

# LES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DE L'AMMONIAQUE DANS LES MÉLANGES GAZEUX CIRCULANTS, III

Par

S. MÉSZÁROS

Université Polytechnique de Budapest

Institute de Technologie Chimique

(Reçu le 8 Novembre 1966)

Présenté par le prof. Dr. L. VAJTA

## 7. Expérimentations avec de différents catalyseurs en platine, dosant de l'oxygène au mélange ammoniacque/oxygène ou sans dosage d'oxygène

### (a) *Expérimentations avec le treillis recristallisé (Type 4)*

Comme déjà décrit, l'étendue de la zone d'explosion dépend du catalyseur, respectivement de son traitement préalable. Cela peut être vérifié d'une manière très apparente par des essais d'explosion faits avec des treillis recristallisés. Se servant de ce treillis, il n'était pas possible d'observer d'explosions ni avec, ni sans emploi de gaz préchauffé. L'inactivité de ce catalyseur — comme il apparaît de la Figure 25 — n'est tout de même pas d'un fait de principe. (Dans le mélange de combustion, après avoir dosé 5% d'oxygène, des explosions ont eu lieu.) La zone d'explosion est démontrée dans la Fig. 25 (voir le texte de la figure). L'étendue de la zone d'explosion n'atteint pas la largeur de la zone d'explosion avec catalyseur formé (pour la meilleure comparaison le diagramme a été aussi tracé), tout de même la différence maximum entre les limites d'explosion supérieure et inférieure ( $43\% - 28\% = 15\%$ ) est plus grande que les mêmes différences dans une zone d'explosion de catalyseur formé ( $33\% - 22\% = 11\%$ , voir Fig. 22), si l'on ne fait usage que de mélanges ammoniacque/air. La limite supérieure de la zone d'explosion par une vitesse de courant de  $12 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  est la même comme dans le cas d'usage d'un treillis formé avec des mélanges de gaz ammoniacque/oxygène (Figure 22).

### (b) *Expérimentations avec un catalyseur de Type $N_{(5)}$ intoxiqué avec de l'oxyde ferroso-ferrique (oxyde noir de fer, $Fe_2O_3$ )*

Cette examination a été accomplie de la même manière qu'avec le treillis recristallisé. Sans avoir dosé de l'oxygène pas d'explosions n'ont eu lieu. Après l'addition de 5 pour cent d'oxygène nous avons reçu la zone d'explosion représentée dans Fig. 25. Ici la largeur maximum de la zone d'explosion

(40% - 29% = 11%) est la même que celle reçue par combustion d'ammoniac avec de l'air, catalysée par un treillis formé (Fig. 22). La zone d'explosion prend fin au-dessus d'une vitesse de combustion de  $14 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ .

Les dimensions des zones d'explosion de catalyseurs recristallisés ainsi que de ceux intoxiqués avec de l'oxyde noir de fer, comme cela se reconnaît des expériences ci-dessus, correspond environ aux zones d'explosion de catalyseurs formés, si l'on fait usage de mélanges à combustion sans dosage d'oxygène.

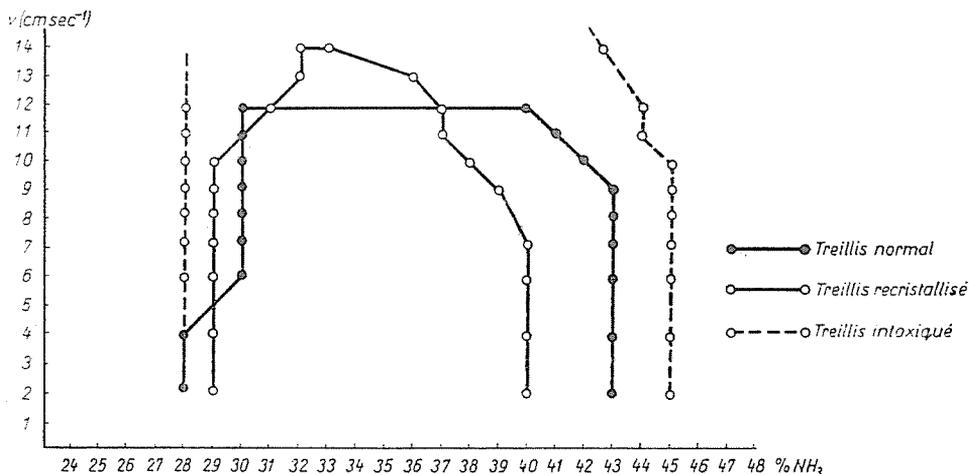


Figure 25. Limites d'explosion de mélanges  $\text{NH}_3$ -air- $\text{O}_2$  avec de différents treillis catalyseurs

### (c) Expériences avec des treillis inutilisés (Type $N_{(1)}$ )

La détermination des limites d'explosion était faite avec ce genre de treillis catalyseur sans dosage d'oxygène. On observait avant tout la très grande irrégularité de la séquence d'explosions. Une effective détermination de la zone d'explosion ne se pouvait accomplir qu'après une expérimentation de deux jours. Des arrêts plus ou moins longs entre les explosions séparées ont rendu même l'expérimentation difficile. Au fond la zone d'explosion correspond à celle des treillis formés. Le cause de ces retards dans la survenance des explosions est peut-être la rugosité trop faible de la surface du treillis, ce qui peut être bien reconnue sous le microscope (Fig. 36); en tout cas, nous avons ramené ce phénomène à la formation tardive de la surface du treillis.

Si l'on fait la comparaison l'activité d'un treillis nouveau, en ce qui concerne le brûlage en bioxyde d'azote ou bien en azote, à celle d'un treillis formé, on trouvera que comme dans le cas de combustion en bioxyde d'azote, le catalyseur exige une période d'activation pour mener à bonne fin le brûlage amenant les explosions dont le produit final est l'azote.

## 8. Détermination des limites d'explosion de mélanges gazeux ammoniacque/air en présence de la vapeur d'eau

### (a) Description de l'appareil

Pour mélanger la vapeur d'eau au mélange gazeux nous nous sommes servis de l'appareil présenté par la Fig. 26; c'est une bouteille en verre remplie à trois quarts de son volume d'eau et pourvue d'un bouchon caoutchouc à trois voies. Un tube en verre de grand diamètre passe par la première forure,

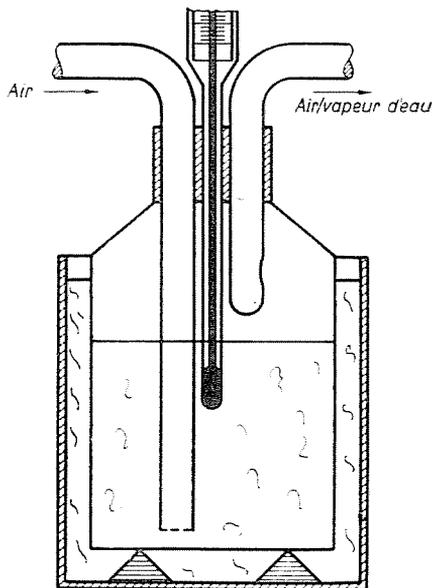


Figure 26. Pot mélangeur pour la saturation de l'air avec des vapeurs d'eau

allant presque jusqu'au fond de la bouteille. Dans ce tube, de la fritte de verre type 1 G O a été fondue, pour la répartition du courant d'air passant par le tube dans la bouteille. De cette manière nous sommes arrivés à éviter les pulsations temporisées par la formation de grandes bulles d'air. La seconde forure contenait un thermomètre se plongeant dans l'eau. Le tuyau d'échappement posé dans la troisième forure a servi pour faire sortir l'air enrichi en vapeur d'eau, venant de la bouteille. Le bout de ce tuyau se trouvant dans la bouteille a été scellé, un trou latéral permettait à l'air d'entrer dans le tuyau d'échappement et de sortir de la bouteille sans arrachement de gouttes d'eau. La bouteille était placée dans un bain-marie. La connection entre la bouteille et le pot mélangeur était isolée par une tresse d'amiante.

