

50376
1963
82

50376
1963
82

U N I V E R S I T E D E L I L L E
F A C U L T E D E S S C I E N C E S

M E M O I R E
pour l'Obtention du
D I P L O M E D ' E T U D E S S U P E R I E U R E S
de Sciences Physiques

C O M B U S T I O N D E B A S S E T E M P E R A T U R E D U M E T H A N E

par J. EGRET
Assistant à la Faculté des Sciences

JURY :

Monsieur HEUBEL	Président
Monsieur LUCQUIN	} Examineurs
Monsieur DELHAYE	



Lille, le 16 novembre 1963

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.

Je tiens à lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour les incessants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Mes remerciements vont également à Madame PHAN pour sa contribution à la réalisation matérielle de ce travail.

Que Messieurs HEUBEL et DELHAYE soient eux aussi assurés de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font en participant au Jury.

I. INTRODUCTION

Les réactions d'oxydation ménagée et de combustion des composés hydrocarbonés sont à la fois d'un grand intérêt théorique et pratique car de telles réactions peuvent recevoir des applications industrielles importantes.

Elles sont généralement très complexes et, pour suivre, d'une manière aussi complète que possible l'évolution de ces réactions, il est nécessaire d'utiliser des méthodes physicochimiques. Ceci est d'autant plus indispensable que ces réactions d'oxydation ménagée ne varient pas d'une façon régulière avec les paramètres dont elles dépendent. Nous observons en effet de nombreuses discontinuités : limites réactionnelles, limites d'explosion, correspondant à différentes conditions critiques qu'il est important de connaître. L'ensemble de ces limites constitue la morphologie de la réaction.

Si, pour un mélange donné, à une température convenable, nous suivons l'évolution de la réaction par enregistrement de la variation de pression en fonction du temps nous observons une discontinuité : l'explosion (fig.1). La pulsation de pression résultant de cette explosion s'accompagne d'une émission lumineuse que l'on peut suivre soit visuellement soit avec un photomultiplicateur. Cependant l'oxydation des hydrocarbures est plus complexe et sur la figure 2 nous avons un exemple de diagramme Pression Température beaucoup plus complet. Ce dernier a été établi par M. Lucquin et concerne le pentane (1).

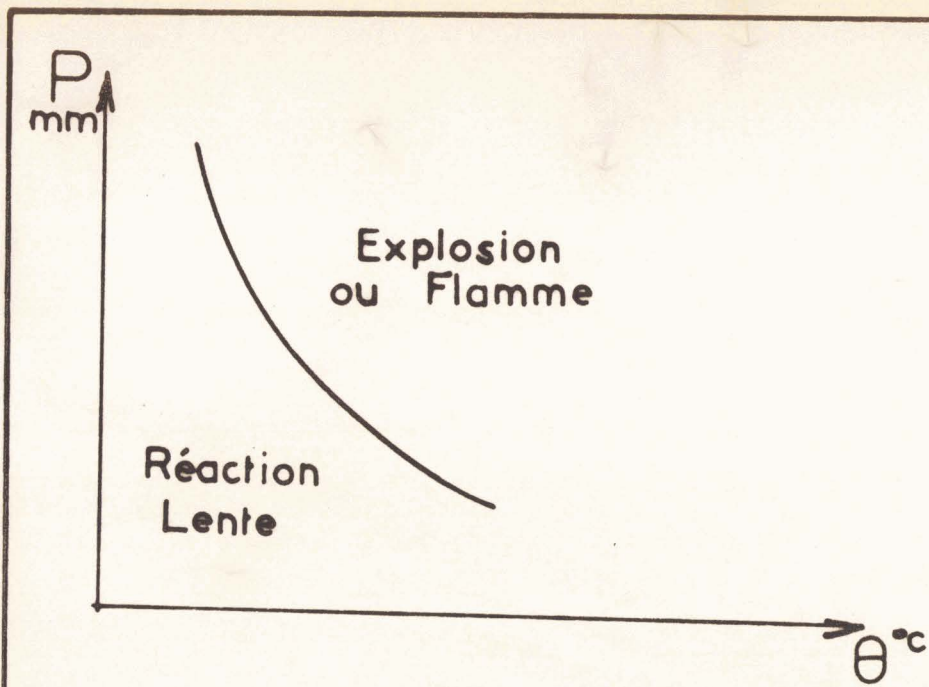


fig 1

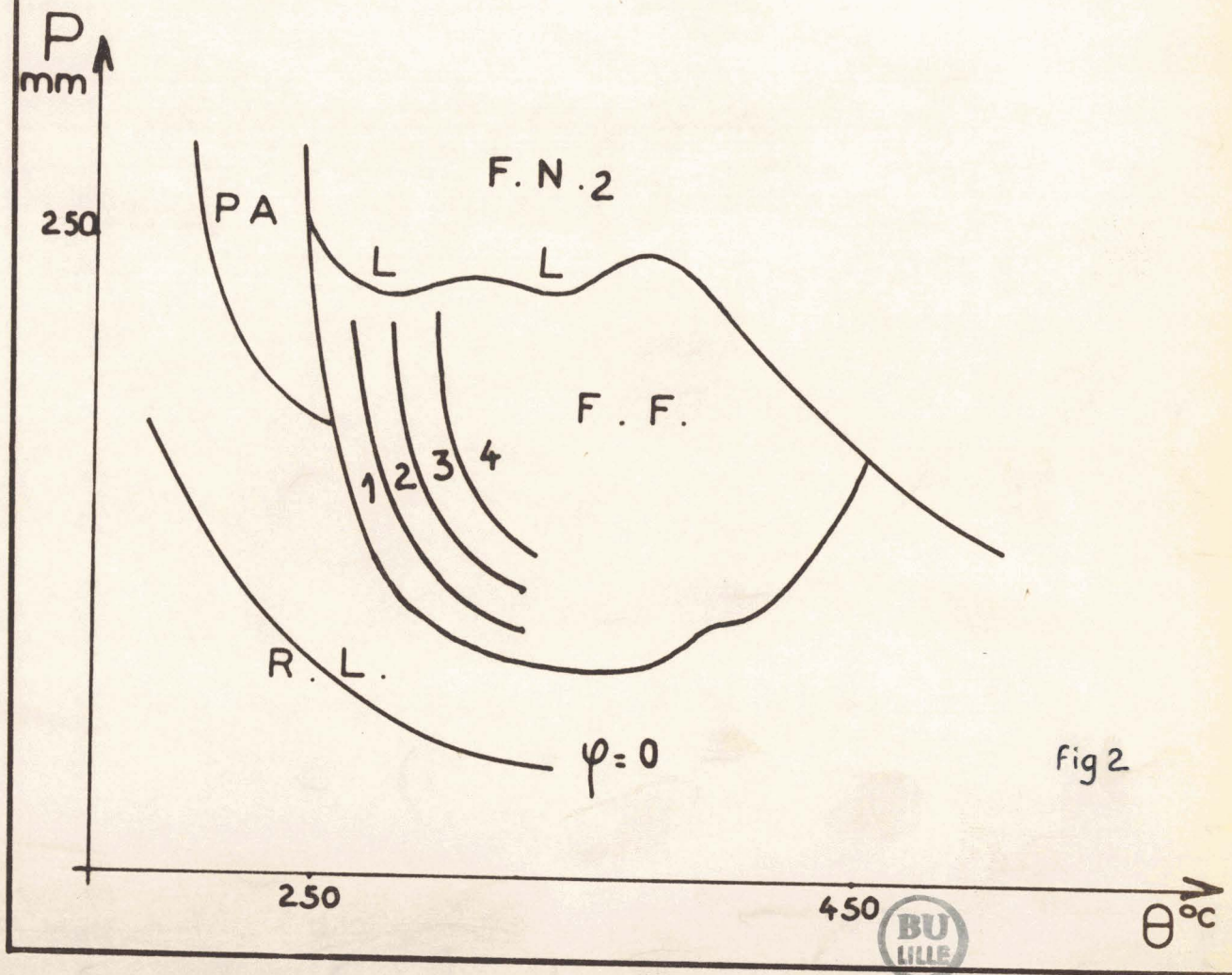


fig 2

Nous distinguons pour cet hydrocarbure :

-Une zone de réaction lente (R.L.) qui se subdivise en deux autres régions : l'une est relative à une réaction en chaîne linéaire, l'autre à une réaction en chaîne ramifiée. Une limite correspondant à un facteur de ramification (φ) nul les sépare, expérimentalement il s'agit de la limite de luminescence.

-Une zone de flammes froides (F.F.). Ce sont des explosions peu lumineuses d'importance plus faible que les flammes normales (F.N.). Relatives à un phénomène périodique elles sont donc multiples et possèdent chacune leur propre limite. Modifiant la température et la concentration du mélange elles permettent à la flamme normale de se produire dans une zone où théoriquement il ne devrait y avoir que la réaction lente.

-Une zone de flammes normales plus violentes. A basse température ce sont les flammes froides qui allument la flamme normale ; cette opération se faisant en deux temps la flamme normale a reçu le nom de flamme normale de deuxième stade (F.N.₂).

Les limites de F.F. et de F.N.₂ présentent des maxima et des minima en relation directe avec le mécanisme même de la réaction. Nous nous occuperons plus particulièrement de la limite de F.N.₂ sur laquelle, dans le cas du pentane nous trouvons deux minima appelés respectivement L_1 et L_2 d'après la terminologie de Walsh (2).

Nous avons obtenu d'autres limites ; notamment celle du pic d'arrêt (P.A.), phénomène découvert par M. Lucquin (3). Il s'observe dans le domaine de R.L. sous forme d'une accélération de la réaction accompagnée d'une pulsation lumineuse.

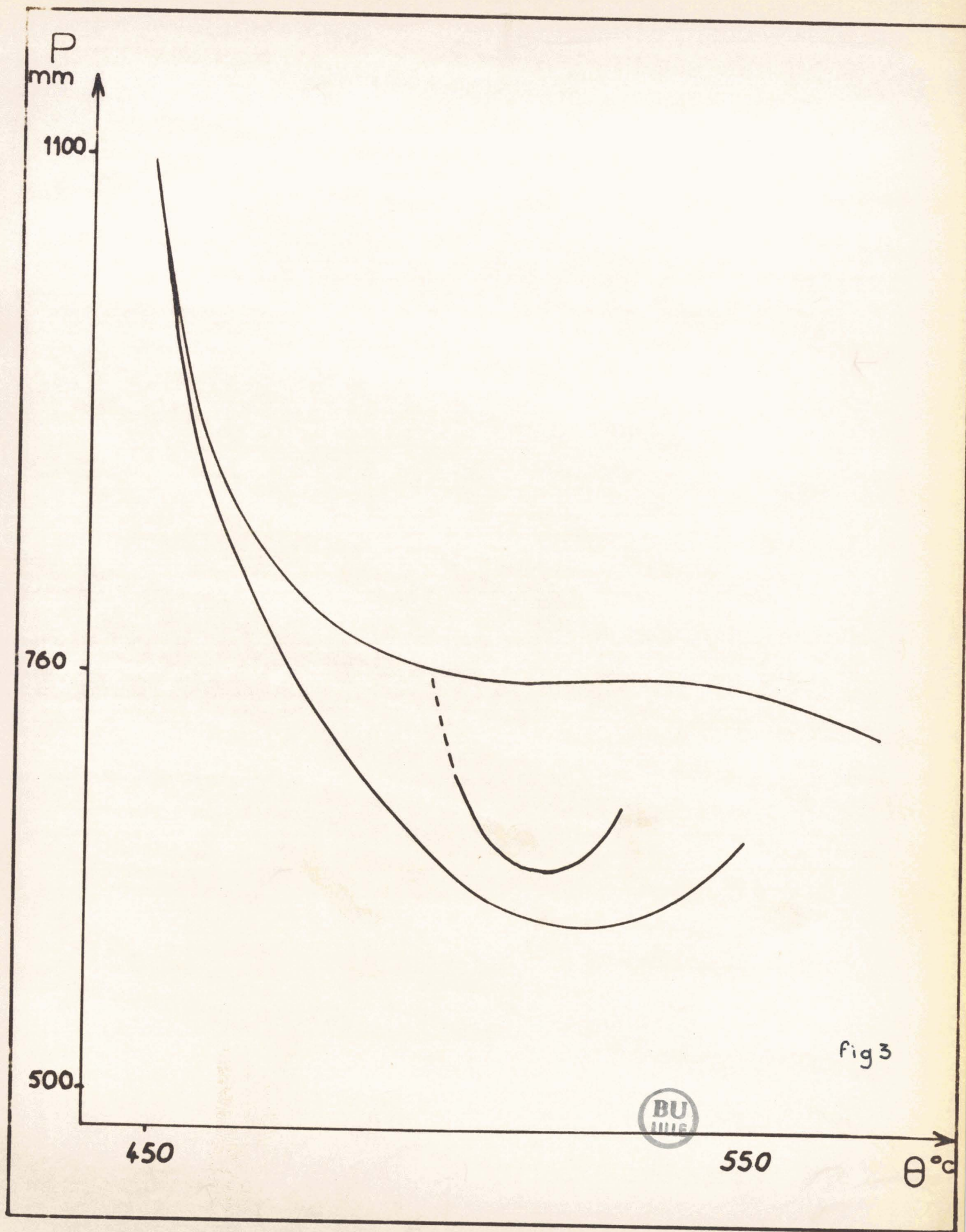


fig 3



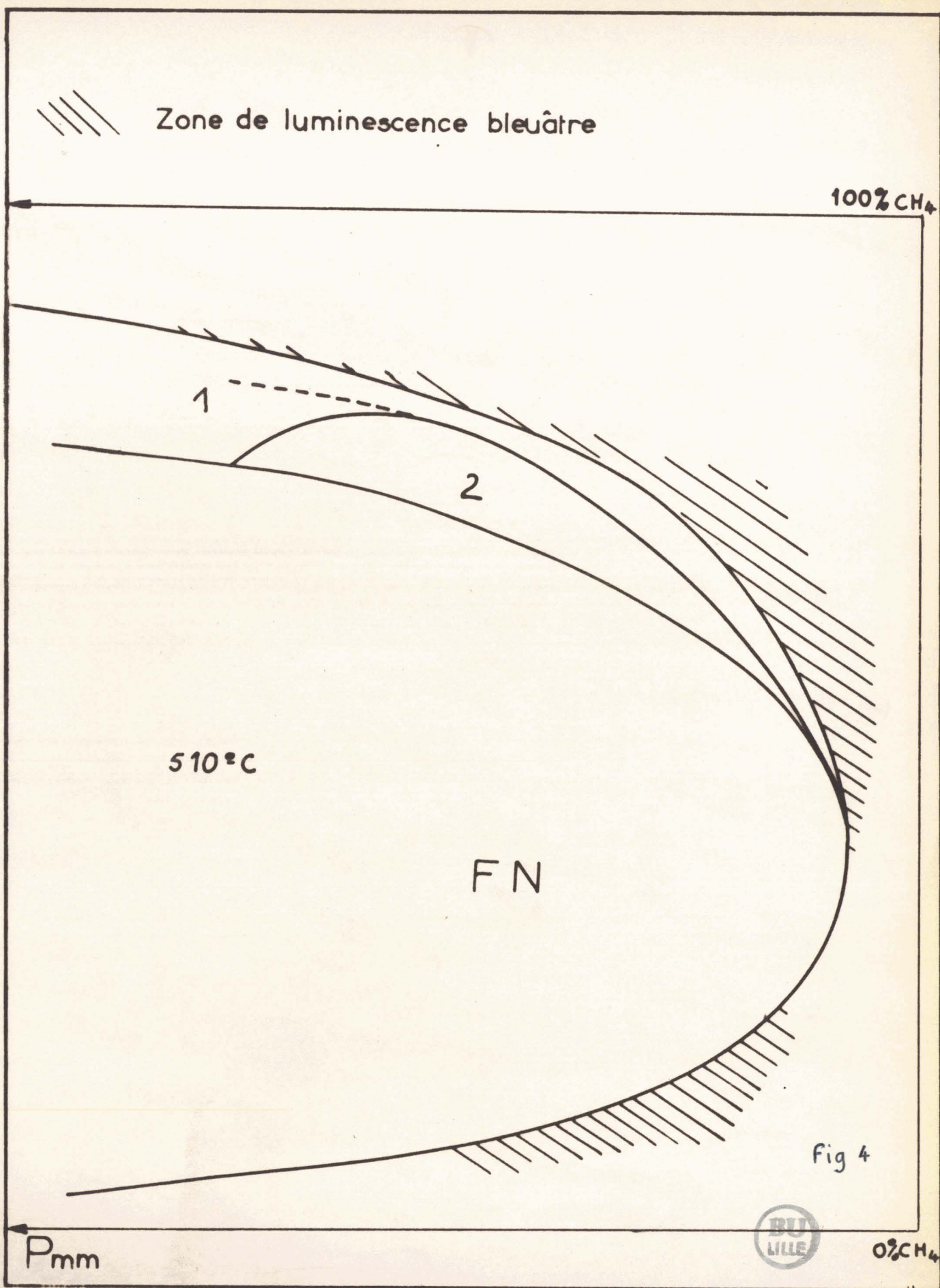
Des diagrammes de ce genre ont été donnés pour la plupart des hydrocarbures saturés et non saturés. Par contre, chose curieuse, le mécanisme de basse température du méthane n'a été observé que très récemment par Vanpée (4). Pourtant, l'oxydation lente et la combustion du méthane ont été très étudiées. Il s'agit d'études théoriques puisque le méthane est l'hydrocarbure le plus simple et, pratique car étant abondant dans le gaz naturel il constitue un produit de base essentiel pour l'industrie chimique. Mais la transformation du méthane en formol ne se fait pas avec de bons rendements. Ces deux points de vue sont très liés et ne peuvent être dissociés.

