxygène pour permettre ensuite la production d'autres flammes froides.

Le domaine d'inflammation en deux stades est limité par la branche de courbe supérieure formant cuvette depuis sa jonction avec la limite de flamme froide jusqu'à la température d'environ 400° où la courbe passe par un maximum qui matérialise la séparation d'avec le domaine d'inflammation normale du côté haute température.

Il faut souligner le fait que la languette que forment la limite de flamme froide et la limite d'inflammation en deux stades est caractéristique du Neopentane. Cette jonction est en effet plus directe dans le cas du Propane (fig.13) et des autres hydrocarbures saturés. On peut supposer que dans le cas du Neopentane, l'accumulation de produits intermédiaires critiques qui permet l'inflammation en deux stades n'est pas suffisante pour permettre à cette dernière de se produire à une pression normalement plus basse. Il est probable d'ailleurs qu'un effet thermique vienne accentuer cette lacune de produits intermédiaires critiques.

De part et d'autre, du maximum que nous avons signalé, les mécanismes de réaction sont différents et il est normal qu'à pression égale au voisinage du maximum l'inflammation de 2ème stade se passe à une température inférieure à celle de l'inflammation normale puisque dans l'inflammation du deuxième stade c'est la flamme froide dont la production se fait à basse température qui enflamme le reste du mélange non consommé comme le ferait une allumette.

Cette séparation en deux mécanismes différents l'un de basse température avec la flamme froide et l'inflammation de 2ème stade, l'autre de haute température avec la flamme normale a lieu dans la plupart des cas et il est intéressant de voir les déplacements relatifs des deux zones ainsi déterminées en fonction des concentrations. Une telle étude systématique n'a pas été menée ici, mais on peut déjà constater en comparant le diagramme Neopentane 33,33 % et Neopentane 66,66 % que l'augmentation du taux d'oxygène abaisse globalement la courbe vers les pressions les

plus basses et la déplace vers des températures légèrement inférieures ce qui est normal puisque l'oxydation se fait alors dans de meilleures conditions.

L'étude conjointe des périodes d'induction et l'analyse des produits recueillis en fin de combustion peuvent alors donner une idée du mécanisme de réaction qui se produit en calculant les énergies d'activations correspondantes. C'est ainsi, par exemple, que l'odeur du formaldéhyde qui se dégage des produits de combustion et dont nous retrouverons la fluorescence lors de la combustion au moment de la spectrographie, laisse supposer que ce corps doit être un intermédiaire important dans les mécanismes de réaction.

Les deux diagrammes relatifs au Propane (fig. 12 et 13) sont susceptibles des mêmes remarques. Cependant les phénomènes observés ici, sont beaucoup plus nombreux et plus complexes.

En ce qui concerne le mélange Propane 70 % par lequel nous avons commencé nous avons obtenu jusqu'à 3 flammes froides. La première constatation qui s'impose c'est que la limite des différentes flammes froides sont homothétiques. Le deuxième fait important est que la limite d'inflammation en deux stades est très relevée du côté hautes pressions. Les limites imposées par notre appareil ne nous ont d'ailleurs par permis de tracer expérimentalement cette limite nous l'avons simplement esquissée par continuité et par extrapolation avec celle obtenue ensuite pour le mélange 50 %. La limite de 1ère flamme froide qui n'avait pas été tracée dans sa partie horizontale pour le Neopentane est visible ici jusque dans sa partie montante vers les hautes températures. Il n'est guère possible de tracer les limites des flammes froides suivantes au delà de leur minimum car les phénomènes observés décroissent quand la température monte et il arrive un moment où l'on ne voit pratiquement plus rien tant à l'oeil que sur les enregistrements de pression. Cela s'explique si l'on pense que plus on avance vers les hautes températures plus l'on se rapproche du mécanisme de haute température qui interfère sur celui de basse température et finit même par masquer ce dernier. C'est pour cette raison que les limites des 3 flammes froides semblent alors converger vers celle de la première.

Le mélange 50 % est celui qui a montré le plus de diversités car outre les 6 flammes froides que nous avons obtenues et un domaine d'inflammation en deux stades très creusé entre 285° et 305° nous avons constaté la présence d'un domaine d'inflammation de 3ème stade empiétant sur les zones hautes pressions des 2ème et 3ème flammes froides et même un petit domaine d'inflammation de 4ème stade juxtaposé au domaine d'inflammation de troisième stade et continuant dans sa partie haute température la limite de la 5ème flamme froide. Ces deux domaines sont très certainement fermés par la limite d'inflammation de deuxième stade mais notre appareil ne nous a pas permis de le déterminer expérimentalement car il nous limitait à une pression de 790 mm. L'inflammation de 3ème stade est identique à l'inflammation de 2ème stade avec la différence que ce n'est plus la première flamme froide qui "allume" le reste du mélange mais la seconde flamme froide. La fig.9 montre les enregistrements de pression relatifs à cette inflammation de 3ème stade. On voit clairement que la 1ère flamme froide s'est produite normalement et que la seconde flamme froide qui devait ensuite avoir lieu à enflammé le reste du mélange. Il est donc manifesté dans ce cas que la 2ème flamme froide qui entraîne l'inflammation de troisième stade est plus énergétique que la première et que probablement la 1ère a favorisé le milieu réactionnel dans lequel la seconde a eu lieu (Accumulation de produits intermédiaires favorables qui ont contribué à l'incrément d'énergie qu'a nécessité la transformation immédiate de la 2ème flamme froide en inflammation de 3ème stade.

L'inflammation de 4ème stade observée et dont la fig.8 donne l'enregistrement de pression est un phénomène identique au précédent la seule différence étant qu'il se produit maintenant deux flammes froides au lieu d'une avant ladite inflammation. Les mêmes remarques peuvent être formulées ici encore. L'isobare 789 mm de la fig.8 montre d'ailleurs la succession des différents domaines 2S, 3S, 4S et la transformation de l'inflammation de 4S en une succession de 5 flammes froides, l'augmentation de température provoquant une modification des mécanismes réactionnels des deux premières flammes froides telle que la troisième ne reçoit plus l'incrément d'énergie qu'elle avait à une température légèrement plus basse.

Nous avons sur ce diagramme propane 50 % déterminé visuellement la limite des flammes normales jaunes ceci pour être bien sûr de ne spectrographier ensuite que les flammes bleues.

Nous constatons que ce domaine des flammes bleues est très étroit dans le cas du mélange 50 % alors que pour le mélange 70 % le domaine des flammes bleues est très étendu, et il faut monter assez haut en pression pour trouver la zone des flammes jaunes pour ce mélange. Ceci a été constaté au cours des manipulations mais nous n'en avons pas déterminé la limite qui ne s'imposait pas. Ce fait est en accord avec la conclusion de Lucquin (1) qui affirme qu'en règle générale l'apparition de la flamme jaune a lieu aux hautes concentrations en oxygène.

La limite d'inflammation en 2 stades présente ^{autre} le creux très prononcé entre 285° et 305° un maximum principal et un maximum secondaire. Cette modification est due à l'interaction du mécanisme de basse température (flammes normales et réaction lente de haute température). En effet logiquement la limite de flammes normales devrait avoir l'allure régulière d'une hyperbole. Le fait qu'elle présente ces modifications en entraînant l'apparition du domaine d'inflammation en deux stades semble prouver que le mécanisme des flammes normales subit une influence. Or nous constatons que cette modification se fait à partir du moment où le prolongement de la limite de la lère flamme froide recoupe celle d'inflammation normale. Ce que nous avançons semble donc en partie être confirmé. Une étude plus complète réalisée par Lucquin (4) sur le pentane a permis à ce dernier de déterminer ce qu'il a appelé la limite réactionnelle de basse température pressentie par Maïherbes et Walsh (5) puis esquissée par W. Shu et F. Bardwell (6) et la limite réactionnelle de haute température, mettant ainsi en évidence les domaines des deux mécanismes de basse et haute températures.