Le mélange de l'ammoniacque et de l'air s'accomplissait dans un tube U en acier (Figure 27). Ce tube a été placé dans un bain-marie. Les tubulures

d'introduction concentriques pour l'air et l'ammoniaque arrivaient d'un côté. Dans le tube extérieur circulait l'air, dans l'intérieur l'ammoniaque. Le bout du tube extérieur est de forme un peu conique, pour que l'air se presse dans l'ammoniaque, en vue d'atteindre ainsi à un mélange partiel des gaz ici déjà. L'ammoniaque avant l'entrée dans le pot mélangeur doit passer par un tube à coudes multiples; ce tube est placé dans le bain-marie aussi. Avec cet appareil il était possible d'éviter la condensation de la teneur en vapeur d'eau au cours du mélange des deux gaz (ammoniaque et air). Au lieu des anneaux Raschig utilisés dans le pot mélangeur comme décrit auparavant, ici des

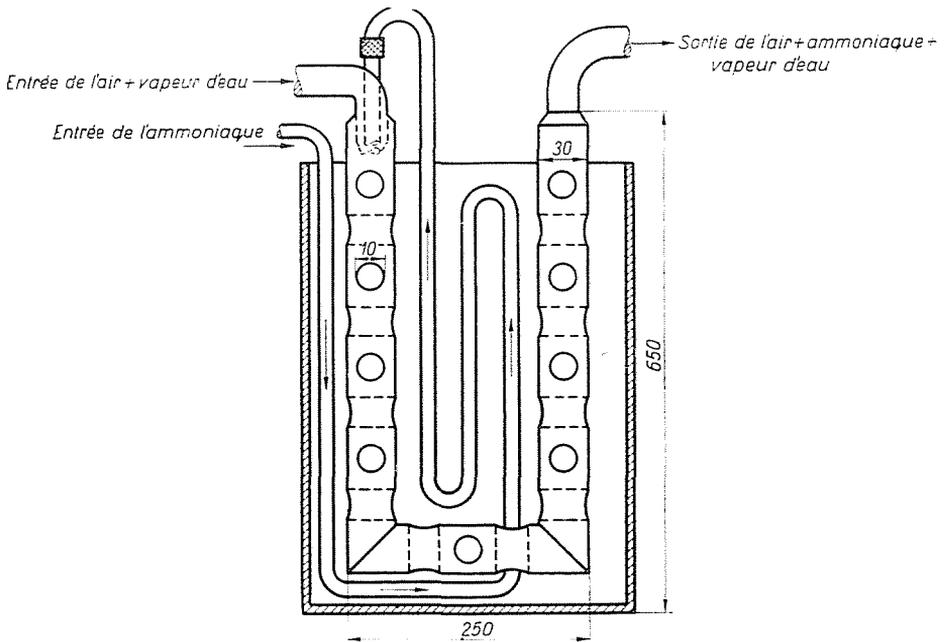


Figure 27. Pot mélangeur

tubes d'acier plus minces ont été utilisés, soudés perpendiculairement dans le pot mélangeur à l'axe du tube et toujours à une déviation angulaire de 90 degrés par rapport de l'un à l'autre. Ces petits tubes servirent pour mélanger les gaz, donnant en outre l'avantage d'augmenter la surface du tube mélangeur environnée d'eau portée à l'ébullition. La connexion du pot mélangeur au pot à combustion était assurée par un tube en verre courbé, en coude de 90° et muni d'un thermomètre. Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau dans ce tube, ce dernier était enroulé par du fil à résistance chauffé au courant électrique. Ce chauffage était monté en série avec le chauffage de la paroi du pot à combustion.

## (b) Détermination de la teneur en vapeur d'eau

Pour déterminer la teneur en vapeur d'eau le pot à combustion a été remplacé par un refroidisseur Liebig en position verticale (Figure 28). Pour collecter on s'est servi d'un ballon Erlenmeyer à goulot large, connecté au refroidisseur par un bouchon en caoutchouc. Dans la seconde forure de ce bouchon du tube d'échappement nous avons introduit l'échappement d'air. A l'aide d'un tuyau en caoutchouc fixé sur le tube d'échappement et d'un robinet pince une légère surpression pouvait être établie dans l'appareil.

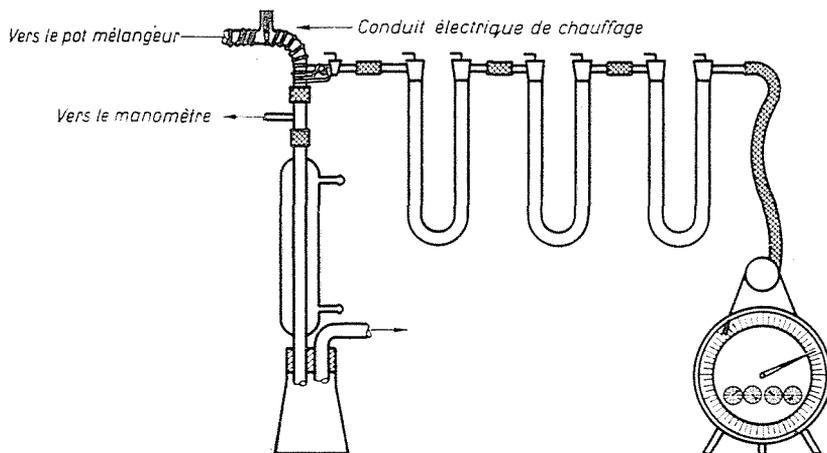


Figure 28. Système régulateur d'eau

Le tube de connexion entre le refroidisseur et le pot mélangeur était un coude en verre pourvu d'un thermomètre et de chauffage à résistance, tout comme celui décrit dans le chapitre précédent. Par l'entremise d'un tube capillaire à robinet la connexion avec les récipients pour l'absorption de l'eau était rendue possible. Pour ce but nous sommes servis de trois tubes en U et remplis de perchlorate de magnésium. L'air se faisait mesurer par un compteur à gaz.

Le principe des déterminations était semblable à celui des analyses d'ammoniaque. Avec le robinet-pince nous avons établi une surpression dans l'appareil et la partie dérivée du courant principal d'air étant passé par les tubes d'absorption à perchlorate de magnésium et sa teneur en vapeur d'eau se faisait déterminer par pesage. La teneur en vapeur d'eau pouvait être déterminée par une simple conversion au volume total d'air.