Semnov (5) et Enikolopian (6) avaient souligné le rôle important du formaldéhyde dans le mécanisme de cette réaction. Vanpée (4) en a d'ailleurs donné la preuve par une série d'expériences indiscutables. Vanpée est aussi le premier à avoir donné un diagramme d'oxydation du méthane relativement complet (7) (fig.3).

Sur ce diagramme nous pouvons observer :

- Une périodicité avec deux "Flammes Froides"
- Un léger coefficient négatif de température
- Une limite d'inflammation normale en deux stades se trouvant à la fois à une pression et à une température supérieures à celles des autres hydrocarbures.

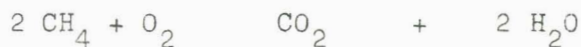
Sur la figure 4 nous avons un diagramme isotherme de Vanpée non publié. Nous constatons que le domaine où l'on peut trouver la périodicité est assez restreint (40 à 80 % de méthane).



Ces dernières considérations nous ont obligés à :

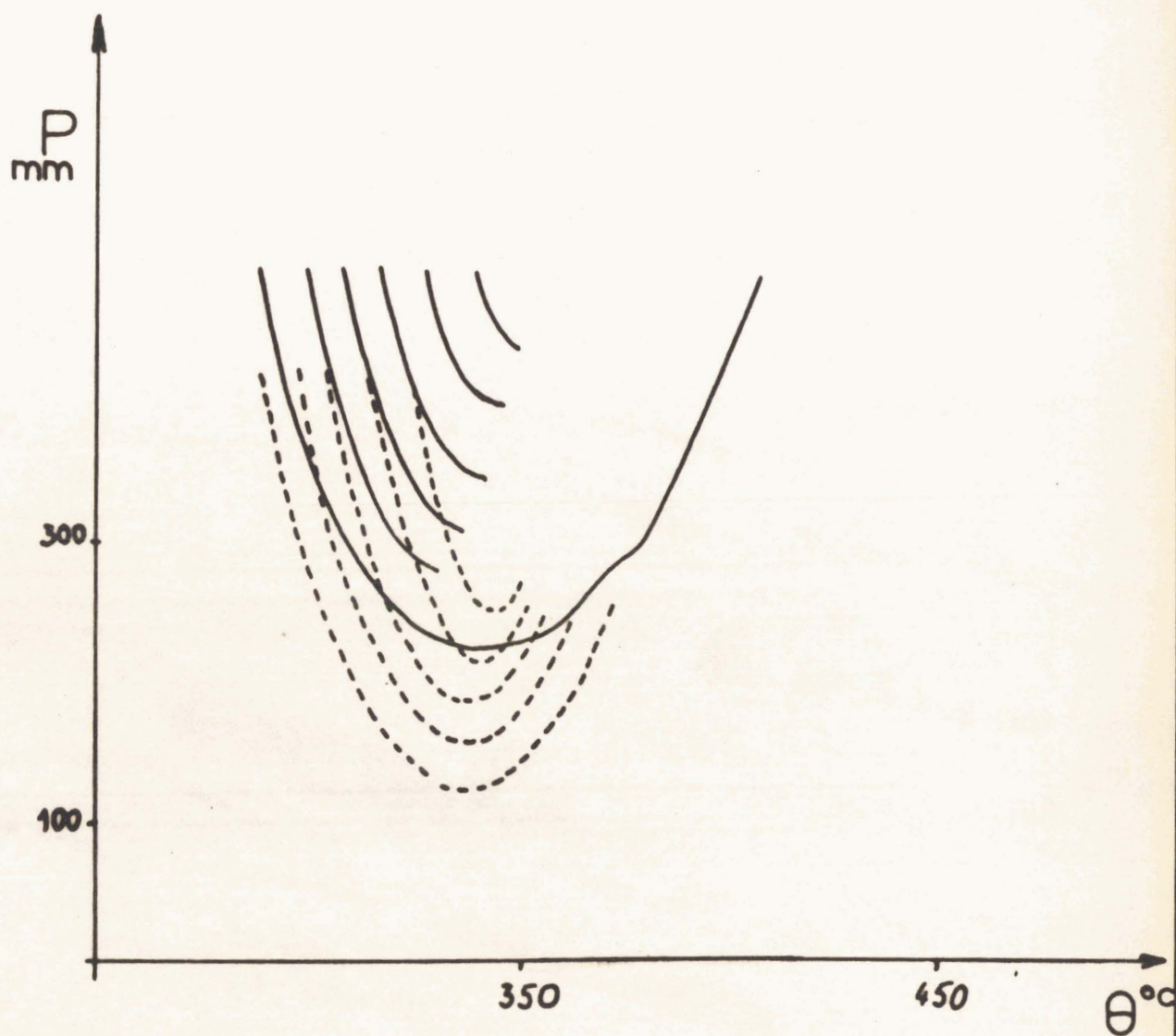
- a) utiliser un réacteur de grand volume (330cc) afin d'obtenir un abaissement des limites. Sur la figure 5 nous nous rendons compte de la valeur de cet abaissement. Il est d'environ 100 mm pour l'étude du mélange propane-oxygène 50 % dans :
- Un réacteur de 38cc par Lorek (8) (courbe en traits pleins).
 - Un réacteur de 330 cc par nous-mêmes (courbe en traits pointillés).

- b) travailler avec le mélange 66 % de méthane pour obtenir les deux "Flammes Froides". Signalons que cette concentration correspond au stoéchiométrique :



A première vue le mécanisme d'oxydation du méthane serait semblable à celui des autres hydrocarbures ; en fait nous remarquons de nombreuses différences :

- La température à laquelle le phénomène se produit (vers 300°C pour la plupart des corps et 500°C pour le méthane).
- Le volume du réacteur. Un réacteur de 1 L n'est pas suffisant pour observer au dessous de la pression atmosphérique la limite d'inflammation de deuxième stade de l'éthane (9) alors que pour le méthane on peut très bien l'obtenir avec un réacteur de 330cc.



---- Gros Réacteur

— Petit Réacteur

fig 5

En conséquence, l'étude du méthane ne peut être envisagée comme celle des autres hydrocarbures.

II. BUT DU TRAVAIL

La question à laquelle il nous fallait répondre était la suivante : la combustion de basse température du méthane est-elle identique ou différente de celle des autres composés hydrocarbonés?

Pour mieux comprendre la morphologie du méthane il fallait préciser quelques points :

- 1) Les F.F. rencontrées par Vanpée sont-elles vraiment des F.F.? Un doute plane, car entre le méthane et l'éthane par exemple, la limite de F.F. est déplacée de 150°.

Bien que le fait d'être ou non en présence de F.F. ne constitue pas un caractère morphologique strict il nous permet de mieux comprendre les mécanismes de réaction.

- 2) L'inflammation normale se fait-elle ou non en deux stades ? Vanpée ne l'a pas signalé.

La technique que nous avons utilisé pour résoudre ce problème a été mise au point par M. Lucquin (10) à l'occasion de l'étude du néopentane. Elle est la suivante : nous partons d'un hydrocarbure de morphologie connue et bien comprise et, progressivement

Néopentane-Pentane	
100%	0%
90	10
75	25
50	50
25	75
0	100
$\frac{\text{Combustible}}{\text{Comburant}} = 1$	

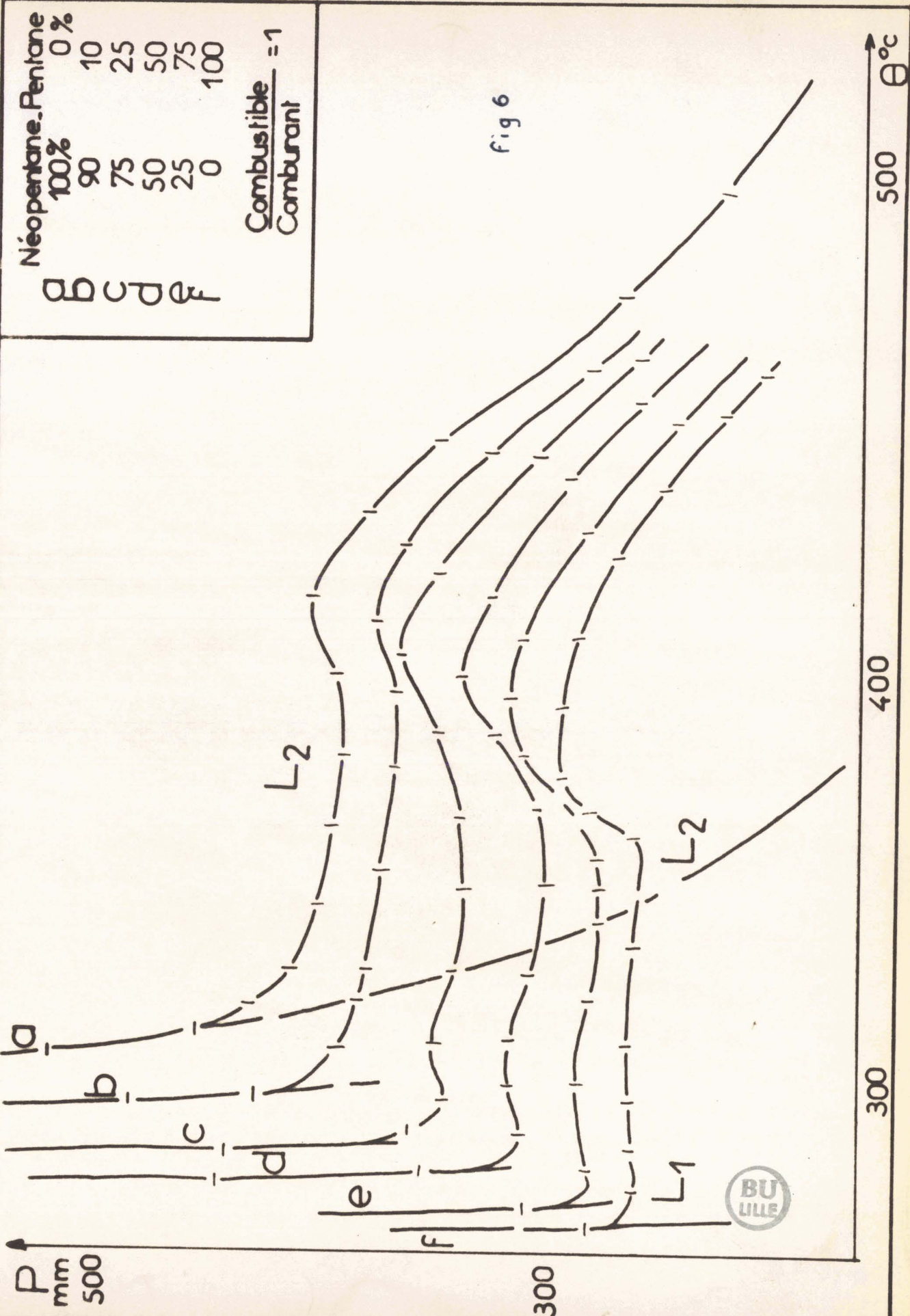


Fig 6

tout en conservant le rapport combustible/comburant constant ; nous remplaçons cet hydrocarbure connu par celui dont nous voulons interpréter la morphologie. Nous suivons alors la déformation des limites au fur et à mesure du remplacement de l'un par l'autre et notamment celle de la limite de FN_2 qui donne d'amples renseignements quant au mécanisme de basse température de l'oxydation. Lorsqu'après l'étude des différents mélanges intermédiaires nous arrivons à l'hydrocarbure dont nous voulons préciser la morphologie nous pouvons dire si le mécanisme d'oxydation de ce dernier est semblable ou non à celui de l'hydrocarbure de départ.

Avec cette méthode M. Lucquin a montré que le seul minimum de la limite de FN_2 du néopentane correspondait au deuxième minimum de la même limite relative au pentane. Ainsi donc pour le néopentane il n'y aurait que le minimum L_2 (fig. 6). En effet, après examen de cette figure nous voyons la disparition de L_1 pour le mélange renfermant 90 % de néopentane, ce minimum était encore très visible pour le mélange 75 %.

Pour notre part nous avons étudié différents mélanges de néopentane/méthane. Il existe une analogie formelle de structure entre le néopentane et le méthane, l'un résultant du remplacement de chaque hydrogène de l'autre par un groupement méthyle. De plus, excepté le carbone quaternaire du néopentane, ces deux hydrocarbures ne possèdent que des carbones primaires. Ce sont ces considérations qui ont guidé notre choix pour le néopentane.

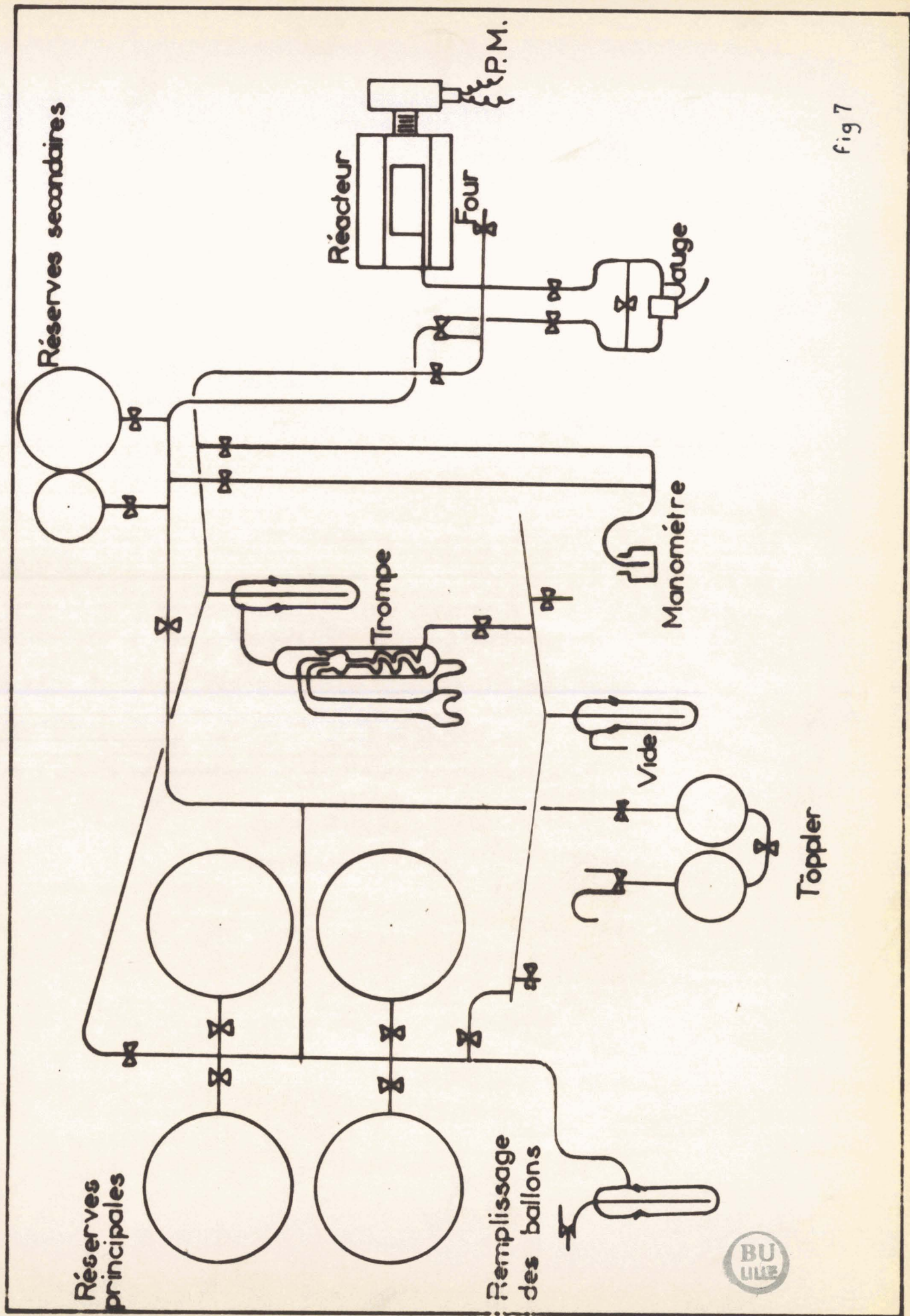


Fig 7

III. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Nous avons effectué des études statiques et l'appareil utilisé n'est que la version améliorée de celui utilisé par Mallard et Le Chatelier (11). Nous y trouvons :

- Un réacteur et ses accessoires.
- Une installation de vide.
- Une installation de stockage des gaz et ses annexes.
- Des instruments de mesure.
- Des instruments d'enregistrement (fig.7).

LE REACTEUR:

Il est cylindrique, a 96 mm de longueur et 66 mm de diamètre. Cela lui donne un volume approximatif de 330 cc. Le matériau utilisé est la Silice(fig.8).,

La nécessité de travailler avec un grand réacteur a été énoncée ci-dessus. En effet nous pouvons ainsi faire l'étude du méthane sous une pression voisine de 760 mm de mercure. Cette dernière condition est rendue nécessaire par l'appareil lui-même dont la conception (robinets à vide, manomètres...) nécessite au plus des pressions d'utilisation très peu supérieures à la pression atmosphérique.

La silice est nécessaire car les études ont été poussées jusqu'à près de 700°C.

A la partie antérieure de celui-ci, sur la face plane, assez bas se trouve fixé un ajutage, lui aussi en silice. Cette

position, tout en facilitant l'observation visuelle évite certaines turbulences lors de la combustion.

Pour homogénéiser au maximum la température à l'intérieur de ce réacteur nous l'avons entouré d'une gaine en acier inoxydable. Ainsi un gradient de température, très gênant pour les expériences, est évité.

Le tout, réacteur et gaine, est placé dans un four électrique cylindrique, à l'extrémité postérieure duquel se trouve un photomultiplicateur protégé par un tombac lui-même refroidi par un ventilateur. A l'autre extrémité se trouvent une fenêtre permettant l'observation visuelle et deux trous par lesquels passent l'ajutage du réacteur et la gaine du thermocouple.