L'introduction de la notion de limite réactionnelle et du facteur de ramification ϕ a été d'ailleurs permis à Lucquin et Ben Aïm (7 et 4) de proposer un nouveau mode d'exposition de la théorie des réactions en chaîne, et de donner dans une remarquable étude, une explication plus générale et plus logique de certains phénomènes observés dans les diagrammes de combustion notamment la périodicité des flammes froides, en faisant une synthèse de la théorie thermique des différentes explosions observées dans un diagramme, et de la théorie en chaîne de ces mêmes réactions.

Nous noterons encore que l'importance relative des deux maximums observés dans la limite d'inflammation en deux stades, est inverse de celle observée généralement pour le pentane et les hydrocarbures supérieurs en général. Lucquin (2) l'explique en partie à partir du rapport formaldéhyde/aldehydes supérieurs accumulés par la flamme froide qui sont avec les peroxydes une manifestation des produits intermédiaires critiques dont nous parlions récemment. Ce rapport augmente quand le nombre d'atomes de C d'hydrocarbure étudié diminue. Le formaldéhyde abaisse donc probablement le deuxième maximum par rapport au premier dans le cas du propane alors que la diminution du formaldéhyde au profit des aldéhydes supérieurs augmente le deuxième maximum dans les hydrocarbures supérieurs.

Quand à l'existence de la brisure entre le 1er lobe et le 2ème lobe de la limite de la première flamme froide, elle peut être expliquée comme l'a déjà fait Lucquin (4), pour le pentane 33,33 % par une modification du mécanisme de l'explosion de basse température provoquée par le mécanisme de haute température, car c'est au niveau de cette brisure que se recoupent les limites réactionnelles de basse et haute température.

CONCLUSION

La discussion sommaire des phénomènes observés dans la combustion des hydrocarbures que nous avons étudiés, montre l'intérêt que peuvent avoir de telles études, pour la compréhension du comportement intime des réactions, d'oxydation et de combustion des hydrocarbures. Nous n'avons pas poussé bien loin cette étude, car il faudrait en toute logique la faire d'une manière beaucoup plus systématique, ce qui nous fournirait des résultats plus complets et permettrait des comparaisons plus instructives. Mais ce n'était pas la notre but principal qui consistait surtout à mettre en évidence un lieu d'investigation pour la seconde partie de notre travail : l'étude spectrographique.

B. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

A première vue il ne paraît pas que cela soit un sujet original car depuis que les spectrographes existent, ont été établis quantités de spectres de flammes pour des éléments très variés. L'originalité consiste surtout dans la façon dont nous avons entrepris l'étude spectroscopique.

Rappelons d'abord que nous travaillons d'une part en statique ce qui implique que les phénomènes observés sont fugitifs, et d'autre part à basse température et à basse pression d'où il résulte que nos phénomènes sont très peu lumineux. Partant de ces considérations il n'est pas nécessaire de faire de savants calculs pour s'apercevoir qu'il est impossible de faire un spectrogramme instantané avec un spectrographe classique aussi puissant soit-il. Les spécialistes anglais Gaydon et Moore (8) ont quant à eux établi des spectres de combustion du propane entre autres en stabilisant une flamme en continu et, dans les meilleures conditions, avec des temps de pose de plusieurs minutes allant parfois jusqu'à quelques heures. Cette méthode classique qui leur était déjà pénible ne pouvait donc s'appliquer à nos phénomènes dont la durée ne dépasse jamais une seconde. Le problème paraissait donc inabordable. La mise au point d'un spectrographe très lumineux et d'une conception un peu particulière par Delhaye allait nous permettre de réaliser des expériences qui jusqu'alors nous étaient interdites.

LE SPECTROGRAPHE

Présenté par Delhaye en juin 1960 pour sa thèse de Doctorat ès Sciences Physiques (9) ce spectrographe à exploration photoélectrique nous a permis d'élargir le champ d'études physico-chimiques des hydrocarbures par la méthode statique.

Le principe en est simple. Un système mécanique permet de balayer en des temps très courts allant jusqu'au $1/5$ de seconde une petite bande de longueur d'onde allant de 100 à 200 Å. La lumière ainsi dispersée est reçue sur un photomultiplicateur qui augmente le signal dans des proportions suffisantes pour qu'il soit reproduit simultanément

sur un oscilloscope dont la fréquence de balayage est synchrone de celle du spectrographe et un enregistreur à enroulement de papier. Un autre système mécanique permet de choisir la bande de longueur d'onde à explorer.

En pratique tel qu'il était conçu l'appareil permettait une exploration correcte entre 4000 et 7000 Å soit tout le visible. Notre étude elle ne se borna en pratique qu'entre 4000 et 5000 Å.

Le schéma (fig.14) en montre le principe optique. Une lentille L1 donne de l'objet lumineux (le réacteur en l'occurrence) une image sur la fente micrométrique F. Un miroir m1 placé à 45° du faisceau incident renvoie ce dernier vers le prisme P après la traversée du système optique O. Après dispersion le faisceau tombe sur le miroir M qui le renvoie sur le prisme P provoquant une nouvelle dispersion et une nouvelle traversée du système optique O. Le faisceau dispersé arrivant sur la fente miroir m2 est renvoyé à angle droit sur la lentille L2 qui concentre le faisceau sur le photomultiplicateur PM. Le photomultiplicateur alimenté par la THT transforme le signal lumineux en signal électrique qu'il transmet au convertisseur d'impédance CZ. Après passage dans le filtre RC le signal arrive d'une part à l'oscilloscope et à l'enregistreur d'autre part. (fig.15).

Il est clair d'après la figure 14 que c'est l'orientation du miroir M qui sélectionne la longueur d'onde explorée. Un système de came permet de faire tourner ce miroir d'un petit angle et de le faire revenir quasi-instantanément à sa place initiale. Une vis micrométrique permet de faire tourner globalement le système pour l'amener à balayer une zone juxtaposée à celle qui serait précédemment explorée. De cette façon il est possible de faire un spectre continu depuis 4000 jusqu'à 7000 Å.

Comme les sources de lumières que nous spectrographions sont peu intenses, nous compensons cette lacune en augmentant la tension du photomultiplicateur jusqu'à plus de 1100 volts. Mais alors nous augmentons dans la même proportion les bruits de fond dus aux électrons thermonioniques. Pour diminuer ce bruit de fond gênant nous refroidissons le photomultiplicateur par de l'azote liquide. Le système de refroidissement est simple. Il est constitué par un tube d'aluminium creux à une extrémité c'est à dire celle dans laquelle vient se loger le photomultiplicateur est percée d'une fenêtre pour laisser passer la lumière.