#### Exemple de calcul

(1) Réglage du débitmètre  $p = 63 \text{ mm} = 140 \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$  d'air, de l'eau pesée 0,18125 g, volume d'air mesuré par le compteur de gaz

$$3885 \text{ cm}^3 \text{ gH}_2\text{O air} \cdot \text{sec}^{-1} : 0,18125 = 140 : 3885$$

$$\text{gH}_2\text{O/cm}^3 \text{ air} \cdot \text{sec}^{-1} = \frac{140 \times 0,18125}{3885} = 0,00653$$

(2) Réglage du débitmètre  $p = 63 \text{ mm} = 140 \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$  d'air, de l'eau pesée  $0,18420 \text{ g H}_2\text{O}$ , volume d'air mesuré par le compteur de gaz

$$3960 \text{ cm}^3 \text{ gH}_2\text{O/cm}^3 \text{ d'air} \cdot \text{sec}^{-1} = \frac{140 \times 0,18420}{3960} = 0,00651 \text{ Valeur moyenne: } 140 \text{ cm}^3 \text{ d'air} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ contient } 0,00652 \text{ g H}_2\text{O}$$

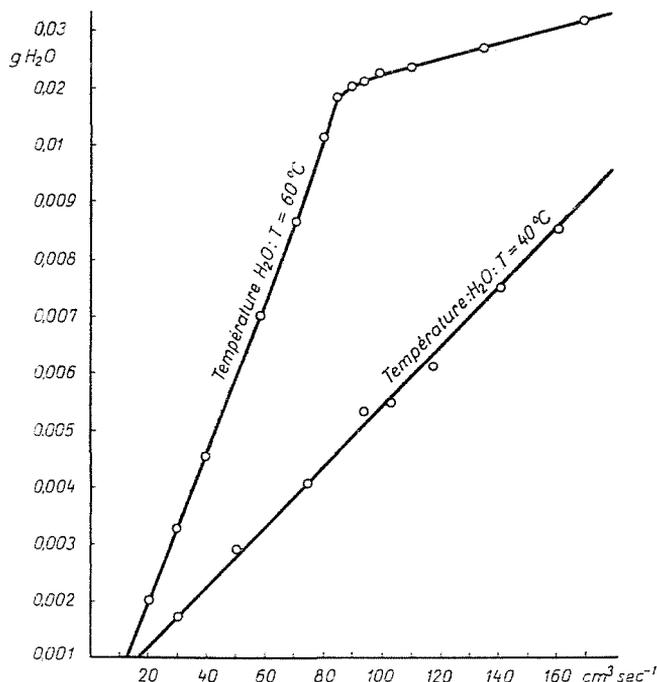


Figure 29. Teneur d'eau en fonction du volume circulant d'air

La teneur en vapeur d'eau de volumes différents d'air n'est pas constante en cas d'une température d'eau restant toujours la même. Comme le diagramme de la Figure 29 fait voir, la teneur en vapeur d'eau augmente par l'accroissement du volume d'air passant d'abord vite, puis cette vitesse commence à reculer et approche finalement de la valeur de saturation. L'accroissement de la teneur d'eau se fait apparaître d'une manière démonstrative si l'on trace la courbe des volumes d'eau (grammes d'eau par mètres cubes d'air) en fonction du volume d'air circulant à travers l'eau, au lieu de marquer les volumes

absolus d'eau (grammes  $H_2O$ ). On reçoit alors pour chaque température d'eau de courbes semblables à celles des Figures 30 et 31. Le maximum de la teneur en vapeur d'eau se trouve à la valeur de saturation, laquelle est de  $50,89 \text{ g } H_2O \cdot m^{-3}$  à  $40^\circ C$ ,  $130 \text{ g } H_2O \cdot m^{-3}$  à  $60^\circ C$ . En accroissant la vitesse du courant d'air par la suite, la teneur en vapeur d'eau recommence à se diminuer très lentement.

La dépendance de la teneur d'eau du volume d'air circulant se peut ramener au fait que le fardeau de vapeur dans l'air passant vers le pot mélangeur d'ammoniaque/air se condense malgré le calorifugeage des conduits. Cette condensation, si la vitesse de l'échange de chaleur entre l'ambiance

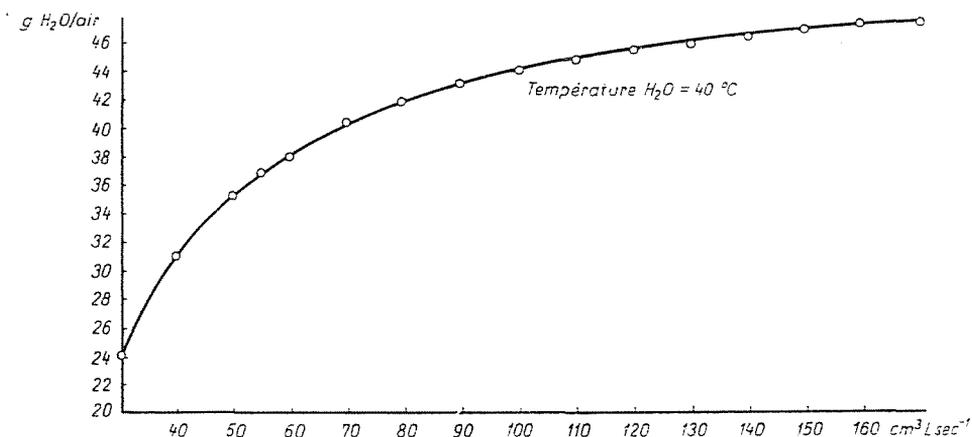


Figure 30. Dépendance de la teneur en vapeur d'eau rapportée à l'unité circulante de volume d'air (mètre cube)

du tube et le mélange d'air/vapeur d'eau circulant dans le conduit reste la même, se diminue à plus forte raison quand la vitesse du courant de gaz s'élève. Si le volume d'air est assez grand (grand vitesse de courant), on atteint la valeur de saturation. Finalement, le volume d'air traversant l'eau étant surélevé (vitesse de circulation accrue), le temps de contact entre l'eau et l'air ne sera plus suffisant pour atteindre la valeur de saturation. En conséquence la teneur de vapeur commence à diminuer lentement. Les courbes des Figures 29, 30 et 31 démontrent la dépendance de la teneur de vapeur du volume circulant d'air seulement jusqu'à la valeur de saturation. Cette dépendance de la teneur en vapeur du volume d'air circulant est aussi la cause de ce que la teneur en vapeur d'eau relativement aux zones d'explosion (comme visible dans la Figure 32) n'est pas constante: d'après la concentration d'ammoniaque désirée, de différents volumes d'air traversent le récipient doseur d'eau.