La température contrôlée par ce thermocouple est stabilisée grâce à un régulateur de tension et est modifiable par l'intermédiaire d'un alternostat. Nous pourrions ainsi conserver une température constante très longtemps mais cela est peu important car nous mesurons la température entre chaque expérience, chacune d'elle ne durant d'ailleurs que quelques minutes.

L'INSTALLATION DE VIDE:

Elle comprend :

- une pompe à palettes Beaudouin à un seul étage d'un débit de $3 \text{ m}^3/\text{h}$ donnant un vide dit primaire de 10^{-2} mm de mercure dans les conditions optimums.

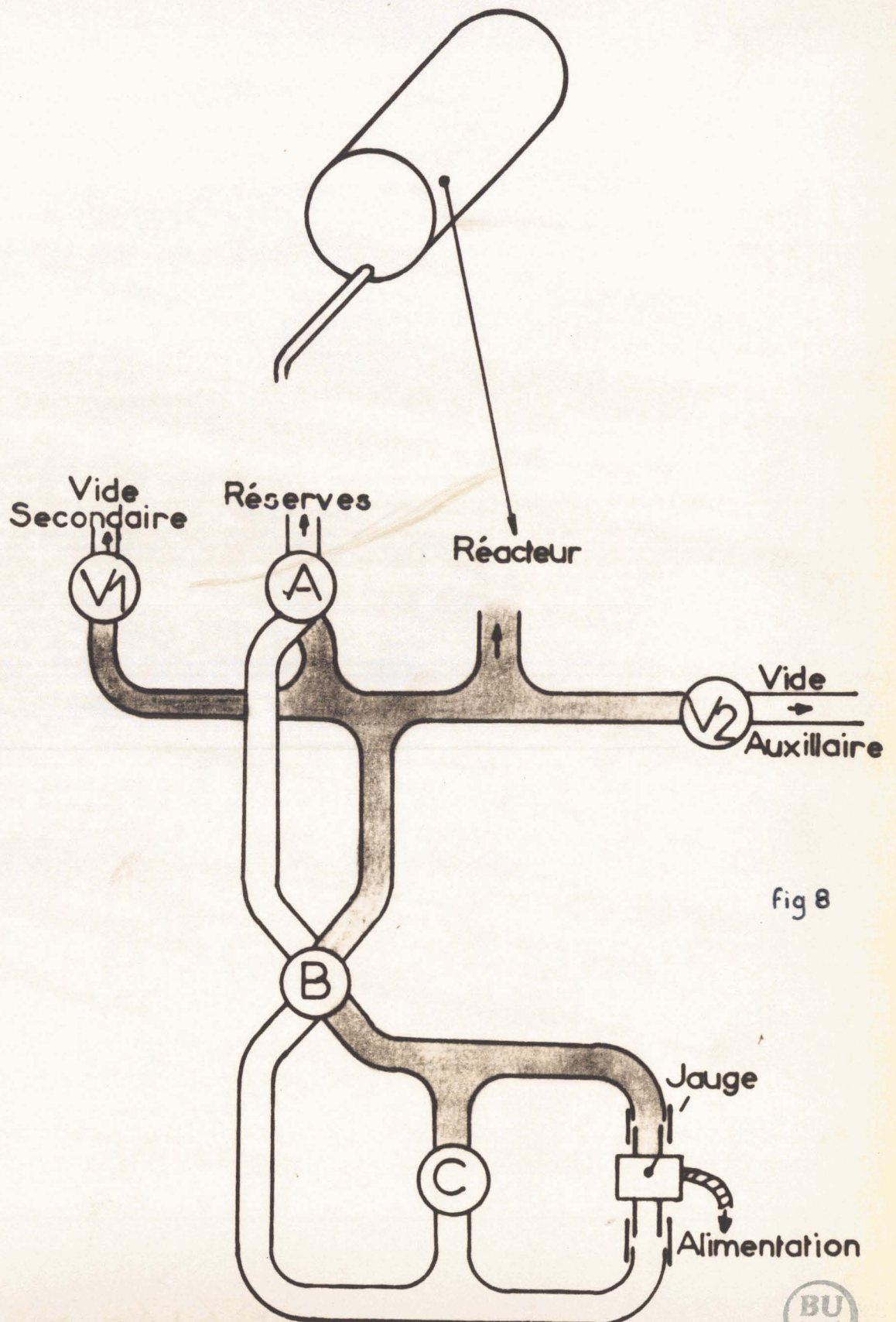


Fig 8

- une trompe à vapeur de mercure susceptible de donner 10^{-4} mm de mercure, il s'agit alors d'un vide dit secondaire.
- des pièges à azote liquide permettant d'améliorer ce dernier.

La durée du temps de pompage est de 10 minutes, cette condition est standardisée car elle influe indirectement sur le déroulement de la réaction en donnant un vide plus ou moins poussé. Nous admettons qu'il règne alors dans le réacteur une pression résiduelle constante avant chaque expérience.

Cette installation principale a du être complétée par un ensemble auxiliaire ne donnant qu'un vide peu poussé (de 0,1 à 1 mm de mercure). Celui-ci permet en quelque sorte de vidanger le réacteur, lequel après une expérience renferme de nombreux produits susceptibles de salir l'ensemble de l'appareil.

Ce dernier est en Pyrex soudé et tous les robinets sont spéciaux pour vide. La graisse utilisée pour les rodages et les robinets est une graisse aux silicones (SISS) spéciale pour le vide : les graisses ordinaires à vide réagissent sur les hydrocarbures.

L'INSTALLATION DE STOCKAGE DES GAZ.

Elle est constituée par quatre ballons de 10 litres appelés réserves principales renfermant en principe le mélange étudié. De plus nous avons deux réserves dites secondaires 1 et 2 litres pouvant être mises en relation directe avec le réacteur. Ce sont ces deux réserves auxquelles est adjoint un Töppler (sorte de pompe aspirante et refoulante) qui permettent d'obtenir dans le

réacteur la pression désirée. Le Töppler, en comprimant le gaz, peut nous donner une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Pour remplir ces différents ballons nous disposons d'un piège pouvant être refroidi par le mélange acétone carboglace (-80°C) et condensant les impuretés liquéfiables de l'oxygène. Un manomètre et une soupape de sécurité complètent cet ensemble.

LES INSTRUMENTS DE MESURE.

Ils comprennent :

- Un thermocouple Chromel-Alumel dont la soudure froide est thermostatée par de l'eau contenue dans un Dewar à la température ambiante et la soudure chaude se trouve entre le réacteur et sa gaine juste au niveau de l'axe vertical du réacteur. La mesure de la température s'effectue avec un potentiomètre MECI, type ESPM.
- Un photomultiplicateur I P 21 marque RGA alimenté par l'ALS 349 de marque CRC. En faisant varier la tension d'alimentation du photomultiplicateur nous pouvons obtenir différentes sensibilités. Il serait possible d'en faire autant avec un diaphragme placé sur le chemin du flux lumineux. Généralement la tension d'alimentation utilisée est voisine de 1000 V. C'est la différence de potentiel aux extrémités d'une résistance de 200.000 Ohms intercalée

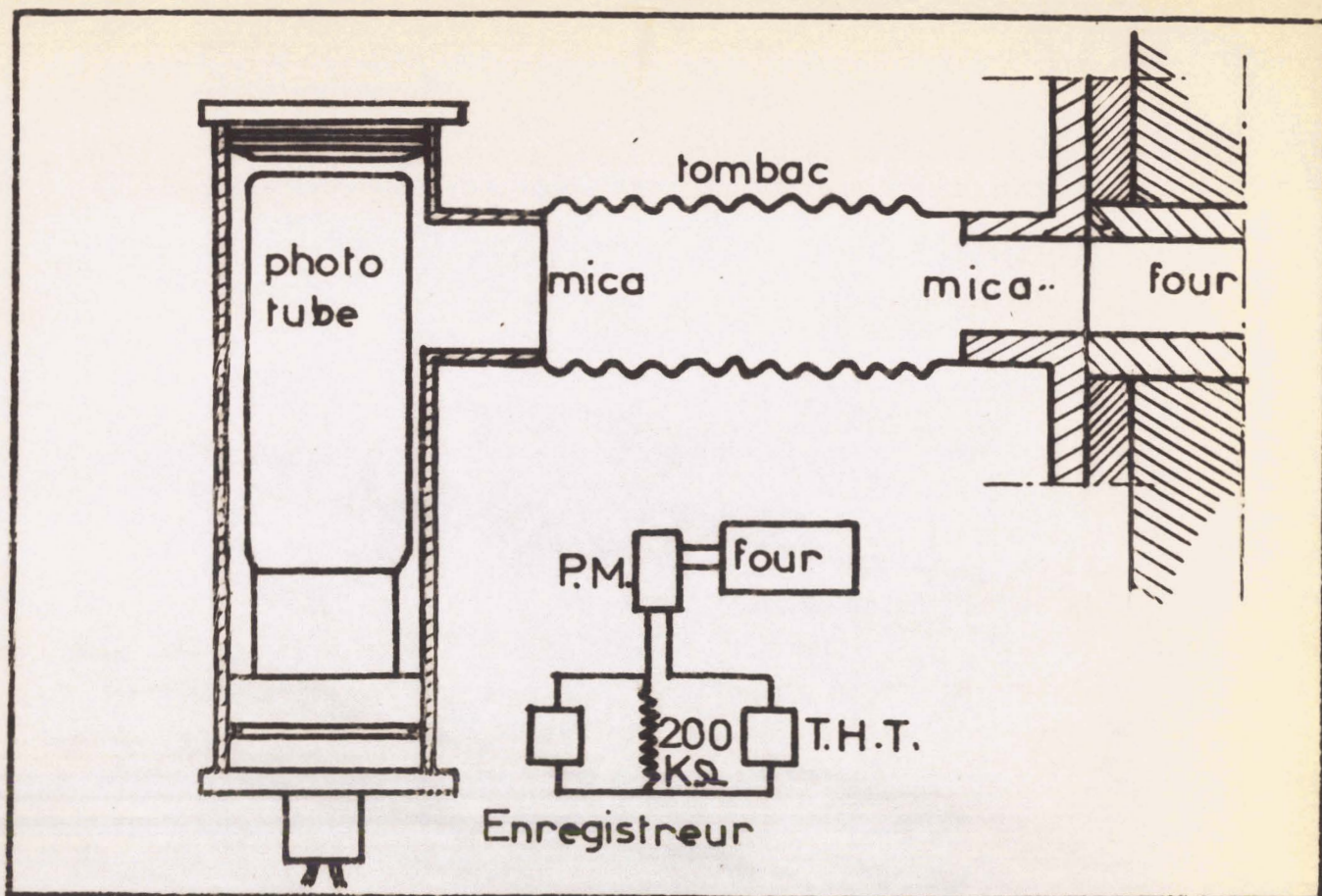


fig. 9

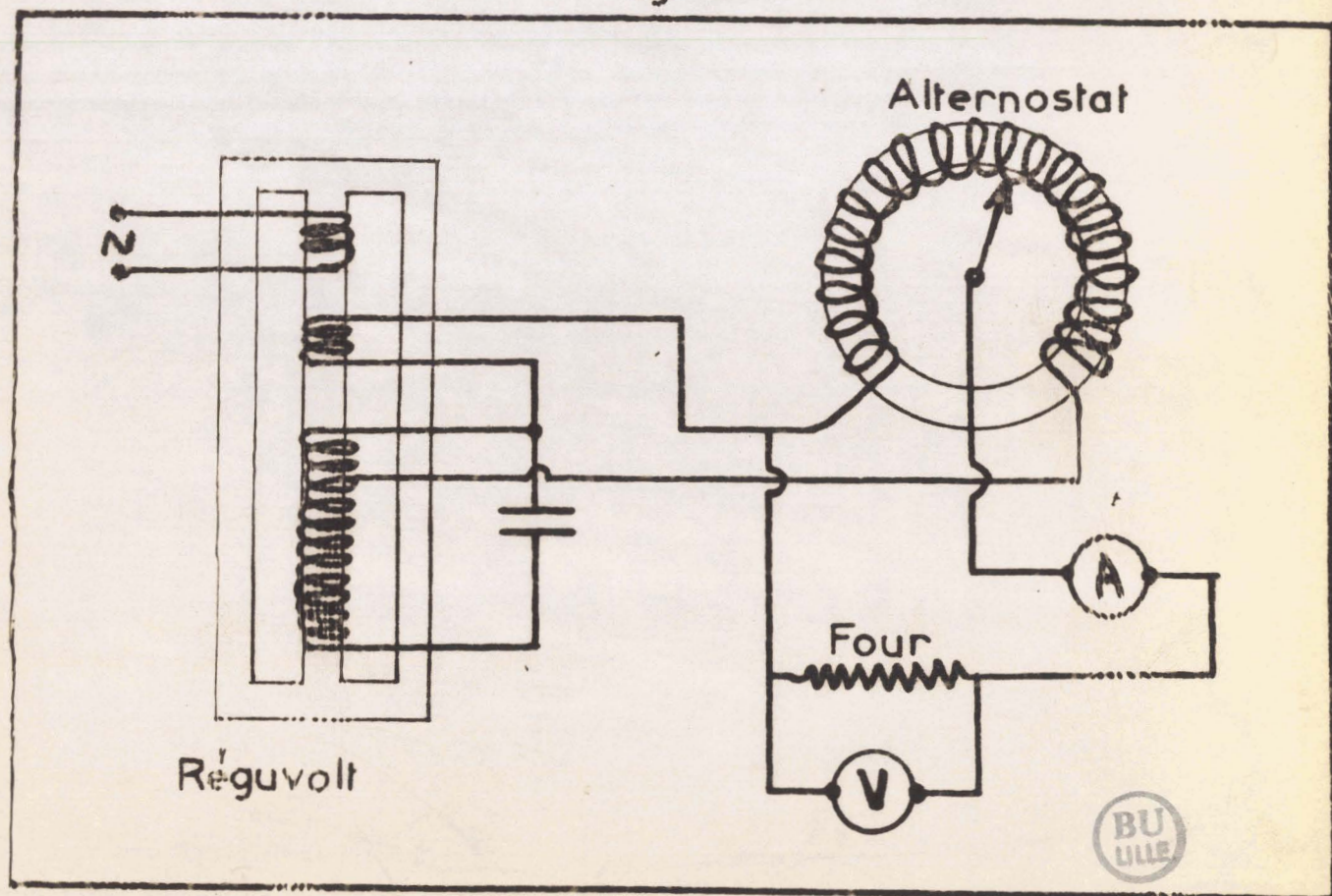


fig: 10

dans le circuit de la cellule qui est envoyée à un enregistreur.

-Une jauge Beaudouin. 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 réluctances des deux 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 Basse Fréquence. Les tensions secondaires proportionnelles aux pressions, recueillies aux bornes des secondaires des deux transformateurs sont redressées et mises en opposition par un élément démodulateur. Une fraction de la tension continue ainsi élaborée est envoyée vers un autre enregistreur.

Sur la figure.8 nous avons indiqué comment est effectué le raccordement de la jauge avec le reste de l'appareil. Le robinet B est à deux voies simultanées tandis que le robinet C est un coupe-circuit servant à mettre les deux côtés de la jauge en communication entre deux expériences.

-Un balai H.F. type Homoflux permet de faire une mesure relative du vide dans l'ensemble de l'appareil.

LES INSTRUMENTS D'ENREGISTREMENT.

Ce sont deux VARIAN modèle G.10. La totalité de l'échelle représente 10 mV et le temps de réponse est inférieur à 1 seconde. L'impédance d'entrée est de 50 K.ohms. Ces appareils possèdent deux vitesses de déroulement de papier : l'une de 1 cm/minute et l'autre de 20 cm/minute. Suivant les cas nous avons utilisé l'une ou l'autre de ces deux vitesses.

IV. PRODUITS UTILISES - MODE OPERATOIRE.

L'oxygène provient de l'Air Liquide et est purifié par piègeage dans le mélange acétone-carboglace (-80°C).

Le Néopentane est celui de la Phillips Pétroléum Compagny. C'est du Research Grade titrant 99,97 % de pureté. Les impuretés présentes peuvent être constituées de Butane Normal et d'Isobutane.

Le Méthane provient aussi de la Phillips Pétroléum Compagny et titre 99 % de pureté, c'est du Pure Grade. Il peut renfermer de

l'Ethane	0,12
du CO_2	0,20
de l'Azote	0,60
et du propane	0,03

I. PREPARATION DES MELANGES.

Pour préparer un mélange de concentration donnée nous introduisons d'abord l'oxygène, lentement, en piégeant à -80°C . Après avoir obtenu la pression désirée dans les réserves préalablement vidées nous fermons les robinets et refaisons le vide dans les canalisations pendant que le piège se réchauffe. Pour éviter les sorties de l'oxygène des réserves lorsque nous introduisons le second gaz nous n'ouvrons les robinets de celles-ci qu'à partir du moment où la pression

du gaz dans les canalisations est supérieure à celle de l'oxygène se trouvant dans les réserves. Le mélange étant réalisé dans les proportions voulues nous fermons les robinets des réserves et refaisons le vide dans les canalisations et les boules des robinets.

Les mesures manométriques sont faites à 0,5 mm près et cela est bien suffisant puisque le déplacement des limites avec les concentrations est peu important.

2. DETERMINATION DES LIMITES.

Elles 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 d'opération :

-si la limite varie peu avec la température nous opérons à température constante et à pression variable, nous nous déplaçons donc suivant une isotherme.

-si la limite varie peu avec la pression nous opérons alors suivant une isobare. Il nous faut alors stabiliser la température entre deux expériences, ou alors comme c'est bien souvent le cas puisque les périodes d'induction de toutes nos expériences furent très courtes (au plus 30 secondes) il suffit de prendre la température juste avant d'introduire les gaz dans le réacteur.