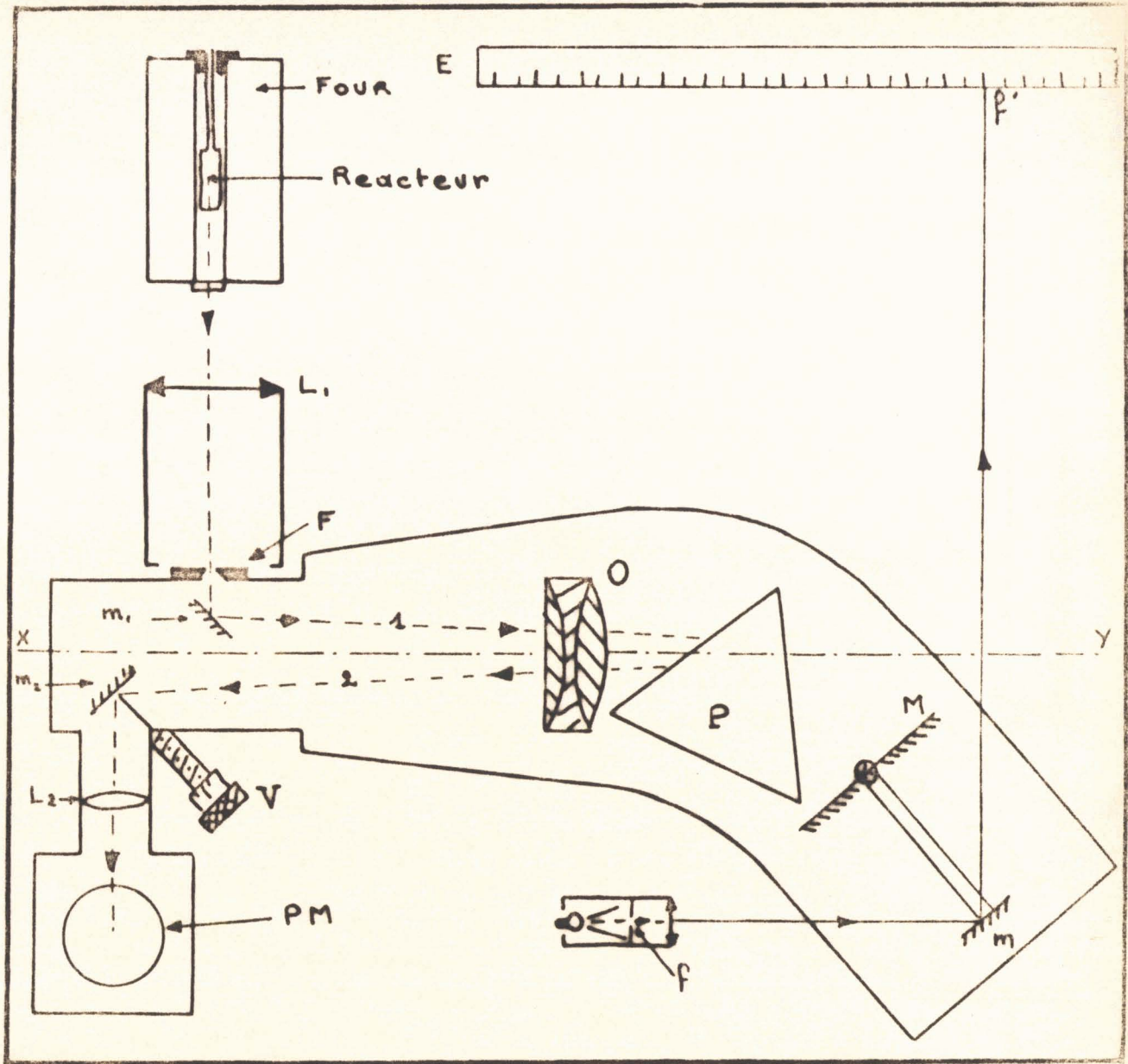


Fig 14

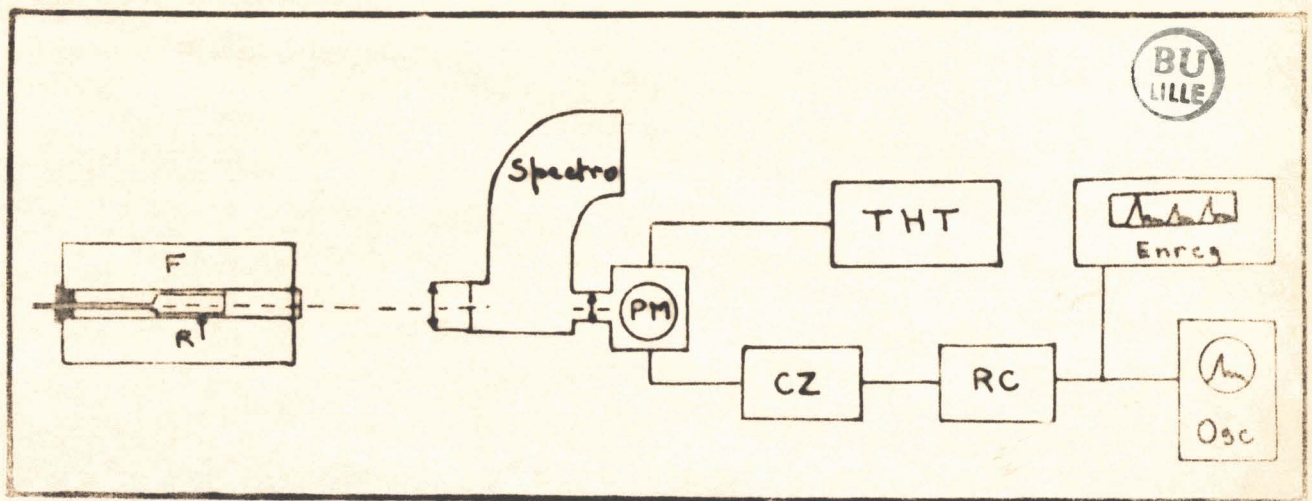


Fig 15

L'autre extrémité est constituée d'écuelles de refroidissement qui trempent dans l'azote liquide d'un Dewar. Le tout bien sûr est isolé thermiquement et étanche à la lumière. Le refroidissement du photomultiplicateur par conduction est assez lent (1 heure environ) mais tient ensuite convenablement aussi longtemps qu'on le désire par adjonction de temps à autre de petites quantités d'azote liquide. Pour éviter le givrage de la fenêtre de verre qui se trouve devant le photomultiplicateur on utilise une petite résistance chauffante qui entoure cette fenêtre et évite ainsi cet inconvénient.

L'ETALONNAGE DU SPECTROGRAPHE

Pour étalonner le spectrographe nous avons opéré de la manière suivante (fig.14) Nous avons fixé sur le bras qui fait tourner le miroir M, un petit miroir m sur lequel nous envoyons un pinceau lumineux issu d'une petite fente f fixe. Ce petit miroir m donne de la fente f fine une image mobile f' se déplaçant avec M. Il suffit alors de repérer sur l'écran E la position de f' pour des raies connues que l'on observe sur l'écran de l'oscilloscope pour avoir un moyen facile et commode ensuite de se placer à un endroit quelconque connu du spectre.

Pour le repérage nous avons utilisé une lampe au mercure, au zinc, au cadmium et au thallium. Portant en abscisse les positions de la fente f' à partir d'une origine fixe et en ordonnée les longueurs d'onde et interpolant la courbe obtenue nous avons tracé une échelle commode de lecture. La largeur de bande explorée, le miroir M étant fixe, est évidemment fonction de l'ouverture des fentes F et $m^2 V$. Le calcul établi par Delhaye et tenant compte de la distance, du miroir m à l'échelle E exprime que cette largeur de bande est mesurée par l'ouverture de fente x en mm multipliée par le facteur 4,5 ce qui donne une distance d en mm sur l'échelle. Cette distance d en mm lue sur l'échelle est exprimée en angstroms d'après l'étalonnage, correspond à la largeur de bande excitant le photomultiplicateur. Ajoutons que le système est symétrique par rapport au centre des fentes ce qui veut dire que, pour l'ouverture donnée identique des deux fentes F et $m^2 V$, la bande explorée est située également de part et d'autre de la graduation du spot lumineux lue sur l'échelle. Un exemple nous fera mieux comprendre.

Prenons pour l'ouverture des deux fentes 0,7 mm, c'est l'ouverture constante que nous avons utilisée et qui convenait le mieux à nos manipulations car elle laissait passer suffisamment de lumière sans donner une trop grande largeur de bande explorée.

$$x = 0,7 \text{ mm} \quad d \text{ en mm} = 0,7 \times 4,5 = 3,15 \text{ mm}$$

Plaçons nous à 4000 Å le spot lumineux est donc sur la graduation 4000 Å de l'échelle; de part et d'autre de cette graduation nous portons $\frac{3,15 \text{ mm}}{2} = 1,57 \text{ mm}$.

Nous lisons de part et d'autre du spot 4004 et 3096 Å. La bande explorée est large d'environ 8 Å.

Si toujours avec la même fente de 0,7 mm nous nous portons sur 5000 Å alors à ce moment le même calcul et un repérage semblable nous donneront une largeur de bande 15 Å soit la bande explorée 4992,5 à 5007,5 Å. Ceci peut être gênant pour des calculs précis d'intensité lumineuse mais comme pour nous l'important était de découvrir des maxima et des minima juxtaposés leur importance relative nous importait peu.