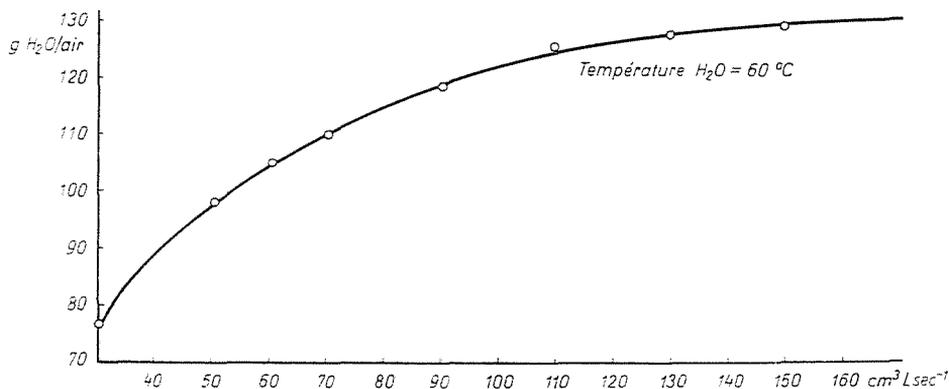


Figure 31. Dépendance de la teneur en vapeur d'eau du volume circulant d'air, rapportée à l'unité de volume d'air (mètre cube)

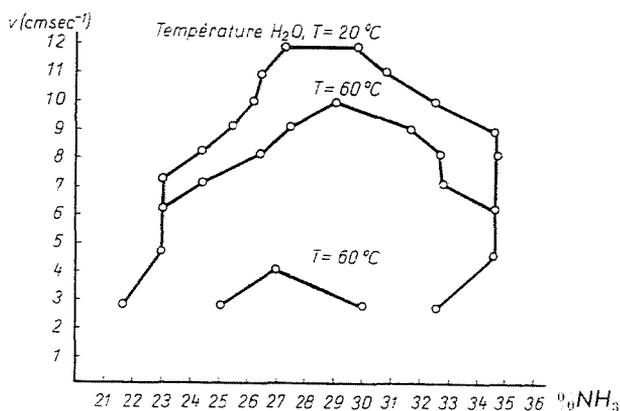


Figure 32. Limites d'explosion

### (c) Exécution des essais et résultats

Pour cause des modifications dans l'appareillage nous avons exécuté d'abord des essais de contrôle sans dosage de vapeur d'eau; d'après ces derniers, la zone d'explosion était tout à fait identique à celle trouvée auparavant (Fig. 22).

Avant d'avoir commencé de poursuivre les expériences, nous avons fait bouillir le contenu du bain-marie du pot mélangeur, en ajustant la température de l'eau dans le flacon en verre (Figure 26) au degré désiré. En outre le chauffage de la paroi du pot à combustion ainsi que le chauffage monté en série du tuyau de connexion attachant les deux récipients (pot mélangeur ammoniacal/air et pot de combustion) l'un à l'autre ont été branchés sur le

secteur. Après cela les expériences pouvaient être commencées, dont l'exécution a été réalisé tout comme dans le cas des mélanges ammoniacque/air sans addition de vapeur d'eau.

D'après ces expériences (Figure 32) une variation de la zone d'explosion ne pouvait pas être observé à une température d'eau de 20 °C. L'eau ayant été échauffée à 40 °C, l'étendue de la zone d'explosion s'est diminuée. La vitesse de courant maximum à laquelle des explosions se font encore, est de 10 cm · sec<sup>-1</sup>. La température de l'eau ayant été élevée à 60 °C il n'y avait pas d'explosions observables qu'aux vitesses de courant de 4, respectivement de 2,8 cm · sec<sup>-1</sup>. Quand la température de l'eau surpassait les 60 °C, les essais n'amenaient plus à d'explosions.

La teneur en vapeur d'eau n'est pas constante pendant les essais. Dans le Tableau 24 les volumes de vapeur d'eau se trouvant dans 1 m<sup>3</sup> de mélange gazeux et appartenant à chaque zone d'explosion peuvent être relevés. La teneur en vapeur d'eau d'un mètre cube de mélange gazeux peut être calculée à l'aide des diagrammes des Figures 30 et 31, à la base des analyses.

Tableau 24

Température H <sub>2</sub> O	Vitesse de courant v (cm · sec <sup>-1</sup> )	Limites d'explosion % NH <sub>3</sub>	Teneur en vapeur d'eau (g H <sub>2</sub> O/m <sup>3</sup> mélange gazeux)
40 °C	2,8	21,7	25,7
		32,6	20,1
	4,6	23,0	31,2
		34,6	25,1
	6,2	23,0	33,7
		34,6	27,5
	7,2	24,4	34,0
		32,8	29,5
	8,2	26,4	33,7
		32,7	30,2
9,1	27,4	33,7	
	31,7	31,4	
10,0	29,1	33,2	
	60 °C	2,8	25,0
		30,0	61,5
4,0		27,0	75,0

Teneur en vapeur d'eau et limites d'explosion

*Exemple*

Vitesse de courant  $v = 10 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Limite d'explosion 29,1 volume-%  $\text{NH}_3$ . Température d'eau 40 °C; surface du catalyseur 19,6  $\text{cm}^2$ ; volume circulant du mélange gazeux/seconde:  $V = 19,6 \times 10 = 196 \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Pourcentage d'air 100 — 29,1 = 70,9 volume-%, correspondant à 139,0  $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ , d'air traversant le récipient à dosage d'eau.

On tire de la Figure 30 le volume d'eau appartenant à la valeur ci-dessus, (g  $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$  d'air), c'est-à-dire 46,8 grammes d'eau par mètre cube d'air.

Conversion à grammes  $\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{m}^3$  de mélange gazeux:

Dans 1  $\text{m}^3$  de mélange gazeux il y a 70,9 volume-% d'air, lequel emporte dans 1 mètre cube de mélange gazeux le volume suivant d'eau:

$$\frac{709 \times 46,8}{1000} = 33,2 \text{ grammes d'eau dans } 1 \text{ m}^3 \text{ de mélange gazeux.}$$

Les volumes de vapeur appartenant aux limites d'explosion particulières sont consignés dans le Tableau 25.

Tableau 25

Vitesse de courant $v$ ( $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	Limites d'explosion (vol.% $\text{NH}_3$ )	Dilatation cubique du mélange gazeux (pourcentage en vapeur d'eau)
10	29,1	4,7
9,1	27,4	4,8
8,2	26,4	4,7
7,2	24,4	4,8
6,2	23,0	4,8
4,6	23,0	4,7
2,8	21,7	4,7
—	—	4,7 5%

De ces essais il s'ensuit que la vapeur d'eau inhibe les propriétés explosives des mélanges ammoniacque/air en circulation. La teneur maximum en vapeur d'eau permettant encore aux mélanges gazeux de s'enflammer avec explosion est de 75 grammes d'eau par mètre cube de mélange gazeux.

### 9. Détermination des limites d'explosion lors dosage d'azote au mélange gazeux ammoniacque/air

Pour établir l'influence possible de la vapeur d'eau à l'allure chimique de la réaction explosive, nous avons fait des essais avec le mélange ammoniacque/air en dosant aussi de l'azote.

L'appareillage expérimental était le même que celui utilisé lors la détermination des zones d'explosion de mélanges gazeux ammoniac/air/oxygène.