3. MESURE DES PERIODES D'INDUCTION.

Nous pouvons employer deux méthodes :

- soit le chronomètre en regardant l'apparition de la flamme dans le réacteur ou sur l'enregistrement.
- soit en mesurant sur le papier de l'enregistreur la distance séparant le moment de l'introduction du gaz dans le réacteur de la flamme qui se manifeste par un pic plus ou moins important ; il suffit alors de connaître la vitesse de déroulement du papier.

V. RESULTATS

(Néopentane 100 % - Méthane 0 %) 2 Oxygène 1 : (fig.11)

Le diagramme effectué présente tous les éléments classiques, à savoir :

- un domaine de réaction lente (R.L.)
- un autre de flamme froide (F.F.) avec une particularité cependant car il n'y en a qu'une seule. Ceci est dû au fait que cette F.F. correspond sur la limite de F.N.₂ à un mécanisme L₂ déjà tribulaire de la haute température.
- enfin une zone d'inflammation normale de deuxième stade (F.N.₂).

Nous avons sélectionné les enregistrements suivants :

- fig.21 B - où pour 352°C et 389 mm nous observons la décomposition de l'inflammation normale en deux stades bien distincts.
- fig.21 a - relative à l'isobare 390 mm qui montre pourquoi nous avons tracé deux limites pour l'inflammation normale de deuxième stade.
 - a) La limite supérieure correspond à une discontinuité dans l'intensité de la pulsation de pression de la F.N.₂ et se situe entre 330 et 326°C.
 - b) La limite inférieure concerne la disparition de la F.N.₂ et se situe entre 323 et 317°C.

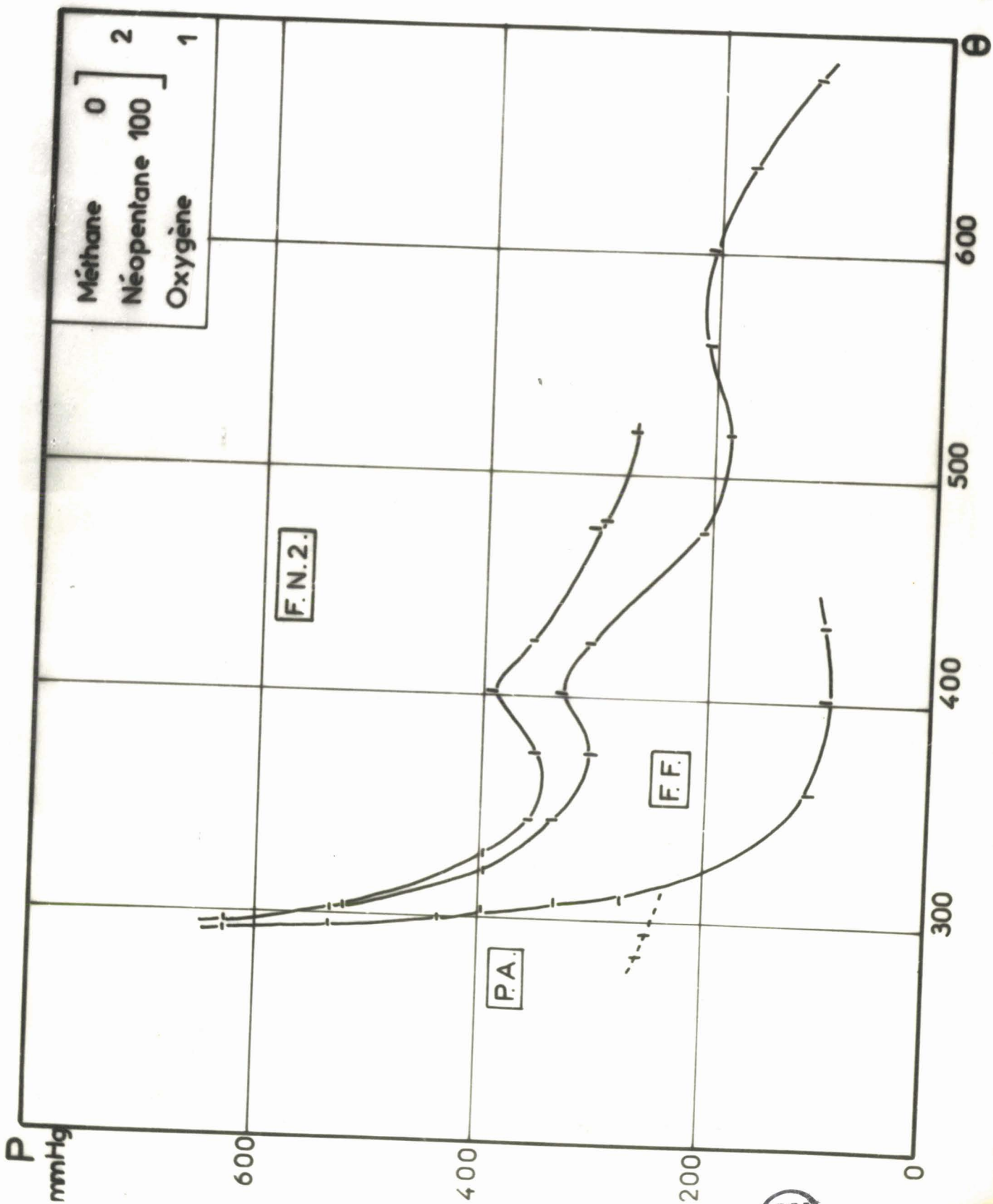


Fig 11

Notons qu'il y a une diminution régulière de l'intensité de la pulsation de pression entre ces deux limites.

Ce déroulement peut être dû à deux causes :

- a) Travail à concentration élevée en hydrocarbure (combustible/comburant = 2).
- b) Utilisation d'un grand réacteur (330cc). Pourtant il semble bien que ce soit la valeur élevée du rapport combustible/comburant qui prime. En Effet :

- avec un réacteur plus petit (30cc) le même déroulement a été parfois observé .
- avec un mélange plus riche en oxygène (combustible/comburant = 1/2) le dédoublement a disparu.

Nous remarquons aussi sur cet enregistrement que la limite de F.F. se situe entre 306 et 303°C. L'allure de la réaction lente est conforme à un phénomène auto-accélééré correspondant bien à une ramification en chaîne.

- fig. 24 1 concerne deux enregistrements de p.p. d'arrêt, l'un suivant une F.F., l'autre seul.

Comme pour la plupart des hydrocarbures la limite de basse température des F.F. est voisine de 300°C et celle de basse pression se situe vers 100 mm. Notons que le domaine de F.F. se prolonge dans une zone très étroite vers les hautes pressions.

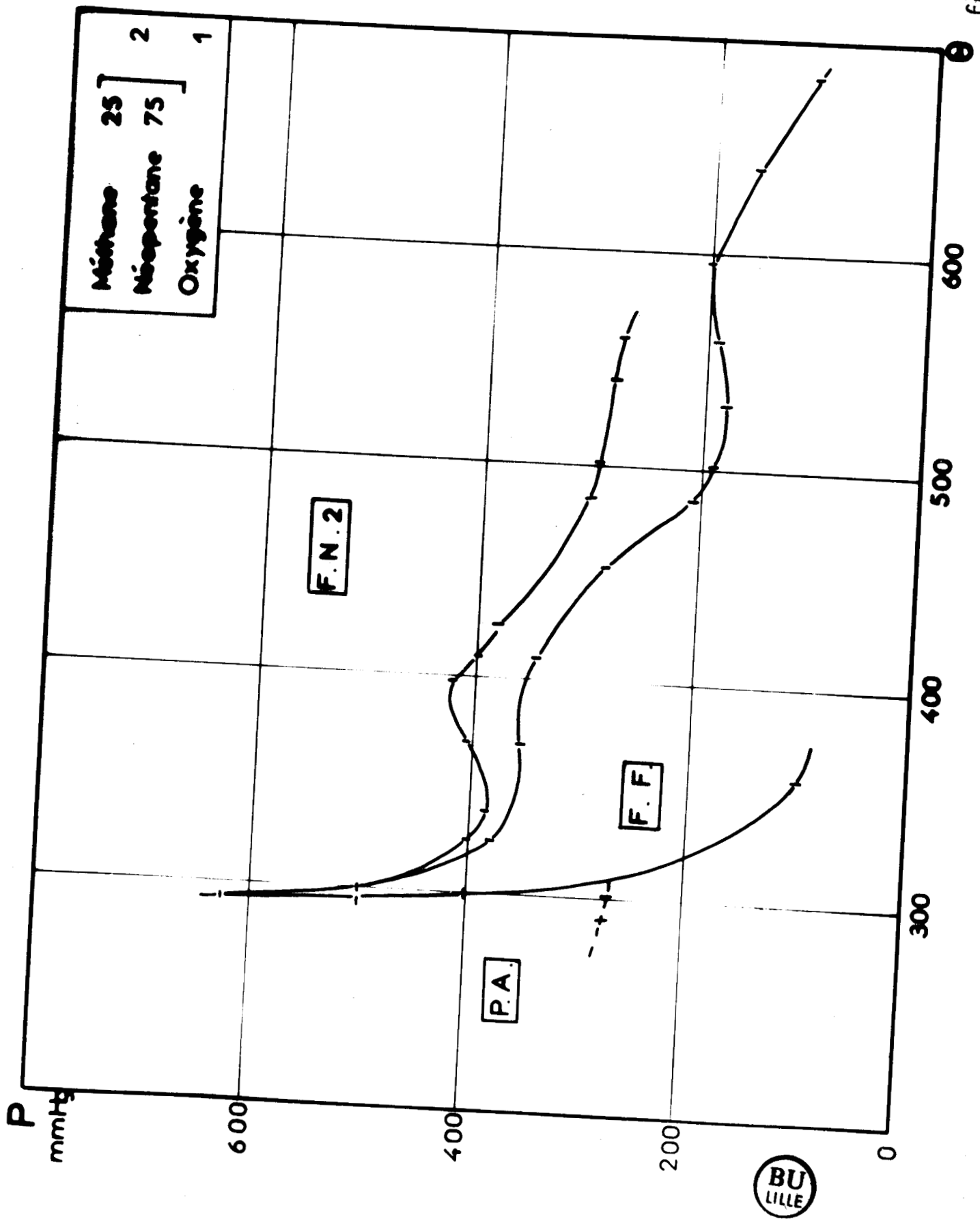


Fig 12

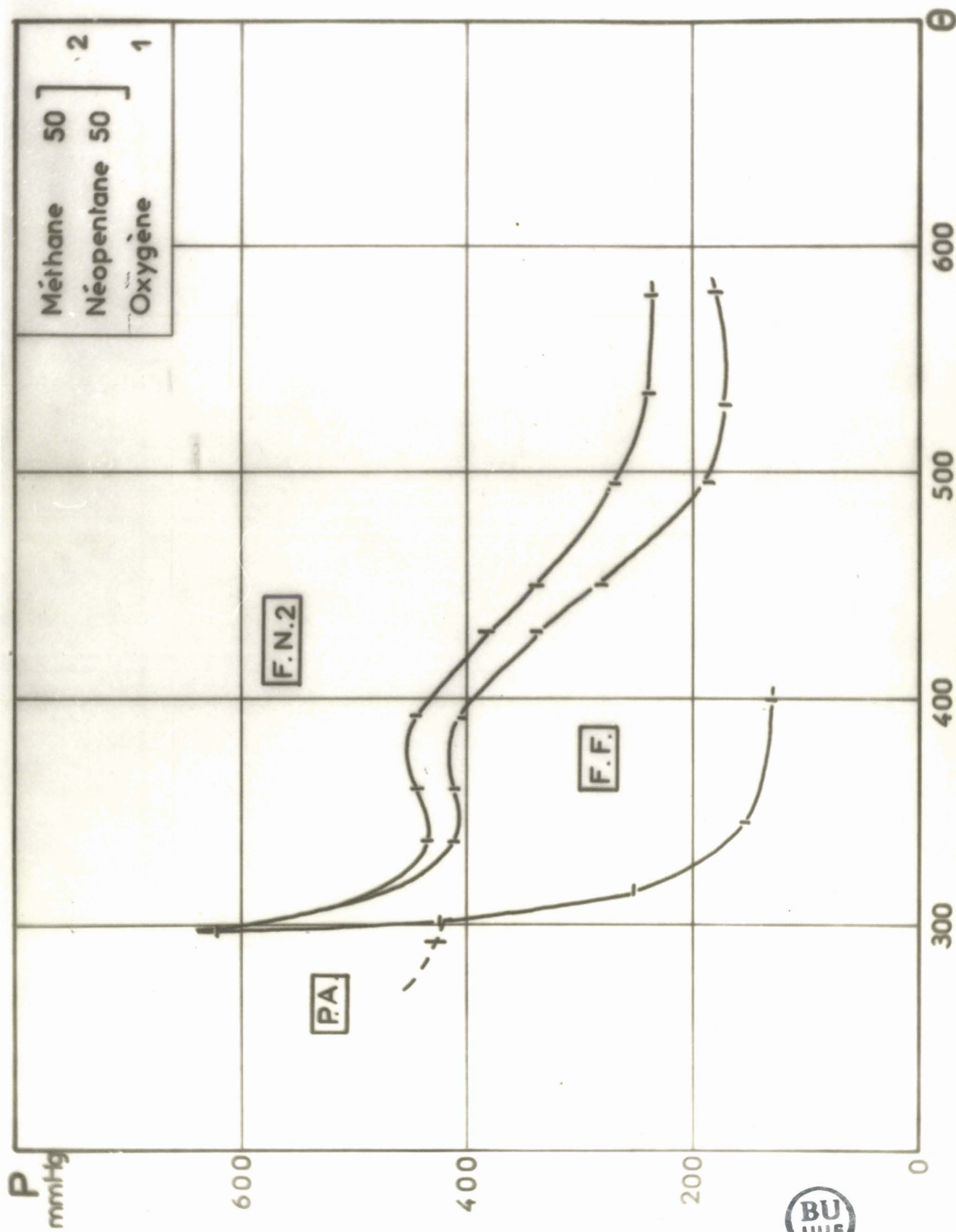


Fig 13

Au-delà de 450°C nous trouvons un second minimum sur lequel nous reviendrons ultérieurement. Lors de l'étude du néopentane par M. Lucquin il n'avait pu être observé car l'utilisation d'un réacteur en Pyrex limitait les essais à 500°C.

Dans la zone relative au maximum de la limite de F.N.₂, vers 400°C nous avons obtenu quelques irreproductibilités encore innexpliquées.

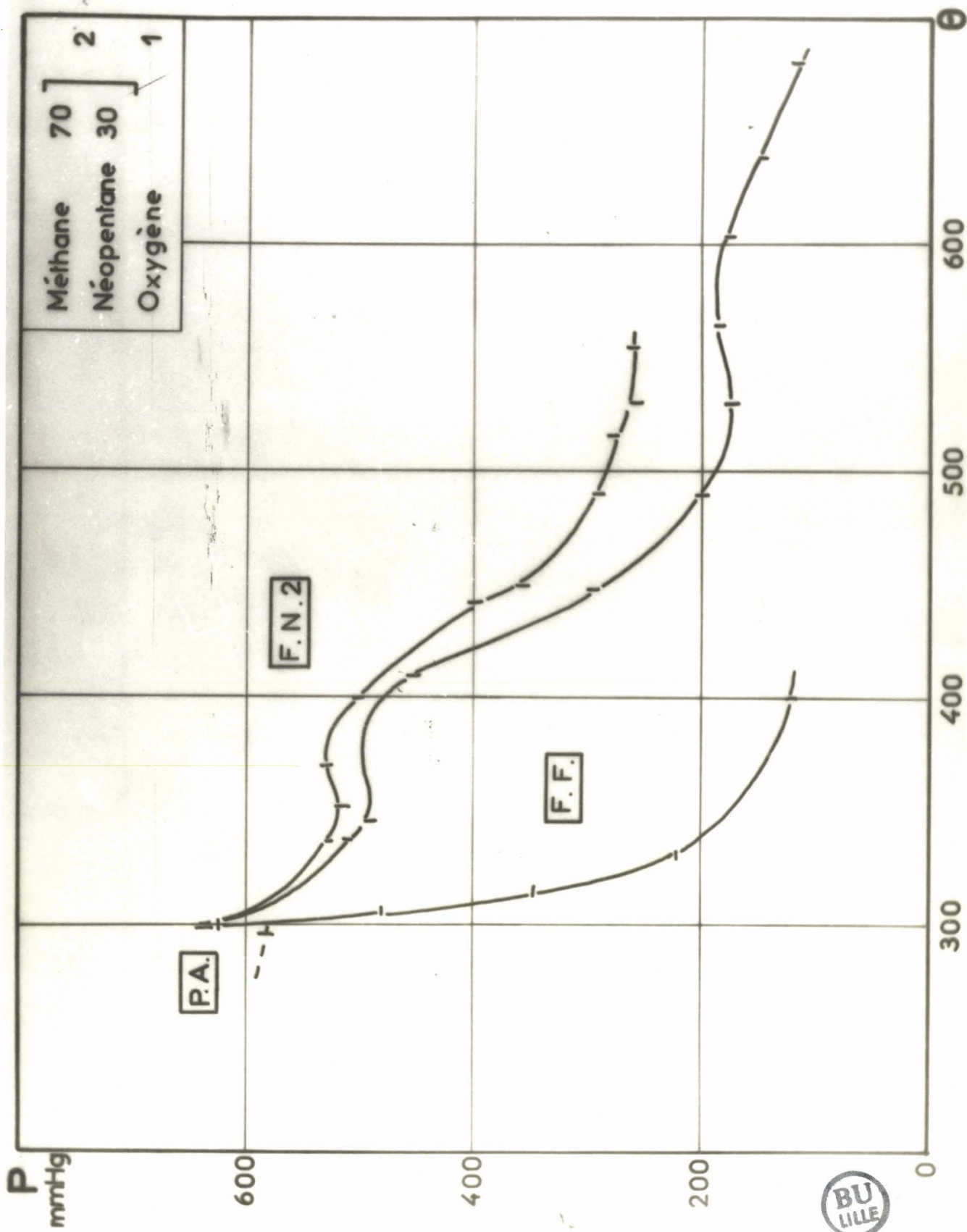
(Néopentane 75 % - Méthane 25 %) 2 oxygène 1 (fig.12)

Pour ce mélange le diagramme est sensiblement identique au précédent. Nous trouvons toujours le dédoublement de la limite de F.N.₂, une zone du pic d'arrêt bien marquée et, en ce qui concerne la F.F., nous réobservons la languette qui s'étend jusqu'à 620 mm. Un second minimum est toujours présent sur la limite de F.N.₂.