Il est clair que en déplaçant le spot de 3,15 mm d'un côté ou de l'autre d'une position donnée la largeur de bande explorée ne variait pas beaucoup et un maximum apparu sur l'enregistrement n'était pas dû à l'élargissement de bande, qui est négligeable, mais à la présence d'une bande d'émission; quant à un minimum situé sur une bande légèrement plus large, d'après ces considérations il ne pouvait absolument pas être mis en doute. Un calcul précis ne serait d'ailleurs pas impossible mais il serait assez long. Car en fait il faudrait aussi tenir compte de l'absorption du système optique qui décroît lorsqu'on s'avance vers les grandes longueurs d'onde. Quoiqu'il en soit l'expérience a prouvé que qualitativement il nous était possible de ne pas tenir compte de ces corrections dans le travail qui nous occupait.

MODE OPERATOIRE

Lorsque l'on dispose d'une source lumineuse fixe, le balayage permet d'obtenir sur l'écran de l'oscilloscope ou sur l'enregistreur le spectre de la petite largeur de bande explorée, plusieurs fois par seconde. En se déplaçant à l'aide de la vis micrométrique on peut ainsi établir des spectres partiels sur toute l'étendue disponible à savoir de 4000 à 7000 Å.

Mais cette façon d'opérer s'est montrée inefficace en ce qui concerne

nos flammes. En effet, l'intensité des flammes est variable en fonction du temps; il était donc impossible de les spectrographier par balayage car nous n'avions aucune chance de faire coïncider le début d'une flamme avec le début d'un balayage; et encore cela eut-il été possible que le spectre obtenu ne correspondrait à rien puisque l'intensité de la flamme varierait au cours de ce même balayage. Il n'était donc possible d'opérer qu'à longueur d'onde fixe.

Dans ces conditions nous obtenons pour chaque flamme identique et pour toutes longueurs d'onde différentes des pics (fig. I6) variant en intensité suivant la présence d'une bande d'émission ou non. Cette manière d'opérer s'est montrée satisfaisante mais elle a par contre augmenté le nombre de manipulations.

Nous nous plaçons donc à un point déterminé d'un diagramme à pression et température constantes et ces deux paramètres étant constants nous faisons trois manipulations pour une longueur d'onde donnée fixe puis nous nous déplaçons dans l'échelle des longueurs d'onde et refaisons trois manipulations les autres paramètres restant constants. Nous faisons trois manipulations à chaque fois pour prendre la moyenne arithmétique des intensités obtenues et amoindrir ainsi les erreurs pouvant provenir de la non similitude exacte des flammes.

Ayant obtenu ainsi des valeurs relatives moyennes des intensités lumineuses d'une même flamme en fonction des longueurs d'onde, nous avons tracé les courbes relatives à chaque flamme déterminant ainsi les spectres correspondants.

Nous avons commencé nos travaux en refaisant tout d'abord un travail semblable à celui de Gaydon et Moore (8). Nous avons à cet effet fabriqué un petit brûleur en pyrex et avons stabilisé dans l'air une flamme bleue de propane, que nous avons spectrographiée par la méthode du balayage. Ce petit travail préliminaire a son importance car il montre que dans ce cas particulier où la flamme est assez intense et persistante, il est possible d'établir des spectres bien résolus en un temps relativement court, puisqu'il nous a fallu une minute pour l'établir avec une tension de photomultiplicateur fixée à 900 volts. Pour ce faire, nous avons modifié le système de balayage de façon telle que le miroir, entraîné par un petit moteur électrique, balaye toute la bande de longueur d'onde de 4000 \AA à 7000 \AA en un peu plus d'une minute. Au fur et à mesure de la rotation du miroir nous voyions donc dé-