Les zones d'explosion appartenant à des dosages différents d'azote sont démontrées dans la Fig. 33. La zone à dosage de 5% N porte un intérêt spécial. Les limites inférieures d'explosion — faisons la comparaison avec Figure 32 — correspondent à celles ayant été acquies par dosage de vapeur d'eau, à une température d'eau de 40 °C. On peut ramener cette identité au fait que les

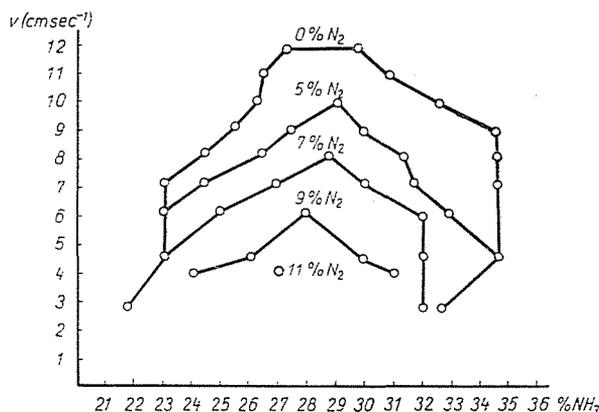


Figure 33. Limites d'explosion d' $\text{NH}_3$  + air avec additif  $\text{N}_2$

volumes de vapeur d'eau correspondant aux limites inférieures d'explosion sont conformes à un volume d'environ 5% d'azote, comme cela se voit du calcul suivant:

$$\begin{aligned} \text{Vitesse de courant } v &= 10 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \\ \text{limite d'explosion} &= 29,1 \text{ vol.-% } \text{NH}_3 \end{aligned}$$

En cas d'une composition de 29,1 vol.-% d' $\text{NH}_3$  et 70,9 vol.-% d'air, 139  $\text{cm}^3$  d'air passent par seconde à travers le récipient doseur d'eau. D'après la courbe de la Figure 29 à cette quantité d'air correspond 0,00647 g de vapeur d'eau, à température d'eau de 40 °C.

A une telle quantité de vapeur correspond à 40 °C le volume suivant:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,00647 \cdot 62400 \cdot 313}{18 \cdot 760} = 9,25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

où:

$$\begin{aligned} T &= 313 \text{ }^\circ\text{K} (40 \text{ }^\circ\text{C}) \\ R &= 62\,400 \text{ (constante des gaz)} \\ M_{\text{H}_2\text{O}} &= 18 \text{ (poids moléculaire de l'eau)} \\ p &= 760 \text{ Torr} \end{aligned}$$

Rapporté au mélange gazeux suivant:  $139 \text{ cm}^3 \text{ d'air} \cdot \text{sec}^{-1} + 57 \text{ cm}^3 \text{ d'NH}_3 \cdot \text{sec}^{-1} = 196 \text{ cm}^3 \cdot \text{mélange} \cdot \text{sec}^{-1}$ , on obtient donc 4,7% de vapeur d'eau. Ainsi le volume du mélange gazeux en circulation s'accroît par 4,7% (volume en circulation par seconde). D'après ce calcul les valeurs des autres limites d'explosion sont consignés dans le Tableau 25.

En vertu de l'identité entre les limites d'explosion en cas de dosages de volumes identiques d'azote ou de vapeur d'eau on peut énoncer que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz *inerte*. Les différences entre les limites supérieures d'explosion en cas d'addition de vapeur d'eau ou d'azote (voir Figures 32 et 33) se ramènent à ce que la teneur en vapeur d'eau n'est pas constante dans les compositions de mélanges gazeux particulières mais dépend du volume d'air en circulation. Elle se diminue avec la concentration d'ammoniaque si la vitesse de courant reste la même. C'est pourquoi les limites supérieures d'explosion se font un peu plus supérieures lors des essais à vapeur d'eau (Figure 32, zone d'explosion à 40 °C), comme avec les essais à azote (Figure 33, zone d'explosion 5% N<sub>2</sub>) dans lesquels la teneur en N<sub>2</sub> était constante.

### 10. Évaluation des résultats expérimentaux

Les résultats d'essais en ce qui concerne les propriétés explosives de l'ammoniaque dans les conditions dans lesquelles la combustion de l'ammoniaque se déroule, montrent de grandes différences en comparaison aux résultats d'essais faits avec des mélanges gazeux en repos. Dans la littérature on trouve des valeurs 16 à 27 vol.-% d'NH<sub>3</sub> comme limites de la zone d'explosion; par contre la limite inférieure du mélange en circulation se trouve autour de 22 vol.-%, la limite supérieure d'explosion à 33 vol.-% (Figure 22). En cas de mélanges gazeux en circulation les limites d'explosion se déplacent par 6 pour cent vers les concentrations plus hautes d'NH<sub>3</sub>, par ailleurs la différence de 11% entre les limites d'explosion supérieure et inférieure, c'est-à-dire la zone d'explosion, la vitesse de courant devenant assez faible, sera la même que celle du mélange gazeux en repos.

Ce déplacement des limites d'explosion ne peut tout de même pas être ramené à l'influence directe de la vitesse de courant, mais plutôt à l'effet de la source d'amorçage. D'après les observations de SCHLIEPHAKE et colls. [9] dans un mélange gazeux en repos on ne peut pas amorcer des explosions à l'aide d'un fil en platine incandescent, sinon par un encroûtement en mousse de platine sur le fil et même dans ce dernier cas il faut que la concentration d'NH<sub>3</sub> atteigne les 22 vol.-%. Dans un mélange gazeux en circulation, au contraire, une zone d'explosion se forme autour de ce point d'initiation (point explosif). Ainsi la vitesse de courant seconde l'inclination des mélanges inflammables d'ammoniaque à faire explosion.

Si l'on allume un mélange ammoniacque/air en repos, la combustion doit traverser le mélange de soi-même du point d'allumage jusqu'à l'autre côté. Dans une quantité donnée de mélange gazeux *il n'est donc pas possible de faire plus d'une explosion*, après laquelle tout le gaz combustible s'est consumé. Dans les mélanges en circulation la source d'amorçage reçoit toujours, après chaque explosion, du gaz nouveau, ainsi des explosions d'un nombre illimité se peuvent succéder.

La formation d'une zone d'explosion, c'est-à-dire des explosions ayant lieu en dedans un intervalle de concentration nettement délimité, est attribuable aussi à l'influence de la vitesse de courant. L'explosion s'amorce sur la platine, en se propageant de soi-même. En cas d'un mélange gazeux en repos les conditions les plus favorables, du point de vue cinétique, sont donné pour la propagation des explosions à travers le mélange entier, si la teneur d'ammoniacque atteint les 22 vol.-%. Cela se peut reconnaître de ce qu'avec cette concentration la vitesse de propagation de l'explosion ammoniacque/air, atteint son maximum. Avec des concentrations plus élevées le mélange s'inflamme de même tout attendant au fil de platine mais la propagation de la combustion ne s'ensuit pas. Par contre, dans le mélange gazeux en circulation, la flamme d'explosion s'éloignant du fil, respectivement du treillis reçoit toujours un mélange de gaz frais, ainsi la propagation de l'explosion s'ensuit, dans la direction opposée à la direction du flux gazeux frais. Ainsi se forme-t-elle une zone d'explosion, une vitesse de courant constante appartenant à chaque zone séparée. La somme des zones d'explosion donne le domaine d'explosion (Fig. 22).

Le domaine d'explosion aurait une limite supérieure dans une vitesse de courant égale à la vitesse de propagation de la flamme d'explosion, si la vitesse de courant n'avait pas aussi un effet inhibiteur à côté de son influence favorisant les explosions. Cet effet inhibitif s'accroît parallèlement à l'augmentation de la vitesse de courant, ce qui se ramène à ce que le gaz frais et froid éteint la flamme d'explosion arrivant de la direction opposée. Ainsi le domaine d'explosion des mélanges gazeux ammoniacque/air trouve sa limite supérieure de beaucoup avant la vitesse maximum réalisable de courant, c'est-à-dire  $50 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ , laquelle (d'après SCHLIEPHAKE [9]) est égale à la vitesse de propagation de la flamme d'explosion.