Nous avons choisi de présenter l'enregistrement de la fig.22 f relatif à l'isotherme 640°C. Nous y voyons que la limite de F.N.₂ à cette température a été difficile à tracer car l'inflammation de deuxième stade est très atténuée à la limite pour se confondre avec la réaction lente importante à cette température.

(Néopentane 50 % - Méthane 50 %) 2 Oxygène 1 (fig.13)

Le diagramme devient plus étiré vers les hautes pressions. La limite de F.F. du côté des basses pressions est restée stabilisée



aux alentours de 100 mm, il en fut pratiquement de même pour la suite de nos essais. Le relèvement de la limite de $F.N._2$ est d'environ 100 mm.

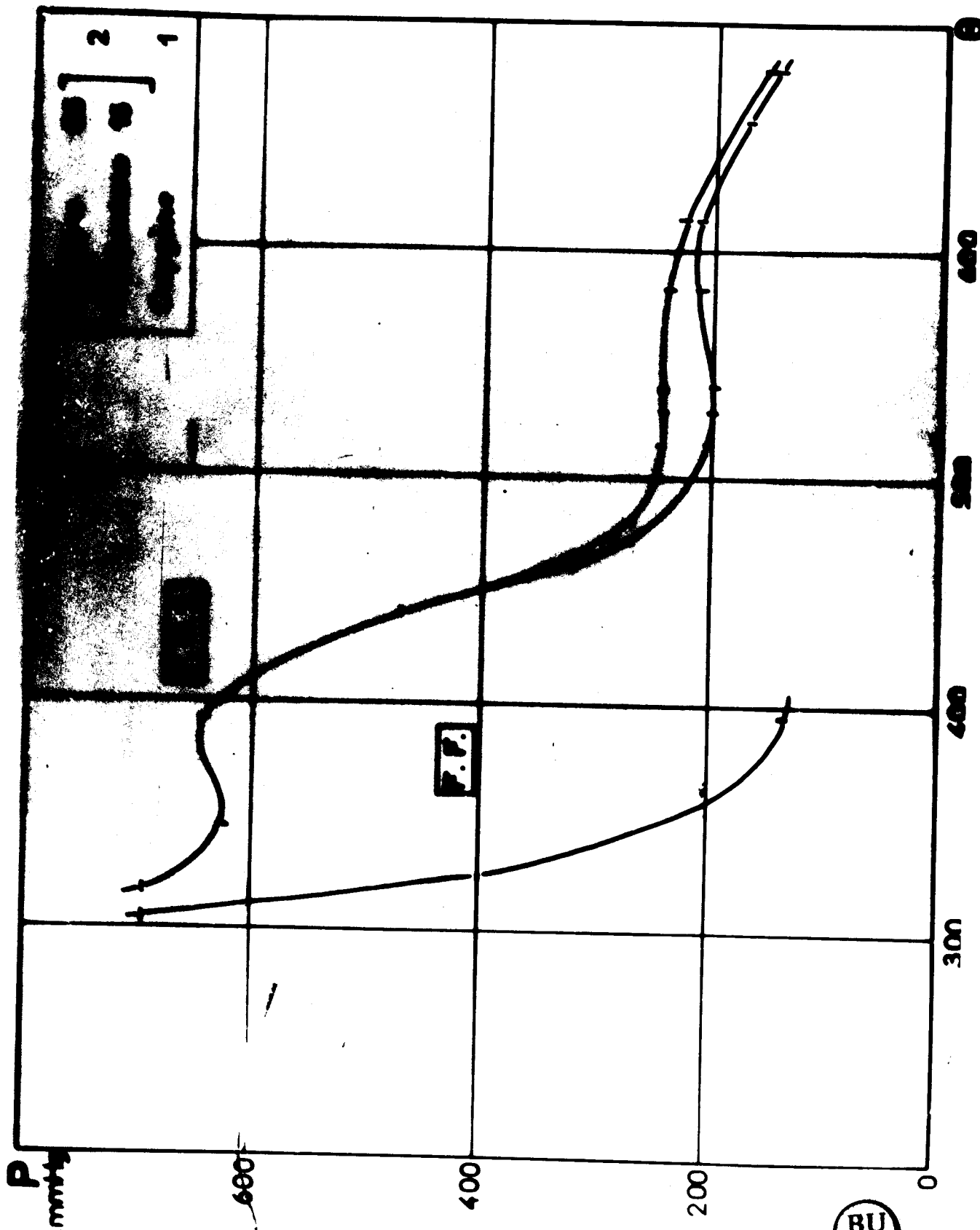
Ce diagramme possède encore une zone du P.A., peut être plus restreinte mais suffisamment nette pour être mise en évidence.

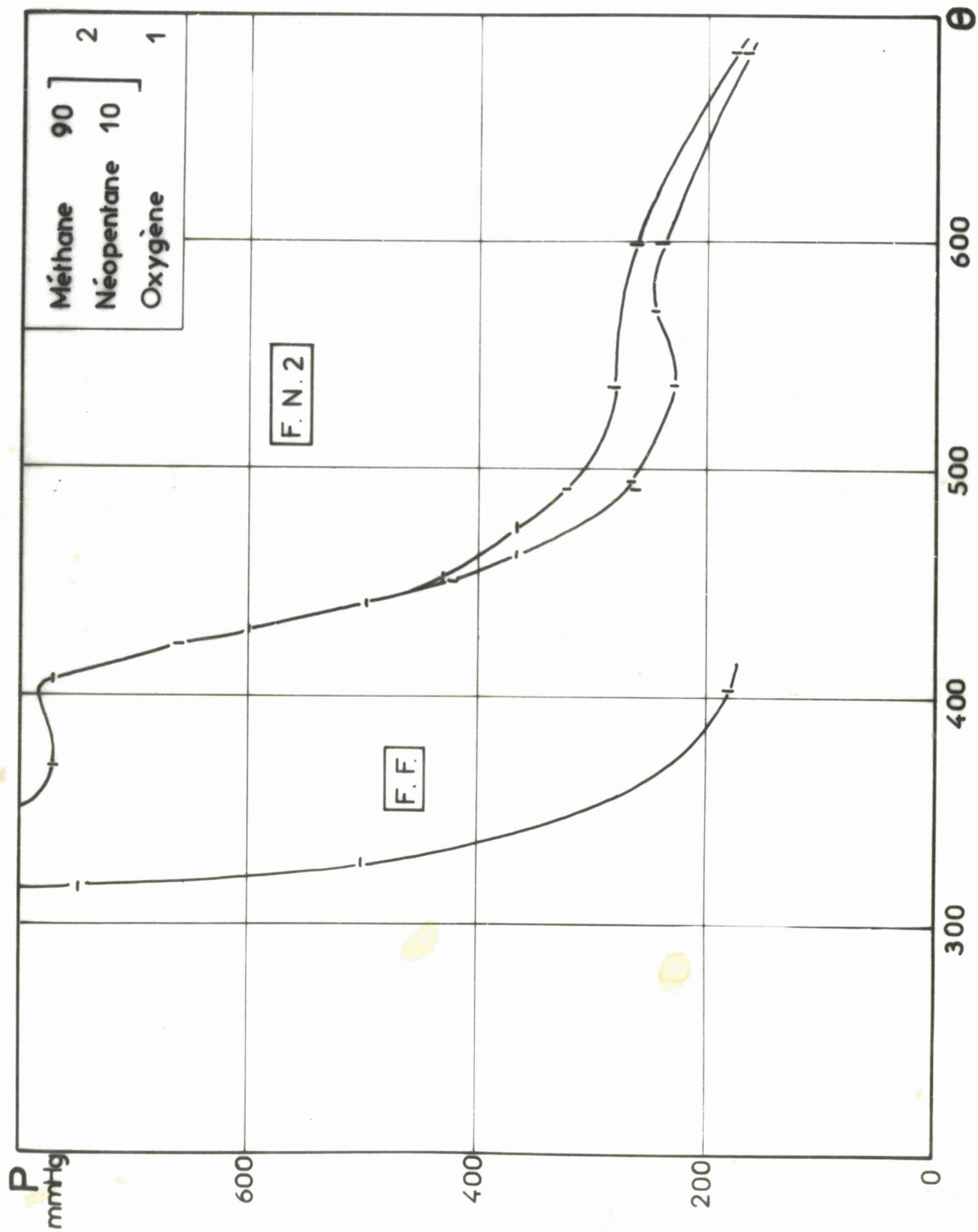
Sur la figure 24n nous voyons un enregistrement d'effet lumineux où nous distinguons très bien la flamme froide et la réaction lente qui la suit .

(Néopentane 30 % - méthane 70 %) 2 oxygène 1 (fig.14)

L'étirement du côté des hautes pressions se précise davantage avec ce mélange. Le premier minimum (L_2) se situe aux alentours de 500 mm. Le pic d'arrêt n'apparaît que vers 600 mm. De plus vers 400°C nous avons encore obtenu quelques irreproductibilités.

Sur la fig. 24m relative à l'isotherme 448°C, nous voyons comment il nous a été possible de tracer les deux limites correspondant à la $F.N._2$ par enregistrement de l'effet lumineux. Entre 364 et 355 mm nous remarquons la même discontinuité dans l'intensité lumineuse émise par la flamme que pour les enregistrements de la variation de pression. Nous observons encore sur cet enregistrement la décomposition de la flamme normale en deux stades : d'abord une flamme froide n'émettant que peu de lumière et ensuite une flamme normale beaucoup plus lumineuse et nettement séparée de la première. Cette séparation en deux stades s'observe





aussi sur l'enregistrement de la fig.21c et qui concerne la variation de pression. La limite de F.N.₂ par effet lumineux se situe d'après la fig.24m entre 325 et 315 mm. Pour les pressions de 315 et 308 mm nous n'avons que la flamme froide suivie par la réaction lente.

Sur l'isobare 480 mm de la fig.21c déjà citée nous obtenons une inflammation de deuxième stade pour 348°C puis une zone de F.F. jusqu'à 308°C et enfin la limite de F.F. entre 308 et 305°C puisque pour cette dernière température il n'y a plus que la réaction lente.

(Néopentane 15 % - Méthane 85 %) 2 oxygène 1 (fig.15)

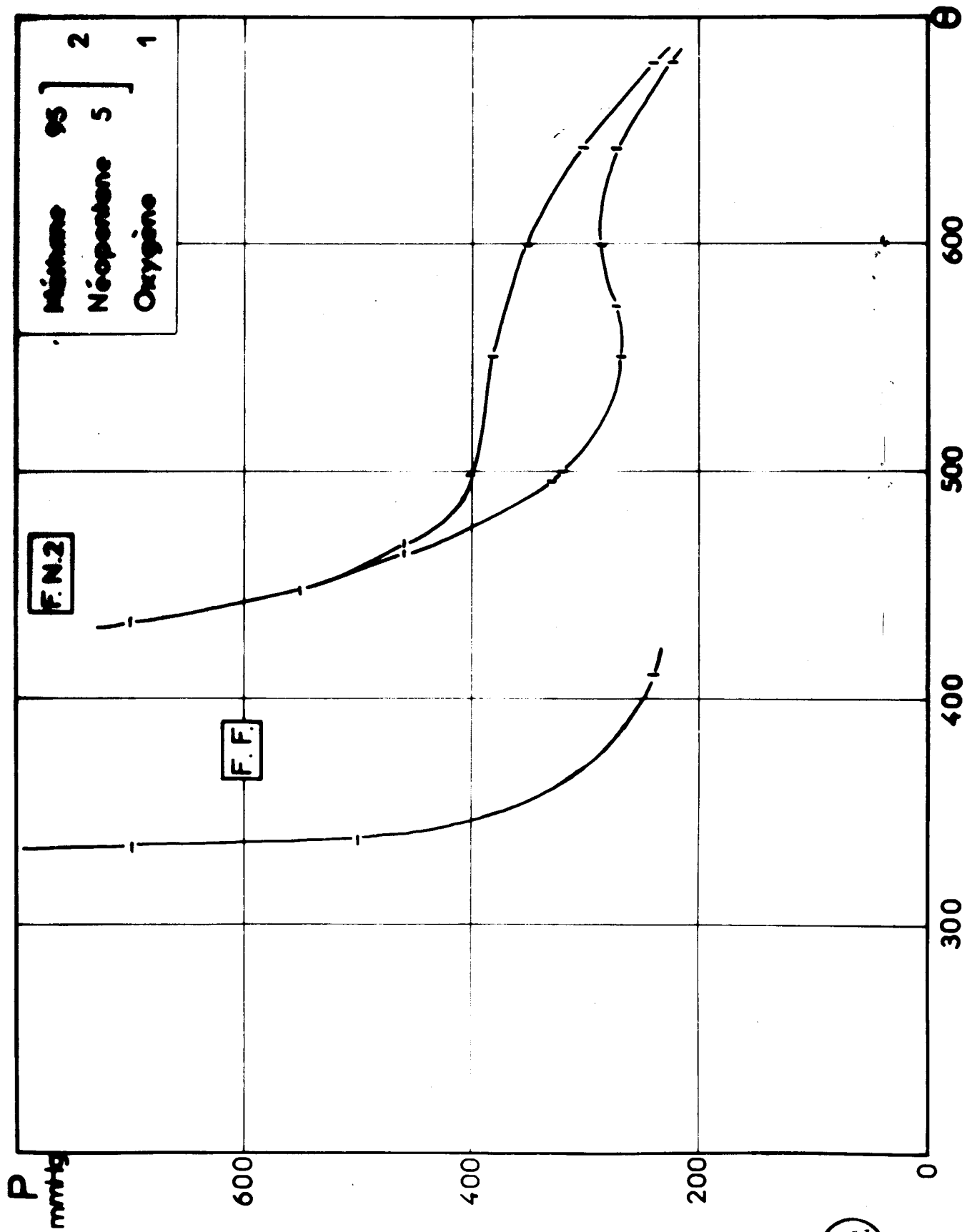
Nous n'avons plus observé de dédoublement de la limite de F.N.₂ pour ce mélange tout au moins en ce qui concerne les basses températures.

Le diagramme est encore plus étiré et le premier minimum (L₂) se situe vers 630 mm. Nous n'avons plus réussi à mettre en évidence le pic d'arrêt qui, s'il existe encore doit être rejeté vers de plus hautes pressions. De même le domaine de F.F. semble se prolonger bien au-delà de la pression atmosphérique.

Sur la fig. 22e choisie nous observons sur un enregistrement relatif à l'isobare 695 mm tout d'abord, entre 319 et 316°C la limite de F.N.₂ en notant au passage que les deux stades de l'inflammation sont bien séparés, puis entre 307 et 304°C la limite de F.F.

(Néopentane 10 % - Méthane 90 %) 2 oxygène 1 (fig.16)

Il fut nécessaire pour étudier ce mélange de travailler au-dessus de la pression atmosphérique. Cela fut possible par



BU
LILLE

l'utilisation de la pompe Töpler. En effet il fallait encadrer le premier minimum (L_2) situé vers 760 mm. Nous avons donc travaillé jusqu'à 800 mm, ce qui nous obligeait à avoir dans la réserve auxiliaire une pression de l'ordre de 840 mm pour compenser la détente.

Le domaine de F.F. est très allongé et nous n'avons pas observé ni de P.A., ni de dédoublement de la limite de F.N.₂.

Par contre du côté des hautes températures nous avons dû dédoubler cette limite, mais comme l'atteste la fig.22d le mécanisme semble différent car entre 287 et 273 mm il s'agit d'une véritable limite et non d'une discontinuité dans les intensités de pulsation de pression.

Sur cette même isotherme 538°C nous observons la limite de F.F. entre 230 et 225 mm.

(Néopentane 5 % - Méthane 95 %) 2 oxygène 1 (fig.17)

A partir de ce mélange nous n'avons pu tracer la limite de F.N.₂ en dessous de 440°C. Le minimum L_2 est vraisemblablement rejeté vers les hautes pressions. Notre appareil ne nous permettait pas de suivre cette limite au delà de 800 mm. Aux alentours du deuxième minimum, vers 550°C nous continuons à observer très nettement le dédoublement de la limite de flamme normale mais en fait il s'agit d'une véritable limite et nous n'emploierons plus le vocable dédoublement pour ce phénomène.

Sur la fig.23g nous avons, pour l'isotherme 600°C :

- la limite de F.N.₂ entre 354 et 345 mm
- la limite de F.F. entre 299 et 289 mm
- le domaine de R.L. au-dessous de 289 mm.