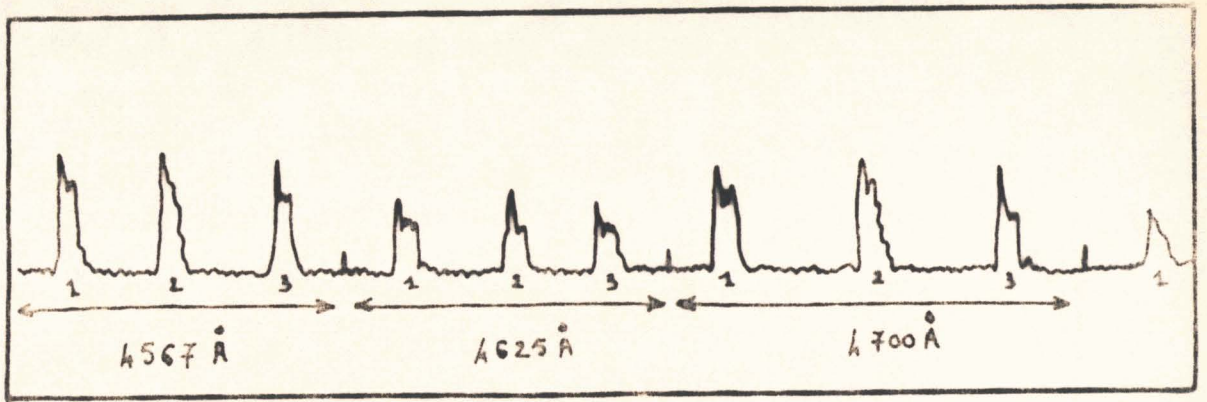


Fig 16

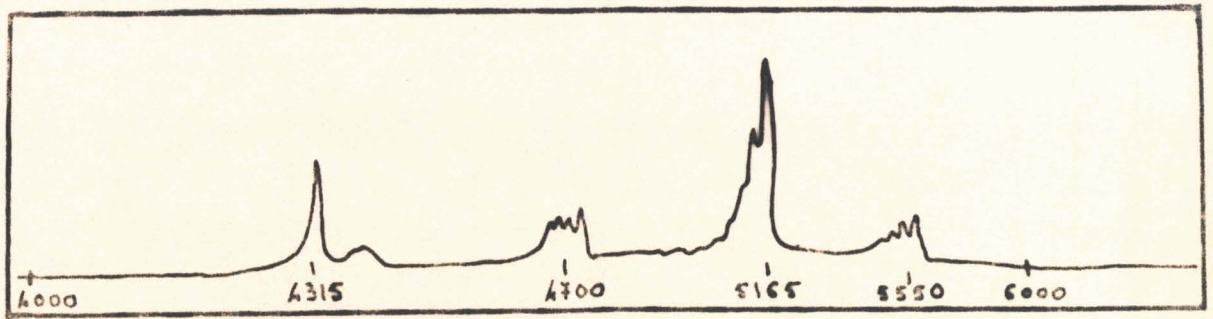


Fig 17

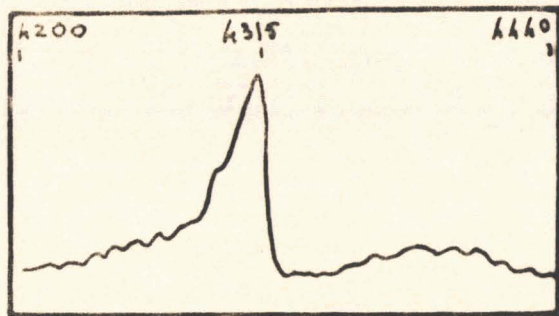


Fig 18

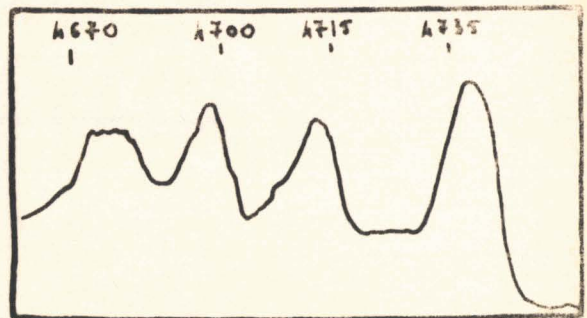


Fig 19



Fig 20

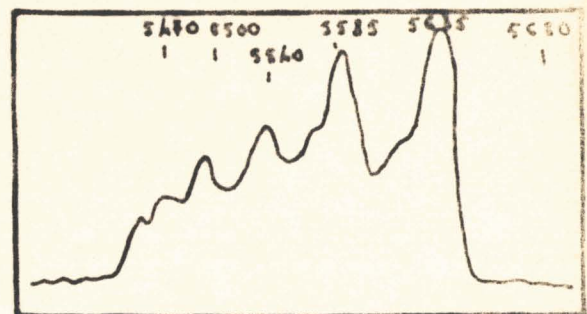


Fig 21

filer les bandes d'émission de cette flamme sur l'oscilloscope; en même temps que nous en obtenions un enregistrement dont la figure I7 donne la reproduction. Nous avons ensuite refait le même spectre par balayages successifs juxtaposés ce qui nous a pris un peu plus de temps mais les enregistrements obtenus alors, donnent une meilleure résolution (fig. I8, I9, 20, 2I). Il ne faut ~~pas~~ tenir compte des intensités relatives des bandes que dans l'enregistrement de la figure I7 où la tension du photomultiplicateur est constante. Dans les enregistrements partiels des fig. I8, I9, 20, 2I, il va s'en dire que nous avons appliqué des tensions optima pour chaque cas.

RESULTATS

I) Flamme de Propane stabilisée dans l'air.

Nous avons pour cet exemple préliminaire obtenu les bandes d'émission de la fig. I7 que nous avons identifiées de la façon suivante d'après Pearse et Gaydon (IO). La première bande intense apparaissant à 4315 \AA est une bande de la liaison C - H du système 4300 \AA et située exactement à 4312 \AA . Les bandes de plus faible intensité de ce système 4300 \AA apparaissent sur la fig. I8. La petite bosse qui suit cette bande, ainsi que les trois autres systèmes de bandes, que nous trouvons à environ $4700, 5150, 5550 \text{ \AA}$ ont été identifiés avec les bandes de la liaison C - C du système de Swamm. Nous nous trouvons donc en accord avec Pearse et Gaydon qui attribuent ce système de bandes aux flammes bleues des hydrocarbures dans l'air ou l'oxygène.

Quoique nos résultats ne soient pas ici d'une précision exemplaire, que nous n'avons pas cherchée d'ailleurs mais qui peut facilement être obtenue par de menus perfectionnements de l'appareil, il est important de constater que cette méthode ouvre de nombreuses possibilités d'études de réactions lumineuses en système continu, par la rapidité d'obtention des spectres qu'elle permet. En effet, il est par exemple possible de faire de la cinétique en système dynamique beaucoup plus rapidement que ne le permet la spectrographie classique.

2) Flammes du mélange Propane 70% - Oxygène 30%.

Nous regrettons de n'avoir pu faute de temps étudier que le diagramme Propane 70% - Oxygène 30% mais comme nous l'avons indiqué précédemment, dans cette étude, que l'on doit faire à longueur d'onde fixe,

Le nombre de manipulations se trouve de beaucoup multiplié, si bien que nous n'avons établi que quelques spectres de flammes du Propane 70%. Les résultats ingrats et difficiles à obtenir sont cependant d'un grand intérêt car ils permettent de voir ce qui se passe du point de vue lumineux dans les réactions que l'on étudie en statique. Le fait de stabiliser une réaction au x mêmes paramètres 'en dynamique, comme on le fait habituellement, ne prouve pas en effet que cette dernière ait un comportement identique en dynamique et en statique. Aussi ne peut-on appliquer qu'avec prudence le spectre d'une flamme stabilisée en continu à celui de la même flamme, mais fugitive, obtenue en statique. C'est une des raisons pour laquelle notre méthode est si précieuse.

Signalons tout de suite que dans les domaines étudiés nous n'avons pratiquement trouvé que la fluorescence du formaldéhyde. Cette fluorescence dont le spectre fut obtenu pour la première fois par Eméleus (II) fut identifiée à celle du formaldéhyde par Pearse et Fowler. Nous nous sommes donc proposés de voir si elle apparaissait dans les différents domaines du diagramme.

Nous avons ainsi établi le spectre de la première flamme froide du Propane 70% à la température de 302°C et à la pression de 600mm (fig. 22). Puis nous avons refait ce spectre à 302°C et 500mm d'une manière plus complète. (fig. 23). Nous avons d'autre part établi le spectre partiel de la seconde flamme froide de ce mélange à 314°C et 600mm (fig. 24). Pour retrouver ces trois spectres que nous nous doutions être exclusivement du formaldéhyde grâce aux travaux effectués sur flammes stabilisées, nous n'avons recherché que les maxima et les minima correspondant à cette fluorescence et dont nous avons trouvé les longueurs d'ondes dans une publication de Pearse et Gaydon (10) et que nous reproduisons ci-dessous :

BANDES DE FLUORESCENCE DU FORMALDEHYDE					
A	I	A	I	A	I
5107,1	0	4447,6	7	3959,6	10
4942	1	4359,9	8	3855,5	9
4821	3	4242,8	9	3767	3
4707,1	5	4129,2	8	3706,3	10
4566,8	7	4053	5	3540	4