A côté de la vitesse de courant, la température du catalyseur a aussi une grande influence sur les explosions. Dans la Figure 34, les températures du catalyseur sont tracées en fonction de la concentration d'ammoniacque, avec diverses vitesses de courant comme paramètres. En outre le domaine d'explosion a été représenté aussi. Comme cela se voit de la figure, le domaine d'explosion ne se trouve pas près des températures maximum, se plaçant plutôt aux alentours des parties s'inclinant vers la bas des courbes de température. Tout de même, si l'on diminue la température en dedans de ce

domaine d'explosion par l'étranglement du chauffage de treillis, les explosions cessent. Ainsi la production des explosions dépend de la concentration d'ammoniaque, de la vitesse de courant et de la température du catalyseur. Il faut encore remarquer que les mesures de température des treillis en fonction de la teneur en  $\text{NH}_3$  ne se pouvaient accomplir qu'avec le catalyseur neuf de type  $\text{N}_{(1)}$ , étant donné que les laps de temps entre deux explosions étaient bien grands. Avec les catalyseurs formés de type  $\text{N}_{(2)}$  il n'était pas possible de mesurer

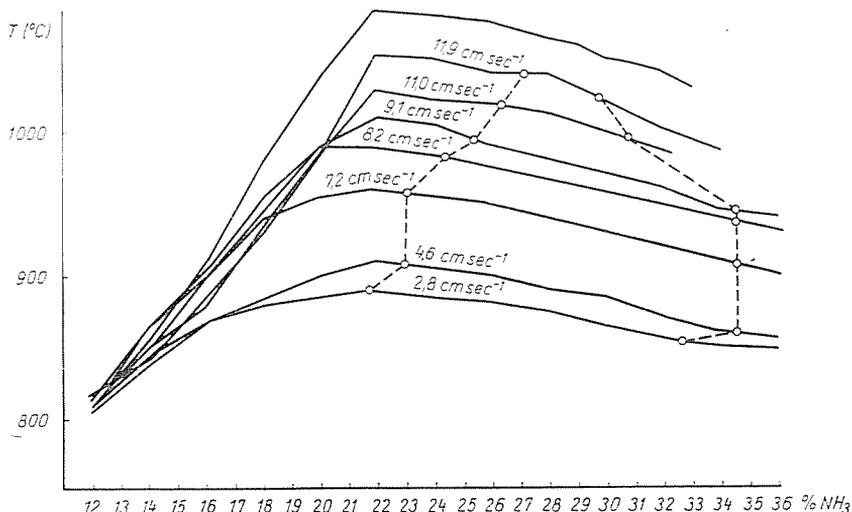
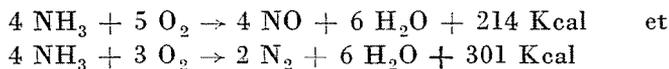


Figure 34. Combustion d'un mélange ammoniacque/air comme fonction de la teneur d'ammoniaque (concentration)

la température du treillis entre les limites d'explosion, parce que les explosions se suivaient coup sur coup. La mesure des températures se faisait avec chauffage total du treillis, tous les degrés du chauffage ayant été branchés.

La cause du déplacement des limites d'explosion de 16 vol.-%  $\text{NH}_3$  à 22 vol.-%  $\text{NH}_3$  est, à notre avis, — si l'amorçage se fait par fil de platine au lieu d'une étincelle ou d'une composition fusante — après des essais faits avec des mélanges gazeux en circulation, la même, c'est-à-dire que l'effet catalytique de la platine, dépend à un extrême degré de la concentration. Les mélanges gazeux ammoniacque/air jusqu'à teneur d' $\text{NH}_3$  14,4 vol.-% ne se brûlent qu'en oxyde d'azote. Depuis cette concentration — laquelle correspond à la composition stœchiométrique de la combustion en oxyde d'azote — le produit principal de la combustion, parallèlement à l'augmentation de la teneur en  $\text{NH}_3$ , sera l'azote. La formation de différents produits finaux au cours de la combustion, en dépendant de la concentration de l'ammoniaque, se peut reconnaître de l'évolution de la température du treillis en fonction

de la composition gazeuse, les processus divers ayant de différentes chaleurs de réaction :



(Figure 34).

Le point de départ étant 12 vol.-% d' $\text{NH}_3$ , la température de catalyseur s'élève parallèlement à la concentration d'ammoniaque. Comme mentionné plus haut, l'ammoniaque se consume en oxyde d'azote jusqu'à 14 vol.-% d' $\text{NH}_3$ . L'élévation de la température peut être attribuée, entre de limites de teneur en  $\text{NH}_3$  de 12 à 14 vol.-% à l'augmentation du mélange gazeux passé, l'air étant en excès chez toutes compositions du mélange au-dessous de 14 vol.-% d' $\text{NH}_3$ . A partir de ce point — sous condition d'avoir une vitesse de courant constante — la température du catalyseur devait plutôt décroître si l'ammoniaque se consumait en azote par l'augmentation ultérieure d' $\text{NH}_3$ . Tout de même, comme il est visible sur la Figure 34, à partir d'une concentration d' $\text{NH}_3$  14 vol.-% la température du treillis continue à s'élever et, comme les coudes de la plupart des courbes de température le montrent avec 16 vol.-% d' $\text{NH}_3$ , la pente des courbes devient plus raide. Cela signifie que, si l'on augmente la concentration d'ammoniaque de pour-cent en pour-cent, l'augmentation de la température se fait plus grande au-dessus de 16 vol.-%  $\text{NH}_3$  qu'au-dessous de cette valeur. Ainsi à partir de cette concentration il y a transition continue de l'oxyde d'azote en azote, dans les produits de combustion du mélange gazeux ammoniaque/air. Le maximum de température se trouve à 22 vol.-% d' $\text{NH}_3$ , où l'ammoniaque se consume uniquement en NO, ce qui peut être facilement démontré avec du fer sulfaté (sulfate de protoxyde de fer). Augmentant plus encore la concentration d'ammoniaque la température commence à décroître lentement, parce que maintenant les gaz de combustion contiennent de l'ammoniaque en excès, dont la présence peut être facilement signalée par du *réactif Nessler*. D'après WAESER les propriétés explosives s'attribuent à la combustion de l'ammoniaque en azote. Conséquemment il devient compréhensible pourquoi les explosions ne se réalisent dans des systèmes en repos, en cas d'amorçage à platine, qu'avec la composition stoichiométrique des mélanges gazeux ammoniaque/air qui se consomment en azote à une teneur d' $\text{NH}_3$  de 22 vol.-%. Cela est vrai pour les mélanges en circulation aussi seulement ici (conformément aux raisonnements préalables) un domaine entier d'explosion se forme.

Selon SCHLIEPHAKE [9] dans des mélanges gazeux en repos il n'est pas possible de réaliser des explosions par un fil de platine incandescent; cela ne se produit qu'en utilisant de mousse de platine comme recouvrement du fil de platine. Voilà qui est vraiment remarquable, nous avons réussi à

déclencher des explosions dans des mélanges gazeux circulants à amorçage avec fil de platine, n'ayant naturellement pas appliqué de la mousse de platine sur les treillis de nos essais. Nous avons interprété ce fait en observant la position de l'aire d'explosion laquelle se trouve dans une zone de concentration où il y a de l'ammoniaque en excès dans la composition du mélange. Cet excédent d'ammoniaque modifie la platine d'une telle manière que son activité explosive s'élève avec l'accroissement de l'influence de l'ammoniaque. Ce changement se peut être accéléré par préchauffage du mélange gazeux.