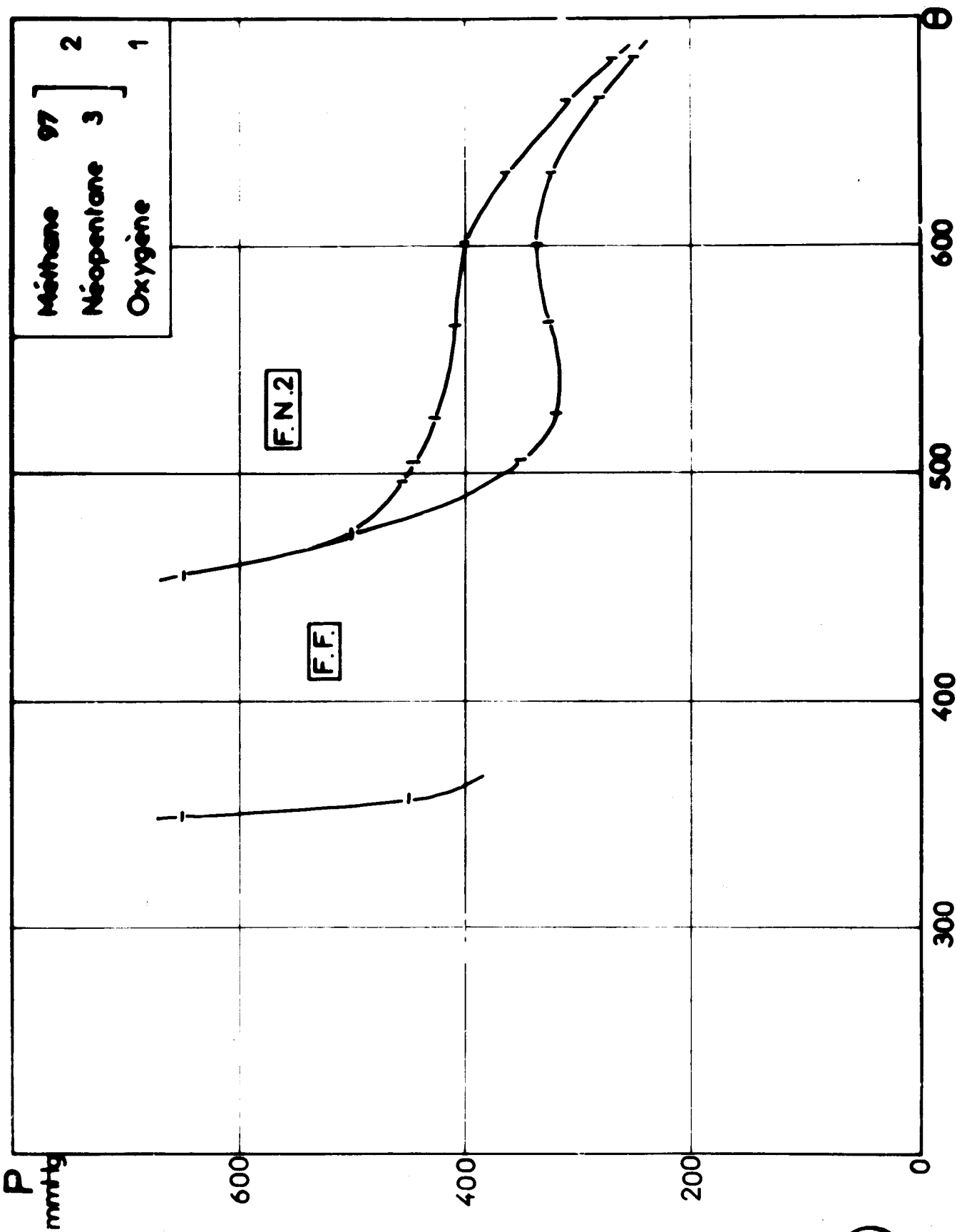
(Néopentane 3 % - Méthane 98 %) 2 Oxygène 1 (fig.18)

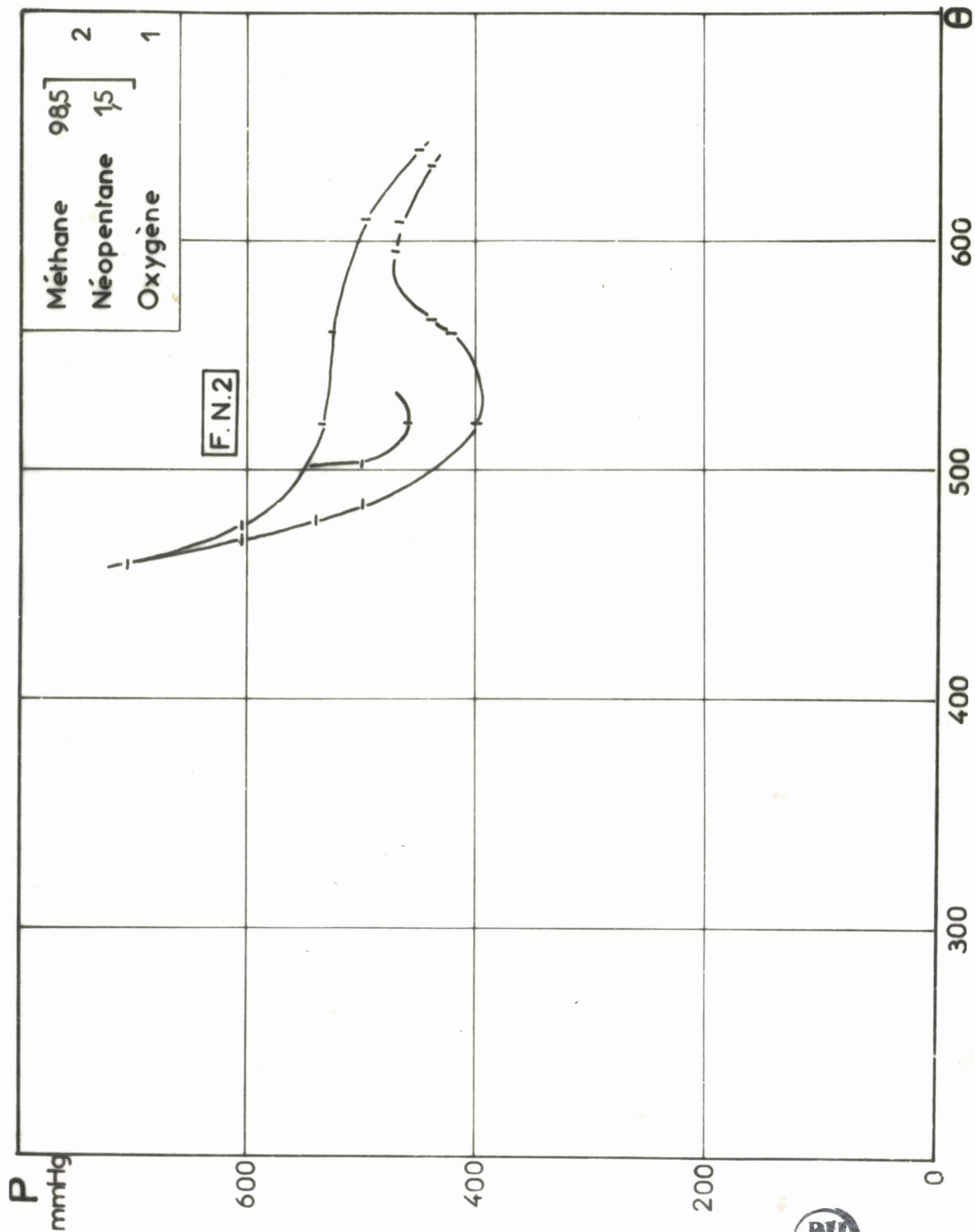
Ce diagramme diffère assez peu du précédent. La limite de F.F. du néopentane a été difficilement tracée, cela est normal puisque la concentration de cet hydrocarbure est faible. La limite entre le domaine de F.N.₂ et de "F.F." est de plus en plus nette comme l'atteste l'enregistrement de la fig.23h, relatif à l'isotherme 524°C

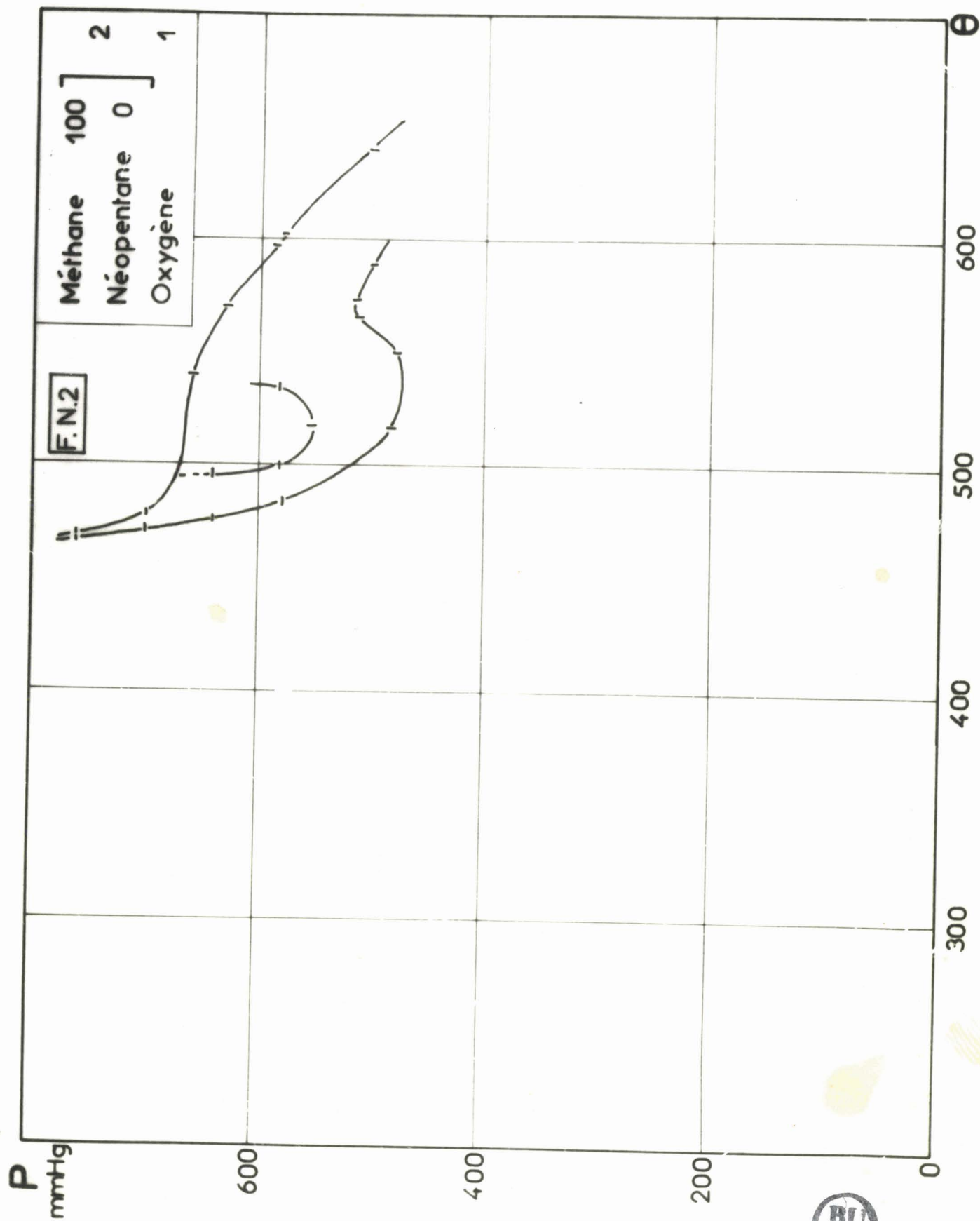
(Néopentane 1,5 % - Méthane 98,5 %) 2 Oxygène 1 (fig.19)

Comme prévu nous notons la disparition du domaine de F.F. du au néopentane, la concentration de cet hydrocarbure est devenue beaucoup trop faible. Il ne reste plus que le domaine que nous attribuons au méthane et qui débute à 460°C. Dans ce dernier domaine nous avons pu tracer une deuxième limite correspondant à une autre pulsation. Le phénomène n'est pas encore très important mais; néanmoins nous avons pu tracer cette deuxième limite qui est conforme aux résultats de Vanpée.

Sur les enregistrements de la fig.23i nous observons cette deuxième pulsation dans le domaine "F.F.", mais aussi dans le domaine de F.N.₂ ; cependant dans ce dernier domaine la deuxième pulsation est d'une faible importance relative.







(Néopentane 0 % - Méthane 100 %) 2 Oxygène 1 (fig.20)

Nous retrouvons bien le diagramme établi par Vanpée. De nombreux enregistrements ont été sélectionnés pour ce mélange :

- sur la fig.23j il s'agit d'un enregistrement de pression 700 mm, 488°C. Nous y remarquons que l'inflammation normale se fait en deux stades, ce que n'avait pas signalé Vanpée. A priori il s'agit du même phénomène rencontré pour les autres hydrocarbures à plus basse température.
- sur la fig.26r il faut remarquer le rôle important du formaldéhyde dans l'oxydation du méthane. Cette étude a été effectuée par Vanpée (3). Il avait donc montré que l'addition d'une petite quantité de formaldéhyde lors d'une réaction lente au voisinage de l'explosion froide induisait des pulsations de pression en tous points semblables à celles se produisant naturellement à une température ou une pression un peu plus élevées. Cette constatation indique donc un processus réactionnel différent de celui des autres hydrocarbures. De plus l'allure des enregistrements des fig.25o et p par exemple est totalement différente de celles des vraies F.F. Ici les pulsations de pression semblent être la conséquence d'un phénomène amorti. Il est donc

possible que le formaldéhyde, ou un dérivé du formaldéhyde donne lieu à une explosion lorsqu'il atteint une concentration critique. Cet effet s'amortit puisqu'après cette explosion la concentration des réactants a diminué.

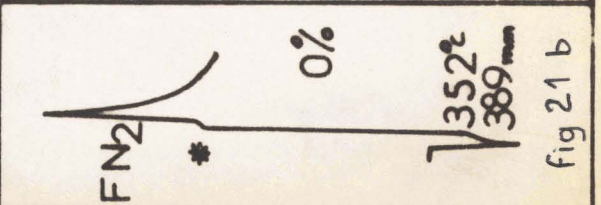
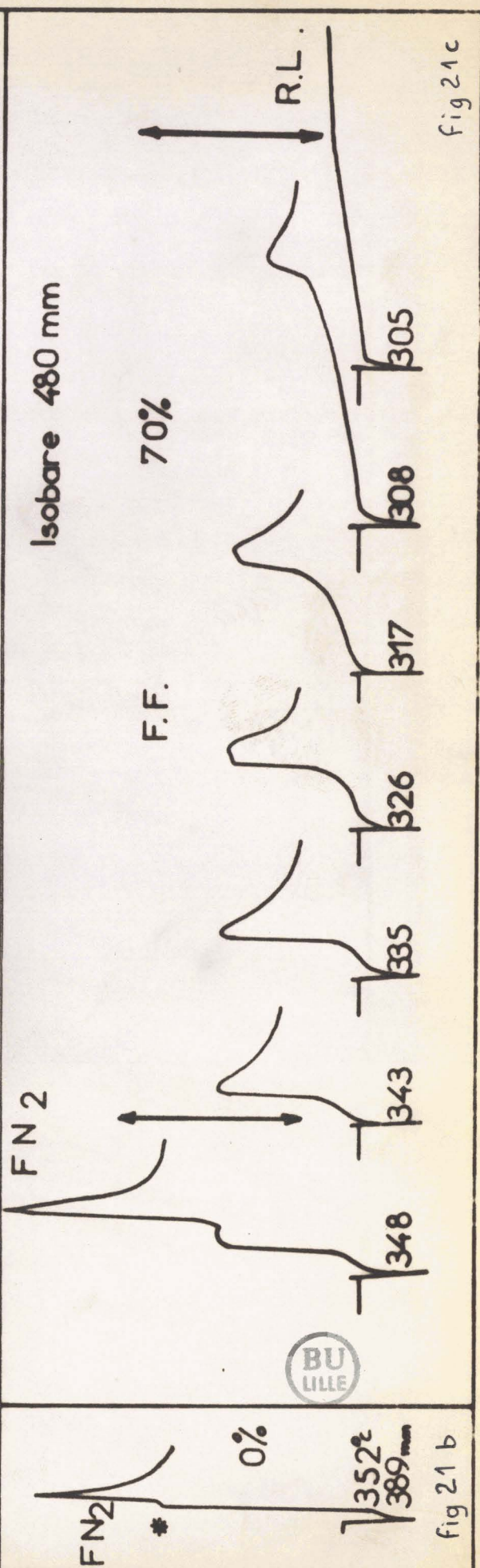
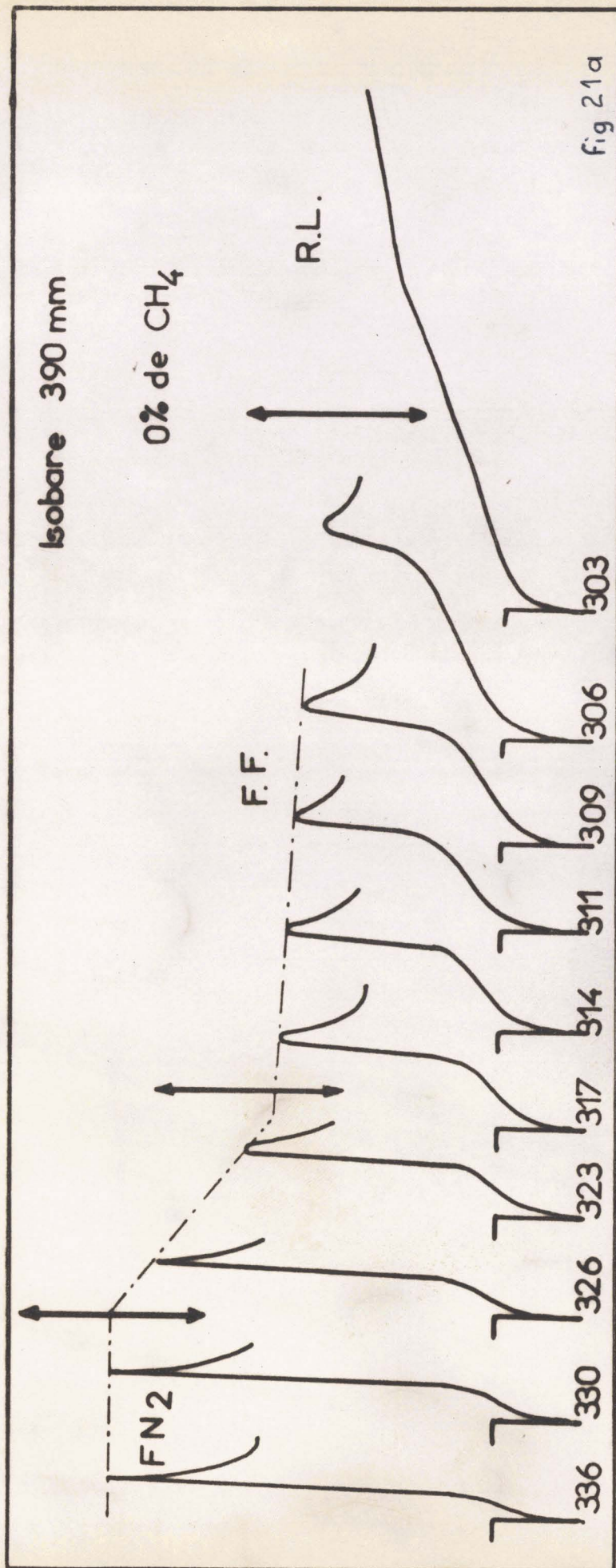
En présence d'un phénomène qui s'apparente aux flammes froides des autres hydrocarbures avec la périodicité mais qui en diffère de par l'allure qu'il prend, nous avons choisi d'appeler ces pulsations de pression relatives au méthane des pseudo flammes froides.