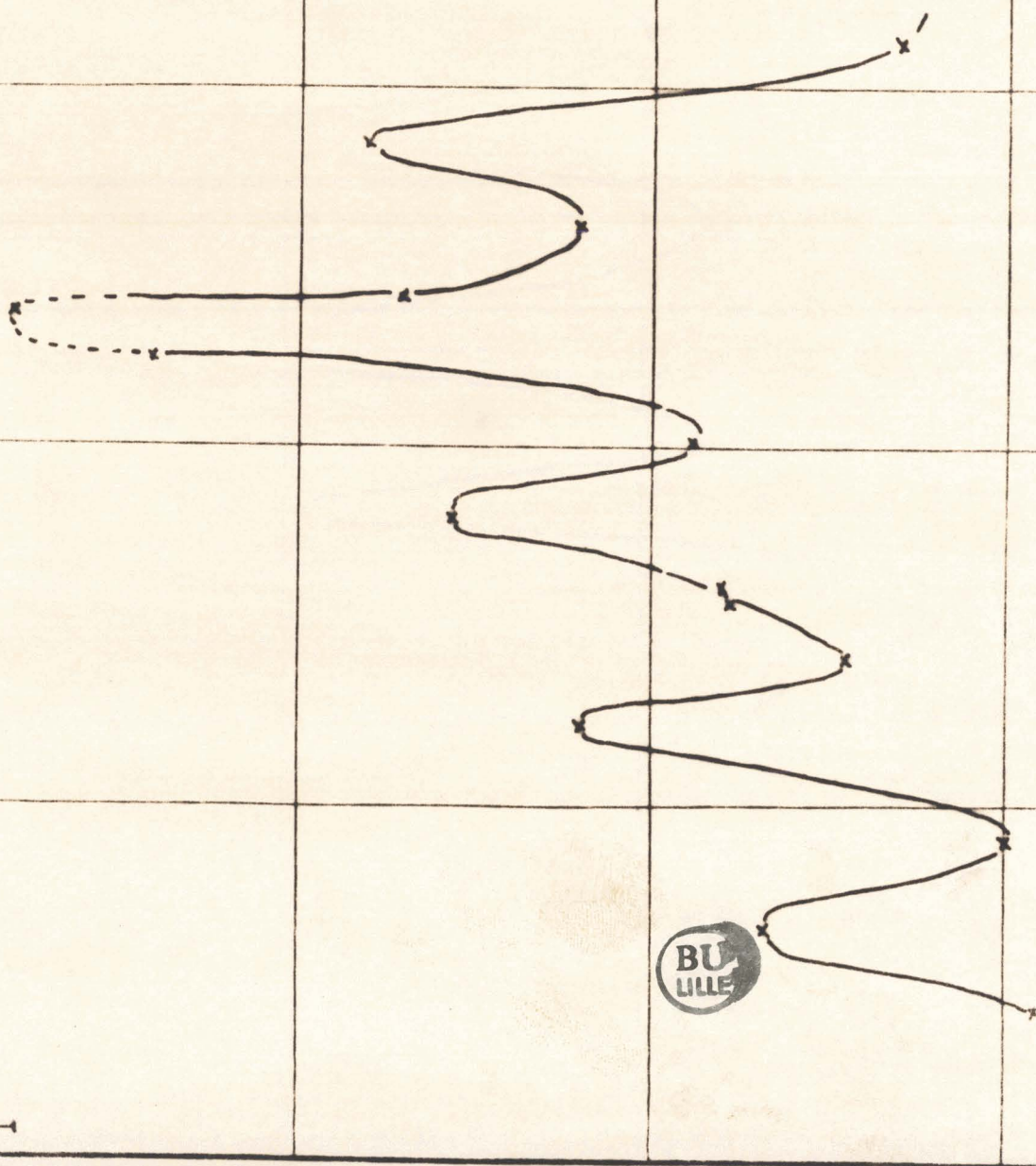
i

PROPANE 70%

P 600 mm

λ ff

θ 302°C



4000

4200

4400

4600

4800

Å

i

PROPANE 70%

P 500mm

θ 302°C 1:ff

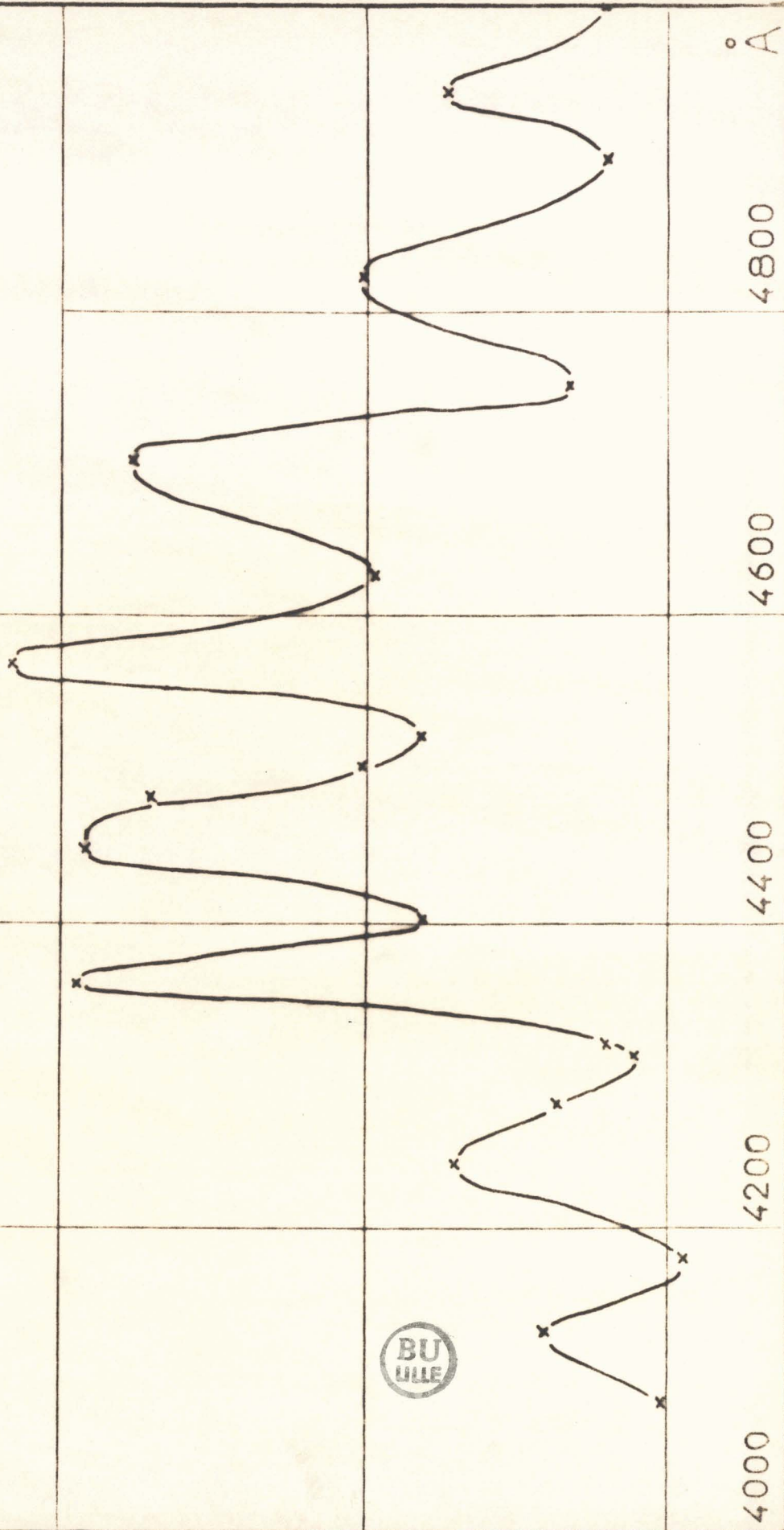


Fig 23

i

PROPANE 70%
P 600mm
 θ 314°c

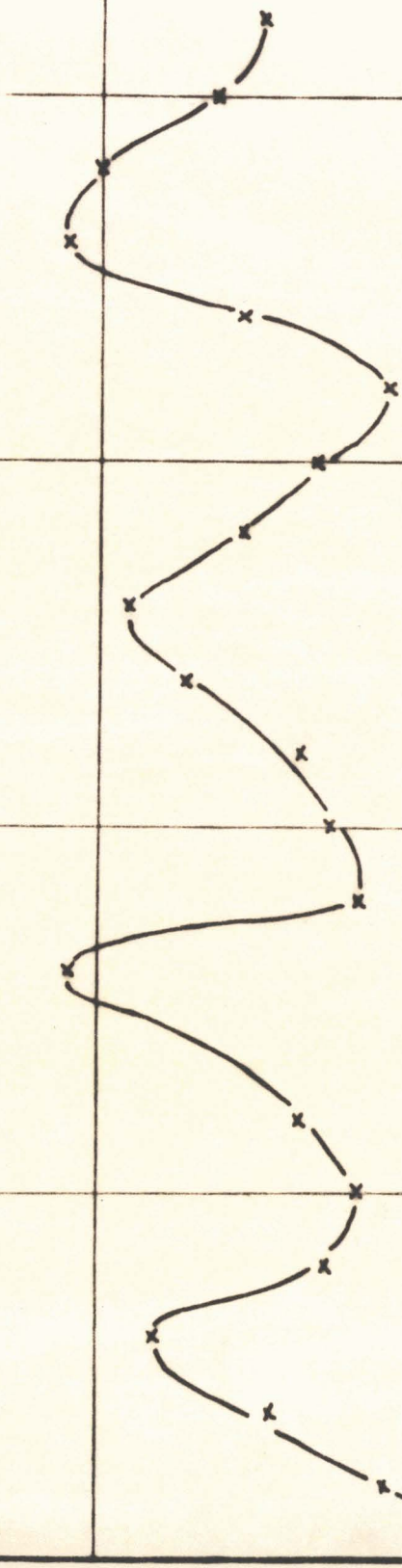


Fig 24

Nous avons ensuite, à ouverture de fente fixe, établi un spectre relatif à la flamme normale du Propane 70% en enregistrant les intensités obtenues pour chaque petite bande explorée, correspondant à une longueur d'onde donnée; dans ce cas particulier, nous déplaçons ensuite le spot de repérage des longueurs d'onde de façon telle que la petite bande explorée suivante soit juxtaposée à la précédente. En opérant ainsi depuis 4000 Å jusqu'à 5000 Å nous avons obtenu un spectre complet de la flamme normale dans cette zone de longueurs d'ondes (fig.25). La flamme normale utilisée fut celle obtenue à 450°C et 600mm.