La modification de la platine se fait voir par l'accroissement de la rigidité à l'extérieur. La surface du métal se «cloque» avec formation de soufflures (bulles, voir Figure 35, photo 5). Le même changement a été observé par BEILBY et HENDERSON qui ont fait attaquer une pièce incandescente de platine par de l'ammoniaque. Ils ont observé en outre un léger encroûtement sur le métal, consistant en mousse de platine. Ce dernier n'était pas observable dans nos propres expériences, étant donné que les explosions éliminent la mousse de platine d'une façon mécanique de la surface du treillis métallique. Ainsi la position de l'aire d'explosion dans le mélange gazeux en circulation est fixée par la propriété de l'ammoniaque de modifier la platine métallique en mousse de platine. Il n'y a possibilité d'explosions qu'en présence d'un excès d'ammoniaque.

Rendant les conditions d'essai plus sévères — préchauffage du mélange gazeux et avant tout dosage d'oxygène au mélange gazeux ammoniaque/air — il faut bien atteindre la limite d'explosion à 22 vol.-% d' $\text{NH}_3$ , respectivement la proportion d'explosion  $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1,33$ . Comme cela se voit des Figures 23 et 24, l'effet du dosage d'oxygène dans une proportion relativement minime (5%) est extrêmement fort.

L'étendu de l'aire d'explosion vers les vitesses de courant grandes arrive à sa limite maximum avec  $49 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ . La vitesse de propagation des explosions est de  $50 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ; en vérité, il n'était plus possible d'observer des explosions en cas de cette vitesse de courant, parce que dans ce point les vitesses de propagation et de courant se contrebalancent. La constance apparente de la limite inférieure d'explosion jusqu'à la vitesse de courant maximum ( $49 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) montre que les mélanges gazeux stœchiométriques, dans lesquels l'ammoniaque se consume en azote, ont l'avantage en ce qui concerne la combustion explosive.

L'effet modifiant sur platine des mélanges gazeux ammoniaque/air de compositions différentes se voit dans la Figure 35. La rangée supérieure des photos présente les variations de surface de fils catalyseurs ayant été exposés aux effets de mélanges gazeux utilisé au brûlage normal de l'ammoniaque (excès d'air, 10 vol.-% d' $\text{NH}_3$ ). La première photo présente un catalyseur nouveau (type  $\text{N}_{(1)}$ ) auquel la surface du fil est lisse. La photo 2 présente un treillis formé (type  $\text{N}_{(2)}$ ), tel qu'il s'est formé pendant la période d'activation

d'un catalyseur nouveau de type  $N_{(1)}$ . Durant l'activation, la production d'oxyde d'azote s'accroît et atteint une valeur maximum.

On peut observer sur le treillis de type  $N_{(2)}$  que la surface du métal commence à devenir rugueuse. Après un temps de marche prolongé un treillis recristallisé se forme (type  $N_{(4)}$ ) du catalyseur préformé (voir Figures 3 et 6). Ici des excroissances de cristaux se font reconnaître facilement. Le treillis de la photo 6 a été intoxiqué par de l'oxyde ferroso-ferrique.

Les photos 4 et 5 présentent des treillis traités par un excès d'ammoniaque (au-dessus de 22 vol.-% d' $NH_3$ ). Le catalyseur présenté par la photo 5

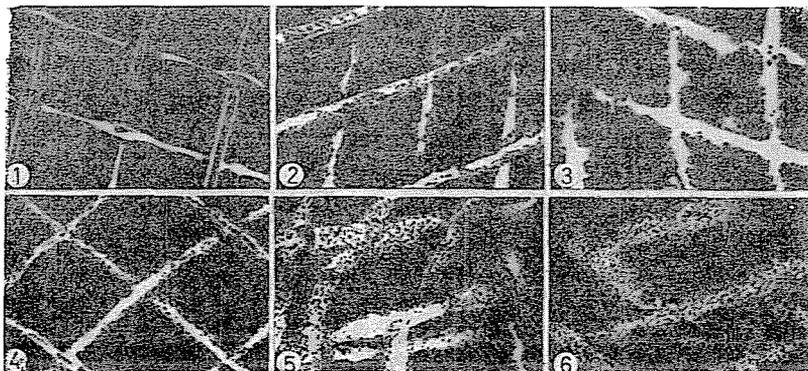


Figure 35. Microphotographies faites de treillis de platine ( $100\times$ )

- (1) Treillis neuf — (2) Treillis formé — (3) Treillis recristallisé — (4) Treillis nouveau ( $NH_3$ )  
 (5) Treillis d'activité forte — (6) Treillis traité par du  $Fe_2O_3$

(type  $N_{(3)}$ ) se formait du treillis préformé (photo 2, type  $N_{(2)}$ ). Ici on pourra reconnaître une modification profonde de la surface métallique. La rigidité de ce catalyseur indique que non seulement la surface du fil mais sa structure entière s'est endommagée sous l'effet nocif de l'ammoniaque. Sur la photo 4 on voit un catalyseur nouveau ayant été utilisé pour la détermination des limites d'explosion, et à cause de cela il devait contacter de l'ammoniaque en excès. On pourra reconnaître ici la qualité de surface du catalyseur de type  $N_{(3)}$  étant en préformation.

Les silhouettes faites par le microscope électronique du catalyseur extrêmement actif formé et recristallisé (Figure 36) montrent aussi des différences entre les structures superficielles des fils. Les contours arrondis et les aspérités de la surface de ce treillis très actif (du point de vue des explosions) sont remarquables (treillis type  $N_{(3)}$ ). Par contre la qualité de surface du treillis recristallisé est anguleuse et désintégrée, et dans le cas du treillis formé la surface devenue rugueuse est aussi bien reconnaissable.

Quand nous avons évalué les images radiographiques des catalyseurs particuliers, il n'y avait pas de différences entre les franges d'interférence (Figure 37). Ainsi la fragilité des treillis traités avec de l'ammoniaque en

excès ne se peut ramener qu'au désentassement mécanique de la structure métallique des fils.

Il y a une différence entre les photos radiographiques et les microgrammes faits par la diffraction électronique; à l'aide de cette dernière la surface des fils catalyseurs se prête à l'investigation, parce que les électrons



Figure 36. Photogrammes faits au microscope électronique  
(1) Treillis formé -- (2) Treillis recristallisé -- (3) Treillis à grande activité

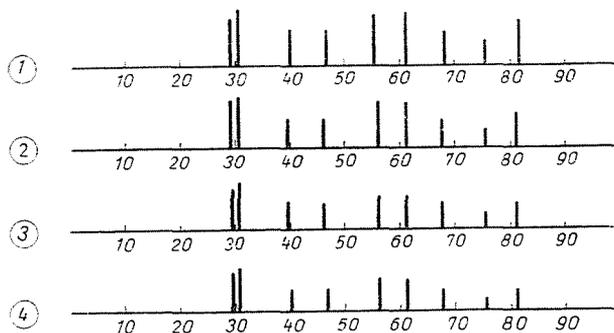


Figure 37. Radiogrammes (1) Treillis neuf -- (2) Treillis formé -- (3) Treillis recristallisé  
(4) Treillis activé

ne peuvent traverser que des couches minces. Les photogrammes faits par la diffraction électronique montraient en fait des résultats dont on peut déduire qu'il y a des différences entre les formations de surface des catalyseurs particuliers.