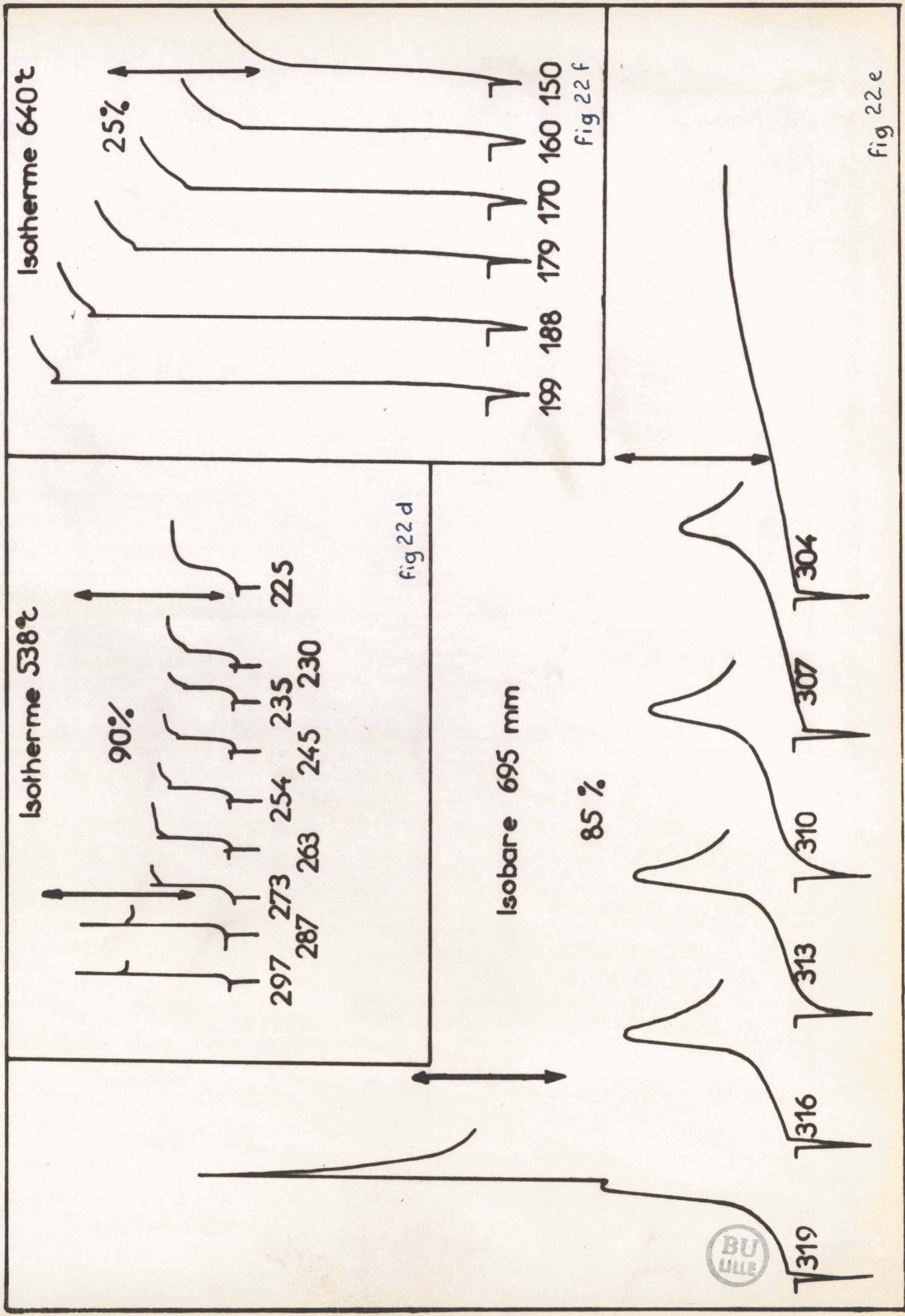
Sur les figures 25o et p (déjà citées) nous avons deux séries d'enregistrement, l'une pour l'isotherme 518° avec la limite de deuxième pseudo flamme froide entre 555 et 544 mm et l'autre pour l'isotherme 549°C, donc vers les hautes températures avec la limite de la deuxième pseudo flamme froide entre 592 et 553 mm et la limite de la première entre 496 et 986 mm.

Nous avons effectué des enregistrements similaires avec une vitesse de déroulement de papier beaucoup plus faible et cela nous donne la suite d'enregistrements de la figure 24k relative à l'isotherme 500°C, nous y observons la limite de F.N.₂ entre 675 et 666 mm avec la même particularité que précédemment, à savoir qu'une deuxième pulsation de pression subsiste dans le domaine de F.N.₂.

Avec la même vitesse de déroulement de papier nous observons sur la figure 26q une isobare complète nous montrant les limites de la deuxième (entre 493 et 490°C) et de la première pseudo flamme froide (entre 482 et 480°C).

Alors que les F.F. du côté des basses températures ont une intensité maximale à leur limite nous voyons ici sur tous





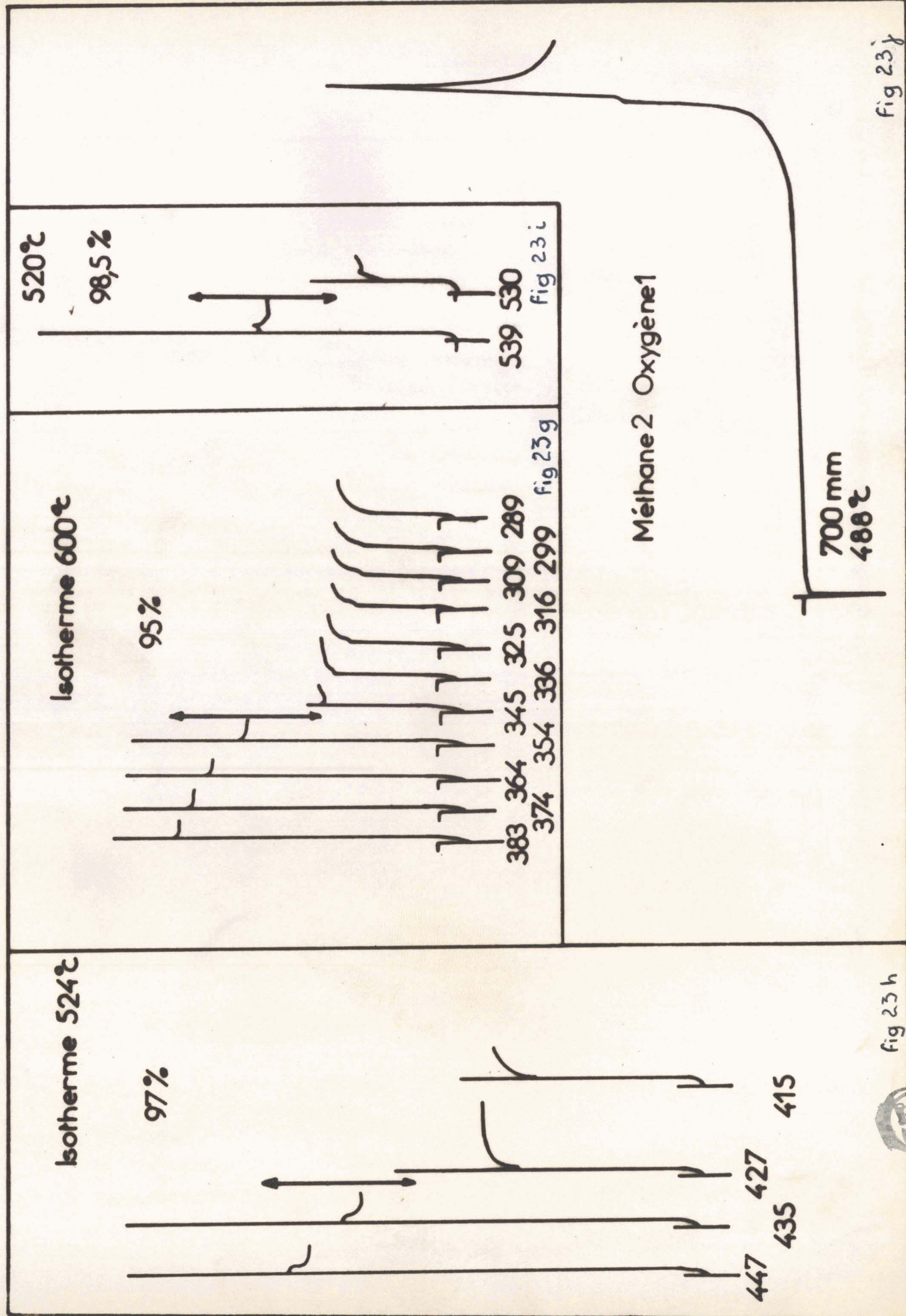
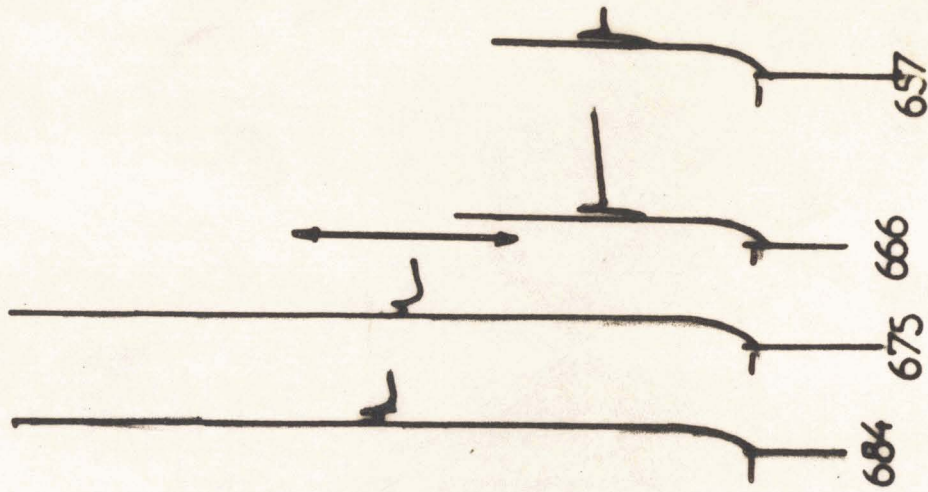