Quand ce spectre fut terminé, nous nous sommes placés à la température de 444°C et à la pression de 450mm et avons constaté que, dans cette zone de réaction lente il n'y a plus de flamme, il était possible de capter la lumière émise. C'est ainsi que nous avons réussi à reconstituer dans ce cas une partie du spectre du formaldéhyde de la réaction lente de haute température (fig.26). La fig.26 bis donne la reproduction d'un enregistrement d'émission de cette réaction lente à 4360 Å.

Enhardis par ce résultat inespéré, nous avons ensuite tenté de capter la luminescence de la réaction lente de basse température qui est moins intense que celle de haute température. A cet effet nous nous sommes placés à 290°C de température et 700mm de pression, dans la zone de réaction lente, contrôlée par l'enregistrement de pression, et sur l'une des bandes les plus intenses du formaldéhyde à 4360 Å en l'occurrence. L'enregistrement lumineux obtenu (fig.27) montre qu'il y a eu une faible émission à cet endroit mais la faible amplitude de l'enregistrement ne nous a pas encouragés à tenter de dresser un spectre. Nous étions déjà en effet à la limite d'utilisation du photomultiplicateur.

DISCUSSION

Ces résultats nous ont permis de faire les constatations suivantes.

La fluorescence du formaldéhyde apparaît dans les différents phénomènes que nous avons délimités dans ce diagramme. Il est probable que s'il nous avait été possible de spectrographier la flamme de deuxième stade, le résultat eût été identique. Il semble donc que pour le Propane 70%, le formaldéhyde soit une étape importante de la production non seulement des flammes froides mais aussi des flammes normales et de la réaction lente qui conduit à ces dernières. Comme il nous appa-