## II. Conclusions

11.1 En cas d'amorçage à l'aide de platine dans un mélange gazeux en repos, il n'est pas possible de déclencher l'explosion au-dessous de 22 vol.-% d' $\text{NH}_3$ . Dans des mélanges gazeux ammoniacque/air en circulation un domaine d'explosion se forme, dont la limite inférieure d'explosion est la même que ci-dessus, c'est-à-dire 22 vol.-% d' $\text{NH}_3$ .

11.2 On peut chercher la cause de ce que les limites d'explosion dans un mélange gazeux en repos se trouvent décalées, de la valeur de 16 vol.-%  $\text{NH}_3$  en cas d'amorçage par étincelle ou composition fusante jusqu'à 22 vol.-%  $\text{NH}_3$  si l'amorçage se fait par fil de platine, dans la dépendance de l'effet catalytique de la platine de la teneur d'ammoniacque. La combustion explosive de l'ammoniacque amène à l'azote. Si la source d'amorçage (ou catalyseur) est faite en platine (fil de platine), la combustion complète de l'ammoniacque en azote ne s'ensuit qu'à la teneur de 22 vol.-%  $\text{NH}_3$ . C'est pourquoi des explosions ne sont possibles qu'à une teneur de 22 vol.-%  $\text{NH}_3$ , soit dans le mélange gazeux en repos, soit dans le même en circulation.

11.3 Utilisant un préchauffage du mélange gazeux jusqu'à 150 °C, il n'y a pas de changement dans la limite inférieure d'explosion (22 vol.-%  $\text{NH}_3$ ) mais les limites supérieures d'explosion s'étendent un peu. De même le domaine d'explosion se développe un peu vers les vitesses de courant plus grandes.

11.4 L'addition de l'oxygène au mélange gazeux (5 vol.-%) ne change pas la limite inférieure d'explosion non plus. Par contre le domaine d'explosion prend de l'extension d'une façon importante vers les concentrations d'ammoniacque plus élevées, mais avant tout dans la direction des vitesses plus grandes de courant. La vitesse de courant maximum à laquelle on peut observer encore des explosions est de 49 cm · sec<sup>-1</sup>. La vitesse de propagation des explosions d'ammoniacque est de 50 cm · sec<sup>-1</sup>.

11.5 La survenance des explosions dans des mélanges gazeux en circulation et avec amorçage à fil de platine dépend de la température du treillis.

11.6 L'addition de la vapeur d'eau au mélange ammoniacque/air diminue l'étendue du domaine d'explosion, tout comme avec des mélanges gazeux en repos. Des explosions peuvent survenir encore à une teneur de vapeur d'eau maximum de 75 grammes  $\text{H}_2\text{O}$  par mètre cube de mélange gazeux.

11.7 L'azote se comporte tout comme la vapeur d'eau. Des volumes identiques d'azote ou de vapeur d'eau modifient les limites d'explosion de la même façon. Ainsi la vapeur d'eau n'a pas d'influence sur l'allure chimique de la réaction d'explosion, elle se comporte comme si elle était un gaz inerte.

11.8 Les dimensions du domaine d'explosion, respectivement la survenance d'explosions dans un mélange gazeux en circulation dépend de la qualité du catalyseur en platine. Les treillis recristallisés n'amènent pas

d'explosions dans les mélanges gazeux ammoniacque/air, qu'on préchauffe le gaz ou ne le fasse pas. Si l'on utilise de treillis recristallisés, les explosions ne se laissent imposer qu'avec addition d'oxygène.

Utilisant des treillis neufs pour les déterminations d'explosions, il faut prolonger les essais pour un certain temps avant d'avoir des explosions continuellement. Les explosions se réalisent le plus facilement par des treillis préformés.

11.9 Le domaine d'explosion d'un système en circulation se trouve dans une zone où l'ammoniacque surabonde. La cause de cette position est peut-être la formation de la mousse de platine, laquelle prend naissance quand l'excédent d'ammoniacque attaque le métal compact. Faisant l'amorçage avec un fil de platine, il n'est pas possible d'observer des explosions dans un mélange gazeux en repos sans la présence de mousse de platine. La formation de la mousse de platine par la présence d'ammoniacque en excès est prouvée par le fait aussi qu'on pouvait observer que de la mousse de platine prenne naissance lors une pièce de platine incandescente a été traitée d'ammoniacque, sans la présence d'autres gaz.

11.10 Si le catalyseur de platine contacte un excédent d'ammoniacque pour un temps plus long, une modification profonde survient dans le métal, la même que celle observée dans le cas de traitement de fils en platine incandescents avec de l'ammoniacque pure. Ce changement se reconnaît par la *fragilité* fortement accrue du métal, par sa surface «cloquée» et du fait que la zone d'explosion s'étend vers les vitesses de courant plus grandes. Cette modification consiste dans une désagrégation structurale du métal des fils en platine.

### Résumé (I—II—III)

En cas d'amorçage à l'aide de platine dans un mélange gazeux en repos, il n'est pas possible de déclencher l'explosion au-dessous de 22 vol.-% d' $\text{NH}_3$ . L'addition de l'oxygène au mélange gazeux (5 vol.-%) ne change pas la limite inférieure d'explosion non plus. La vitesse de courant maximum à laquelle on peut observer encore des explosions est de 49  $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ . La survenance des explosions dans des mélanges gazeux en circulation et avec amorçage à fil de platine dépend de la température du treillis. Le domaine d'explosion d'un système en circulation se trouve dans une zone où l'ammoniacque surabonde. La cause de cette position est peut-être la formation de la mousse de platine, laquelle prend naissance quand l'excédent d'ammoniacque attaque le métal compact. Faisant l'amorçage avec un fil de platine, il n'est pas possible d'observer des explosions dans un mélange gazeux en repos sans la présence de mousse de platine. La formation de la mousse de platine par la présence d'ammoniacque en excès est prouvée par le fait aussi qu'on pouvait observer que de la mousse de platine prenne naissance lors une pièce de platine incandescente a été traitée d'ammoniacque, sans la présence d'autres gaz.

**Bibliographie**

1. HOFFMANN, A. W.: Lieb. Ann. **115**, 283 (1860).
2. Philos. Trans. Roy. Soc. London 1809 et Gilbert's Ann. **36**, 291 (1810).
3. «Explosionsgrenzen» (Limites d'explosion), thèse de doctorat, Karlsruhe (1962).
4. I. Chem. Soc. (London), **125**, 2018 (1924).
5. Z. phys. Chem. **88**, 513 (1914).
6. National Safety News, 1954 février, No 5, 34.
7. GASBEL, I. **43**, 941 (1914).
8. I. Chem. Soc. (London), **121**, 1688 (1922).
9. Z. Angew. Chem. **43**, 302 (1930).
10. Z. Angew. Chem. **44**, 273 (1931).
11. Explosivstoffe. **6**, 145--147 (1958) et Explosivstoffe. No **2** (1957), p. 29.

\*Dr. Sándor MÉSZÁROS, Budapest, XI, Műegyetem rkp. 3, Hongrie

\* L'étude contient les plus importants résultats de la thèses de candidature de M. S. Mészáros