Fig 23 j

Fig 23 h

Isotherme 500°C



Méthane 2 Oxygène 1



Fig 24 k

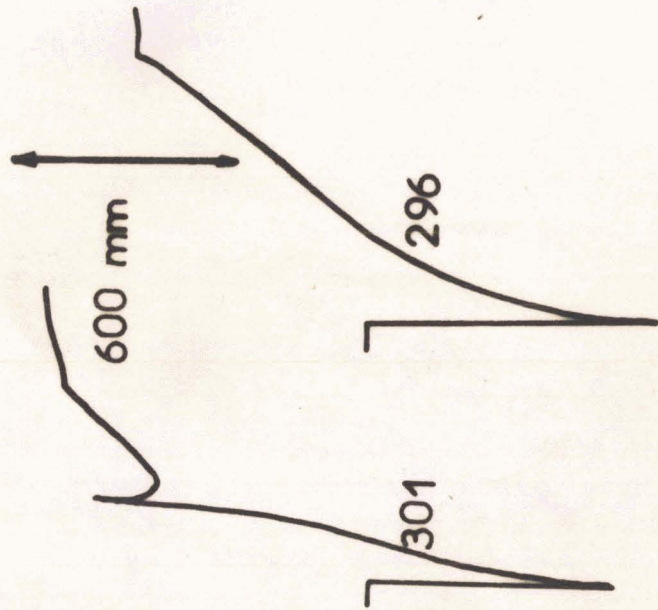


Fig 24 l

640°C 190 mm

50%

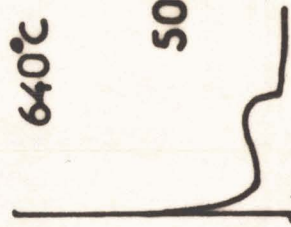


Fig 24 n

Isotherme 448°C

70%

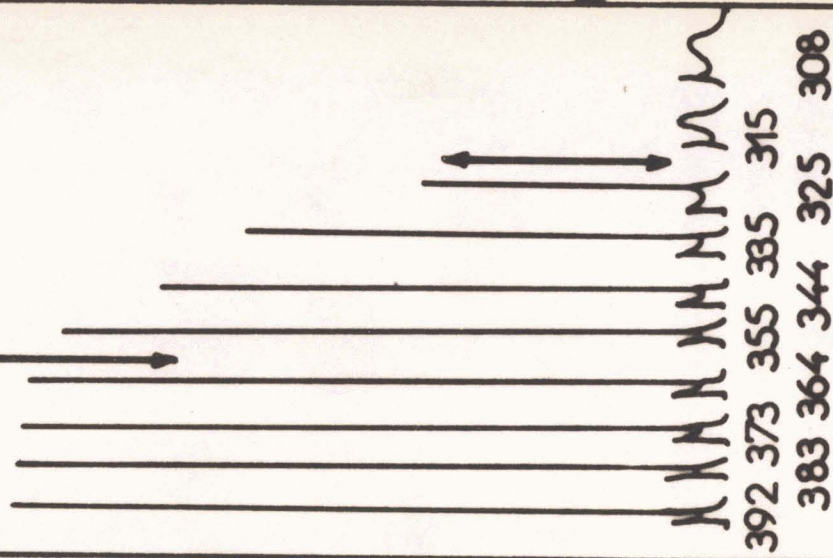


Fig 24 m

Méthane2 Oxygène1

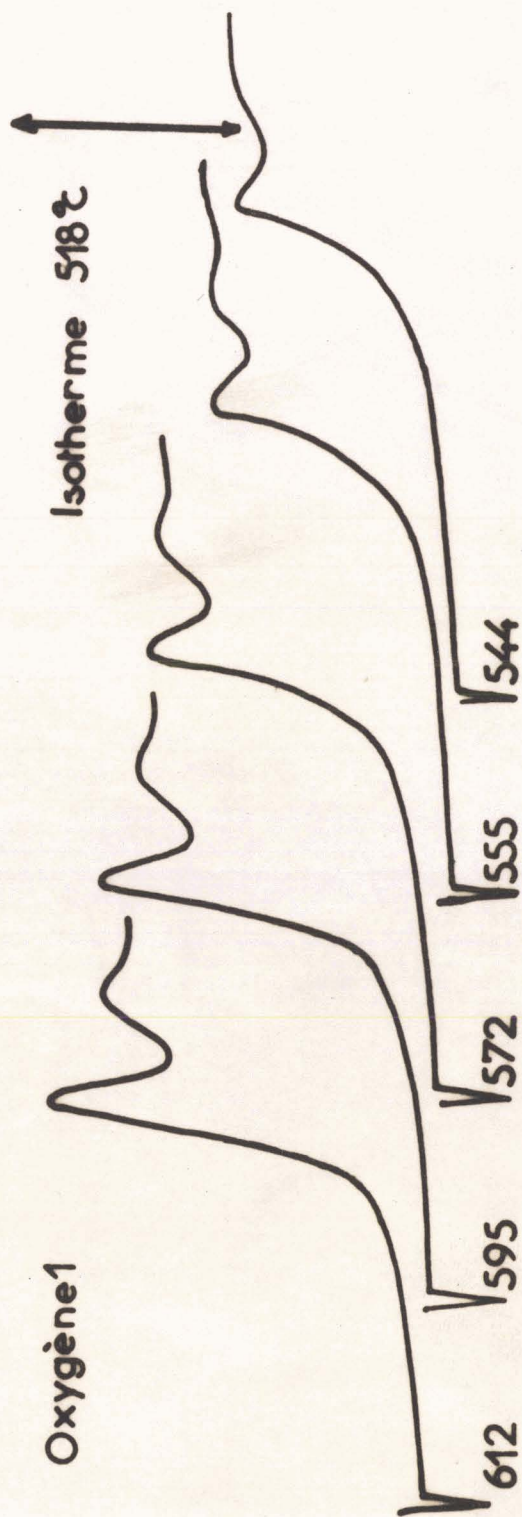


Fig. 25 o

Méthane2 Oxygène1

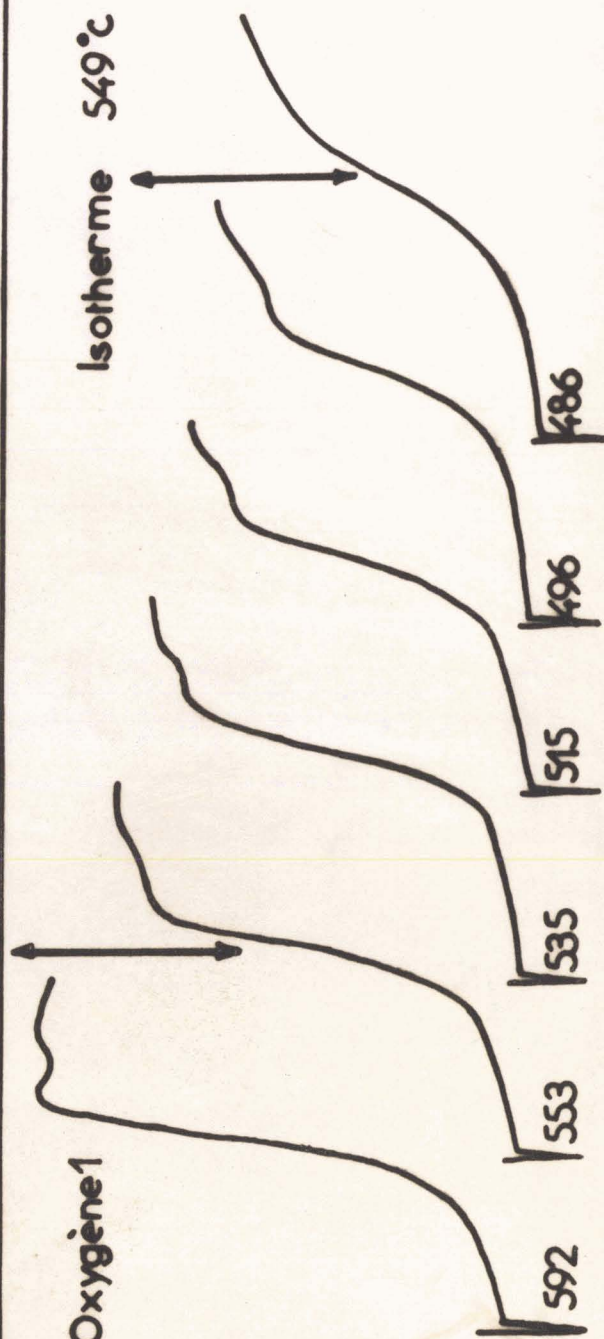


Fig. 25 p

Méthane 2 Oxygène 1 Isobare 600 mm

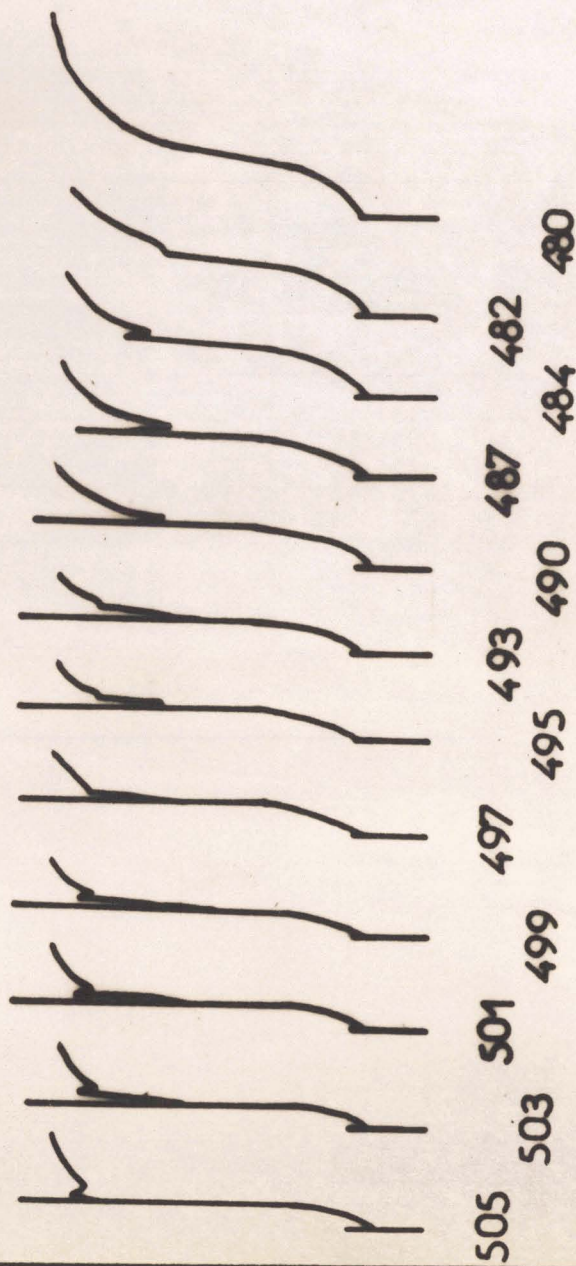


Fig 26 q

Influence de l'addition
du Formaldéhyde

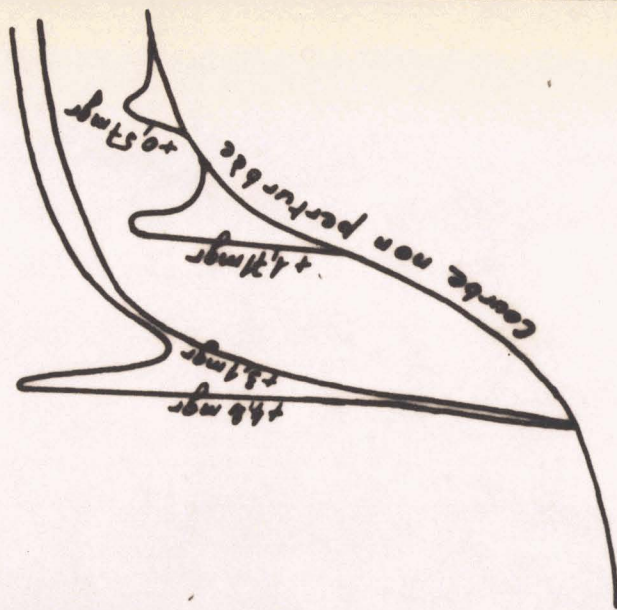


Fig 26 r

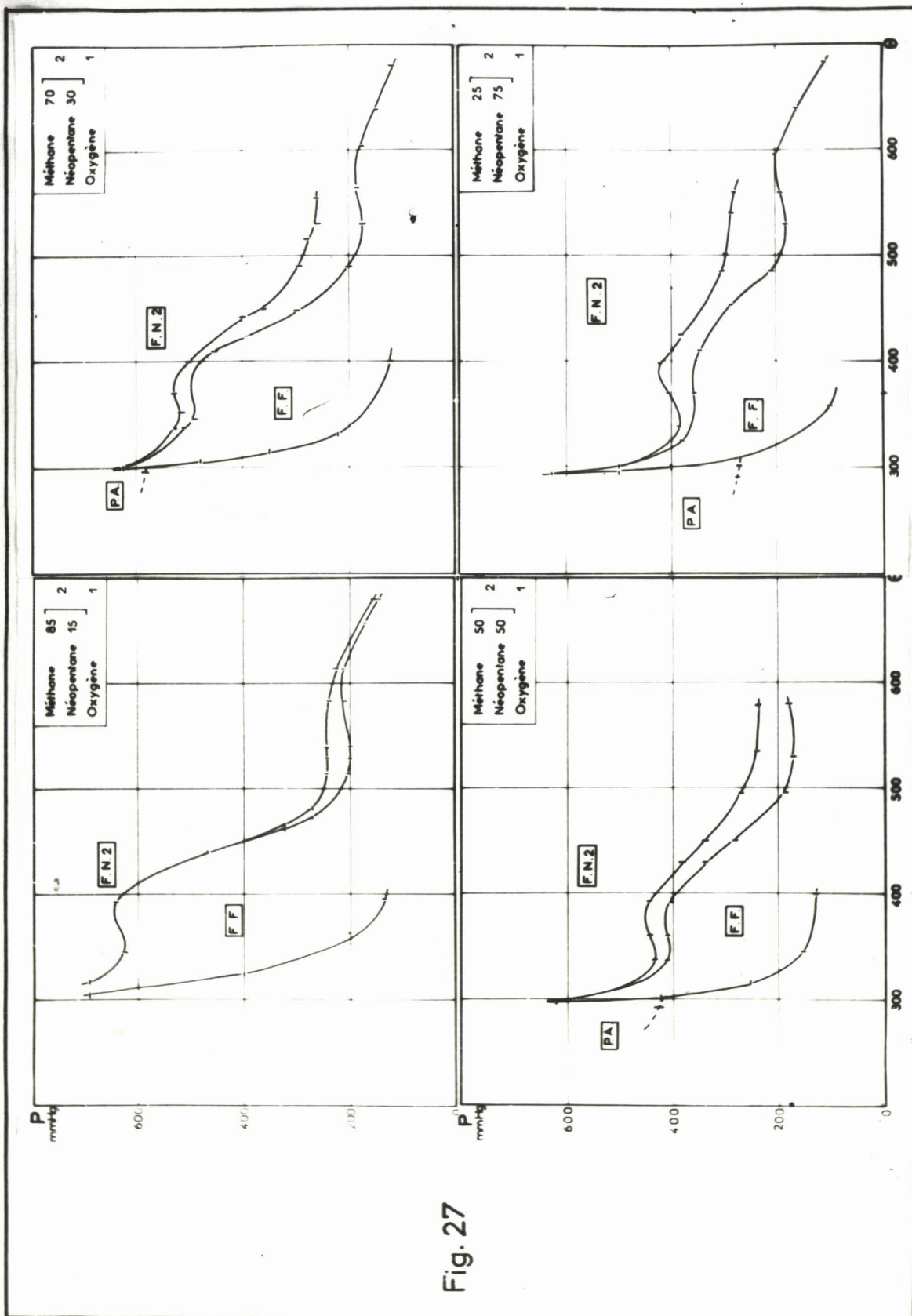
les enregistrements qu'il n'en est pas de même et nous avons une argumentation supplémentaire pour dire que ces flammes ne sont pas des flammes froides au sens généralement admis.

VI. ANALYSE DES RESULTATS

Deux conclusions s'imposent après cette étude :

1) Nous avons d'abord recherché ce qu'il advenait de la limite de F.N.₂ lorsque nous passions d'un mélange ne contenant que du néopentane à un mélange méthane oxygène. Nous observons un relèvement du minimum L₂ au fur et à mesure que la concentration en méthane augmente. Ce minimum passe de 400 mm à 600 mm pour les mélanges de la fig.27. Puis celui-ci disparaît au-dessus de la pression atmosphérique entre 90 et 95 % du méthane. La limite de F.F. ne s'observe plus à partir du mélange 97 % de méthane. Cette comparaison des différents mélanges montre qu'il n'y a aucune continuité entre les F.F. et ce que l'on observe pour le méthane. Il s'agit de phénomènes différents et le mécanisme n'est certainement pas un mécanisme L₂.

2) Si maintenant nous allons du méthane vers le néopentane en recherchant ce que deviennent les pseudo flammes froides du méthane nous observons sur la figu.28 la disparition de la périodicité (c'est à dire de la deuxième pseudo F.F.) entre 98,5 et 97 %.



L'importance du domaine de la première pseudo F.F. diminue régulièrement et nous observons une continuité entre le minimum de la limite de F.N.₂ et le deuxième lobe du mélange 90 %. Si nous réobservons la fig.27 nous ne pouvons comprendre ce qui se passe exactement entre 85 et 70 % de méthane par suite du dédoublement progressif et pas toujours très net des limites. Mais par contre nous observons une continuité entre le minimum du méthane et le deuxième minimum tel qu'il est observable dans les mélanges 85, 70, 50, 25 et 0 % de méthane, c'est à dire le néopentane pur (fig.11).

Nous pouvons alors conclure que le mécanisme de basse température du méthane est un mécanisme L₃ et nous pouvons dresser le tableau suivant :

Pentane	L ₁	L ₂	?
Néopentane		L ₂	L ₃
Méthane			L ₃

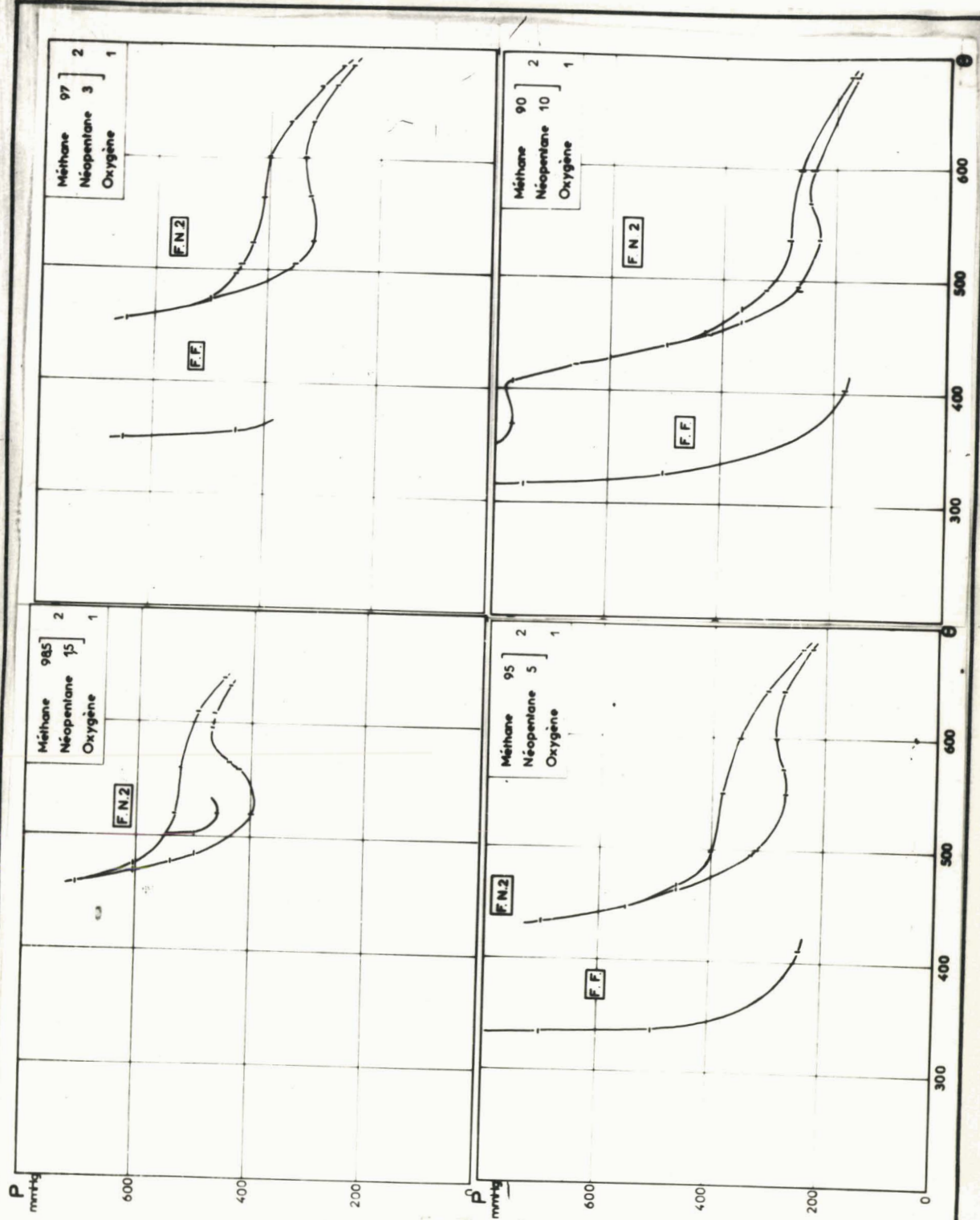


Fig. 28

VII. CONCLUSION

Cette étude de la morphologie des réactions d'oxydation et de combustion du néopentane et du méthane, liée à une précédente étude de M. Lucquin sur le pentane et le néopentane nous a permis, sans avoir recours à une méthode analytique de préciser le mécanisme réactionnel du méthane. Ce mécanisme L_3 fortement influencé par le formaldéhyde s'insère dans la série des mécanismes de basse température avec un mécanisme L_1 très lié à la peroxydation et un autre L_2 déjà influencé par la haute température. Ces mécanismes L_2 et L_3 sont intermédiaires entre ceux de la haute et de la basse température.

Les mesures analytiques qui vont suivre nous permettront de vérifier le rôle certainement important du formaldéhyde dans ce mécanisme L_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LUCQUIN M. Thèse. Paris. 1956. Rev. Inst. Franç. Pétr.
Vol. XII, N°10 et 11, Nov. 1957.
 - (2) WALSH A. D. 9° Symp. Comb. 1046. 1962.
 - (3) LUCQUIN M. Jour. Chim. Phys. 827. 1958.
 - (4) VANPEE M. Thèse. Louvain. 1956.
 - (5) SEMENOV N. N. Chim. et Ind. 79. 3. 10. 1958.
 - (6) ENIKOLOPIAN N. S. Jour. Chim. Phys. U. R. S. S. 30. 769. 783. 1956.
 - (7) VANPEE M. Compte Rendu Ac. 243. 804. 1956.
 - (8) LOREK G. Dipl. Etud. Sup. Lille. 1961.
 - (9) KNOX J. H. et NORRISH. Trans. Far. Soc. 50. 928. 1954.
 - (10) LUCQUIN M. Bull. Soc. Chim. 1003. 1958.
 - (11) MALLARD E. et LE CHATELIER. Annales des Mines. 4. 274. 1883.
-

Deuxième Sujet

SPECTRE D'ABSORPTION ATOMIQUE