i

PROPANE 70%
P 600mm FN
θ 450°c

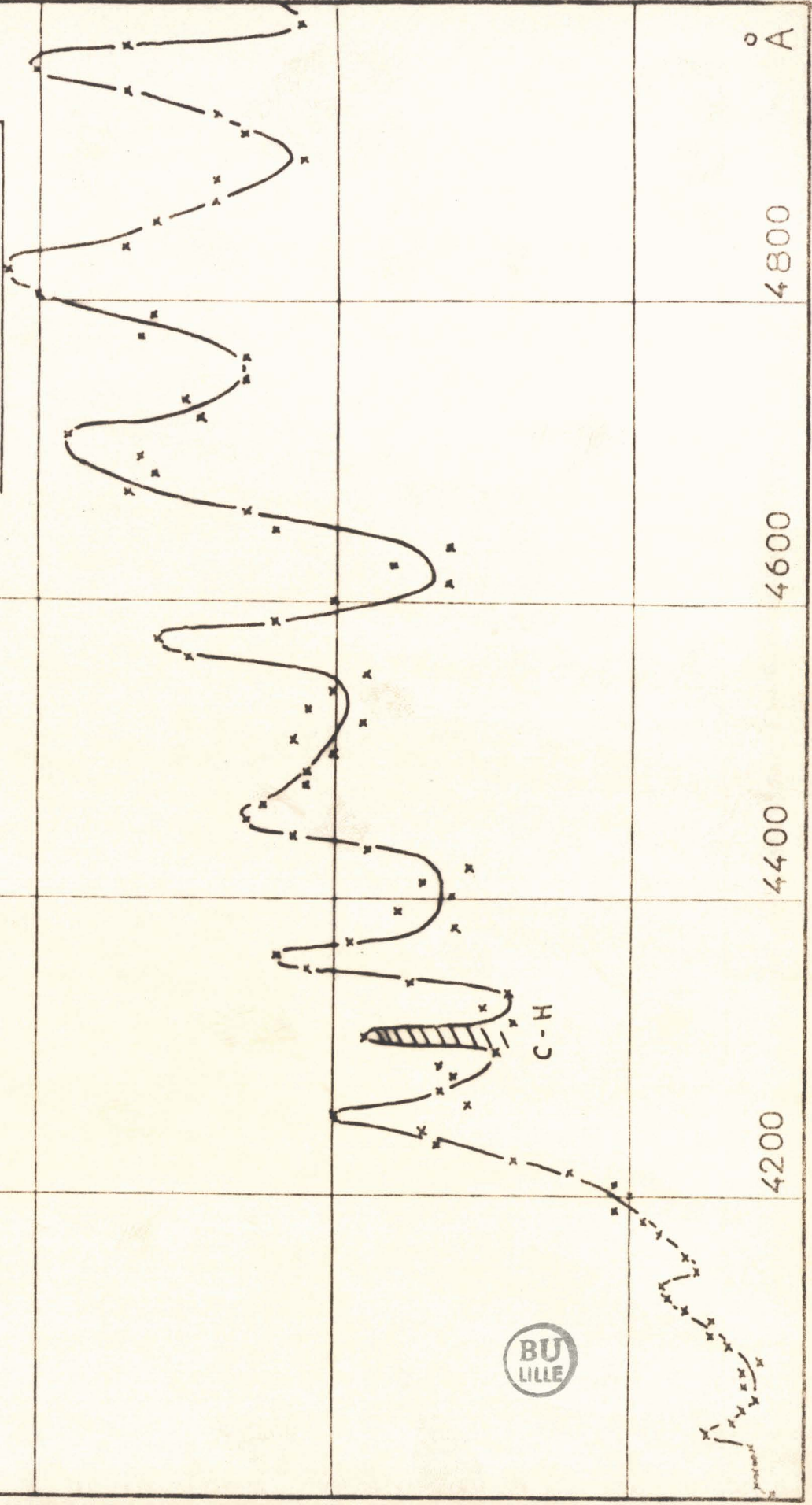


Fig 25

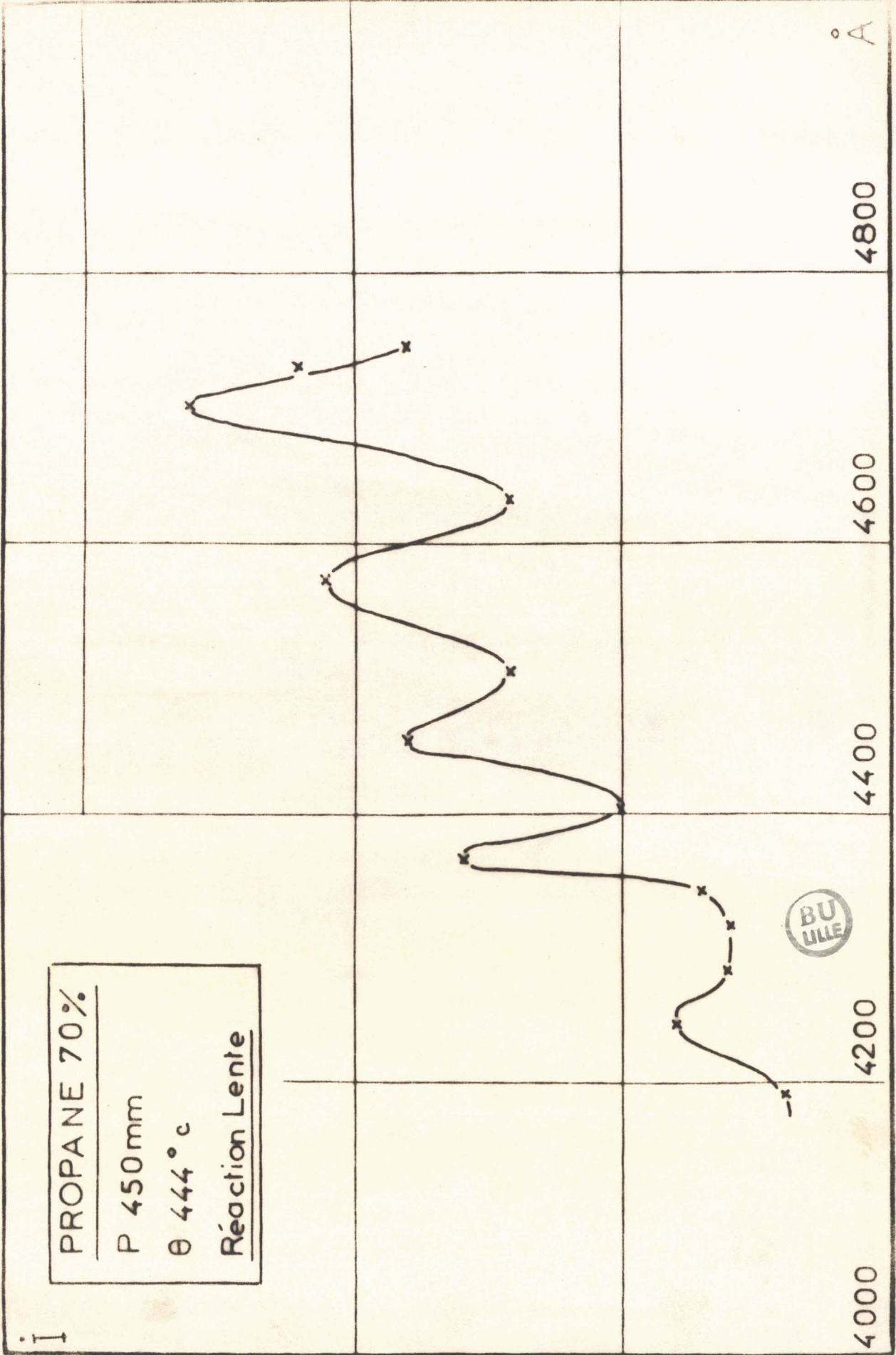


Fig 26

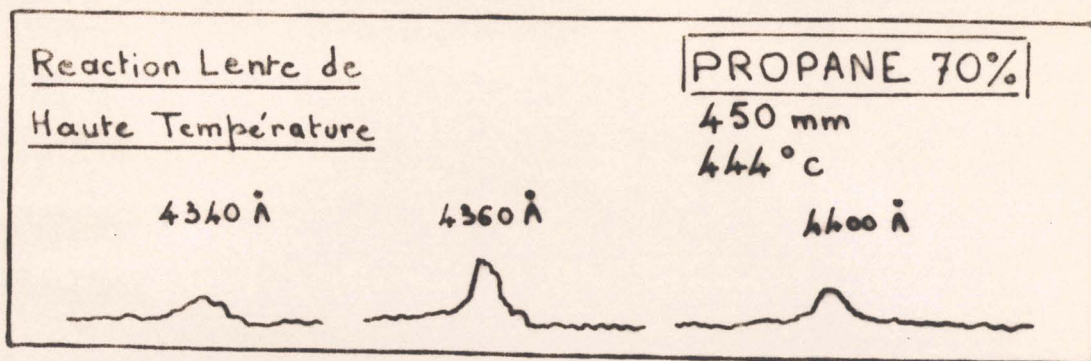


Fig 26 bis

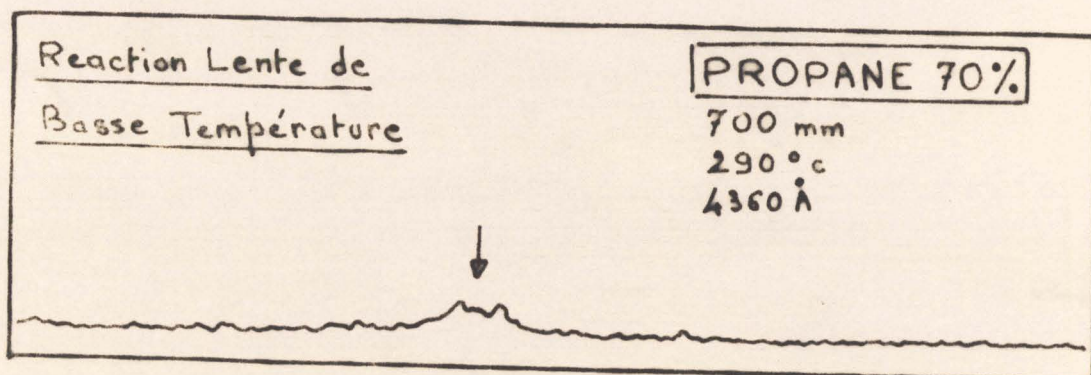


Fig 27

rait par sa fluorescence, c'est que les diverses réactions où on l'observe, produisent des corps qui sont susceptibles de donner du formaldéhyde déjà excité soit par rupture de chaîne, soit par excitation et rupture de chaîne, ou d'exciter le formaldéhyde qui se serait produit antérieurement. Les hypothèses faites en ce sens sont controversées mais il apparaît que si ce problème était élucidé il apporterait de grands éclaircissements dans l'établissement des mécanismes de réaction.

Le spectre de la fig. 25 relatif à la flamme normale du Propane 70% montre nettement la bande de liaison C - H à 4315 Å en plus du spectre de fluorescence du formaldéhyde. Il apparaît donc que la flamme normale a un mécanisme réactionnel différent des flammes froides car nous n'avons pas décelé la présence de cette bande dont les flammes froides lors de manipulations ultérieures faites dans ce but. Il est probable que l'émission radicalaire de la flamme normale du Propane 70% s'accroît lorsqu'on se rapproche de la limite de flamme jaune et qu'elle se substitue peu à peu à l'émission du formaldéhyde. Nous serons probablement en mesure de ¹certifier lorsque nous aurons spectrographié les flammes normales du Propane 50% où il est possible d'atteindre ces flammes jaunes (fig. 13). Cette émission radicalaire devrait aussi se manifester dans les flammes de deuxième stade. Là encore l'étude du mélange Propane 50% - Oxygène 50% sera en mesure de nous fixer.

Notons enfin, que le fait d'avoir obtenu des résultats positifs quoique très faibles, en ce qui concerne les réactions lentes de haute et de basse température, nous offre la perspective d'études cinétiques pour ces deux réactions. En effet en apportant certains perfectionnements qui augmenteraient la sensibilité du spectrographe, nous pourrions étudier l'émission lumineuse par bandes de longueurs d'ondes successives, en fonction du temps. Cette étude fournirait sans doute des résultats plus complets que l'étude cinétique en lumière globale émise que l'on a fait jusqu'alors pour la combustion des hydrocarbures, en permettant notamment de suivre les variations d'intensités lumineuses "monochromatique" en fonction des paramètres. La sensibilité du spectrographe peut en effet être augmentée de la façon suivante :

- utilisation d'un réseau qui diminuerait l'absorption de l'actuel prisme.
- utilisation d'un réacteur de forme étudiée (plus long notamment) qui concentrerait davantage de lumière.
- mise au point d'un système de réflexion et de concentration de la lumière par un miroir fixé à l'extrémité du réacteur opposée au

spectrographe, qui doublerait pour le moins la luminosité. Ces perfectionnements effectués, nous pensons qu'une étude spectrographique plus systématique pourra apporter des renseignements précieux qui nous l'espérons, permettant d'élucider certains points restés obscurs de l'étude physico-chimique des hydrocarbures saturés par la méthode statique.

BIBLIOGRAPHIE

- I) LUCQUIN. Rev de l'Inst Franç du Pét Vol XII N° IO et II (I957)
- 2) LUCQUIN. Rev de l'Inst Franç du Pét Vol XIII N° 4 (I958)
- 3) LUCQUIN. J de Chim Phys (I958) p 827
- 4) LUCQUIN. J de Chim Phys (I959) p 649
- 5) MALHERBES et WALSH. Trans Far Soc (I950) 46 p 824
- 6) NAN CHIANG WU SHU et J BARDWELL. Can J of Chem (I955) 33 p I4I5
- 7) R. BEN AIM et M. LUCQUIN J Chim Phys (I959) p 475
- 8) A.G.GAYDON et MOORE Proc Roy Soc 23I (I955)
- 9) DELHAYE Thèse Fac Sc Lille Série A N° 3506 N°ord IO4 (I960)
- IO) R.W.B. PEARSE et GAYDON The Identification of Molecular Spectra
Chapman and Hall L^d LONDON (I950)
- II) EMELEUS H J . J Chem Soc I3I p I733 (I929)