

50376  
1964  
41

50376  
1964  
41

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



-----

E T U D E C I N E T I Q U E D E L ' O X Y D A T I O N L E N T E D U P R O P A N E P A R D E S  
M E S U R E S D E L A L U M I E R E E M I S E P E N D A N T L A R E A C T I O N .

par Françoise LANGRAND-BARBERY

Jury :

Monsieur HEUBEL Président  
Monsieur LUCQUIN Examineurs  
Monsieur MONTARIOL

Lille, le 18 Juin 1964

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Combustion. Nous sommes heureuse d'exprimer notre gratitude à Monsieur le Professeur LUCQUIN pour nous avoir accueillie dans son laboratoire.

Nous adressons tous nos remerciements à Messieurs les Professeurs HEUBEL et MONTARIOL pour nous avoir fait l'honneur de participer à notre jury.

Que Mademoiselle LEFEBVRE qui nous a initiée à la recherche et aidée à réaliser ce travail, trouve ici le témoignage de toute notre reconnaissance.

## INTRODUCTION

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures sont très complexes, car elles sont la superposition d'un grand nombre de réactions élémentaires.

Elles dépendent de plusieurs paramètres : pression, température, concentration hydrocarbure/oxygène. Le mécanisme réactionnel n'est pas le même suivant la température. On distingue :

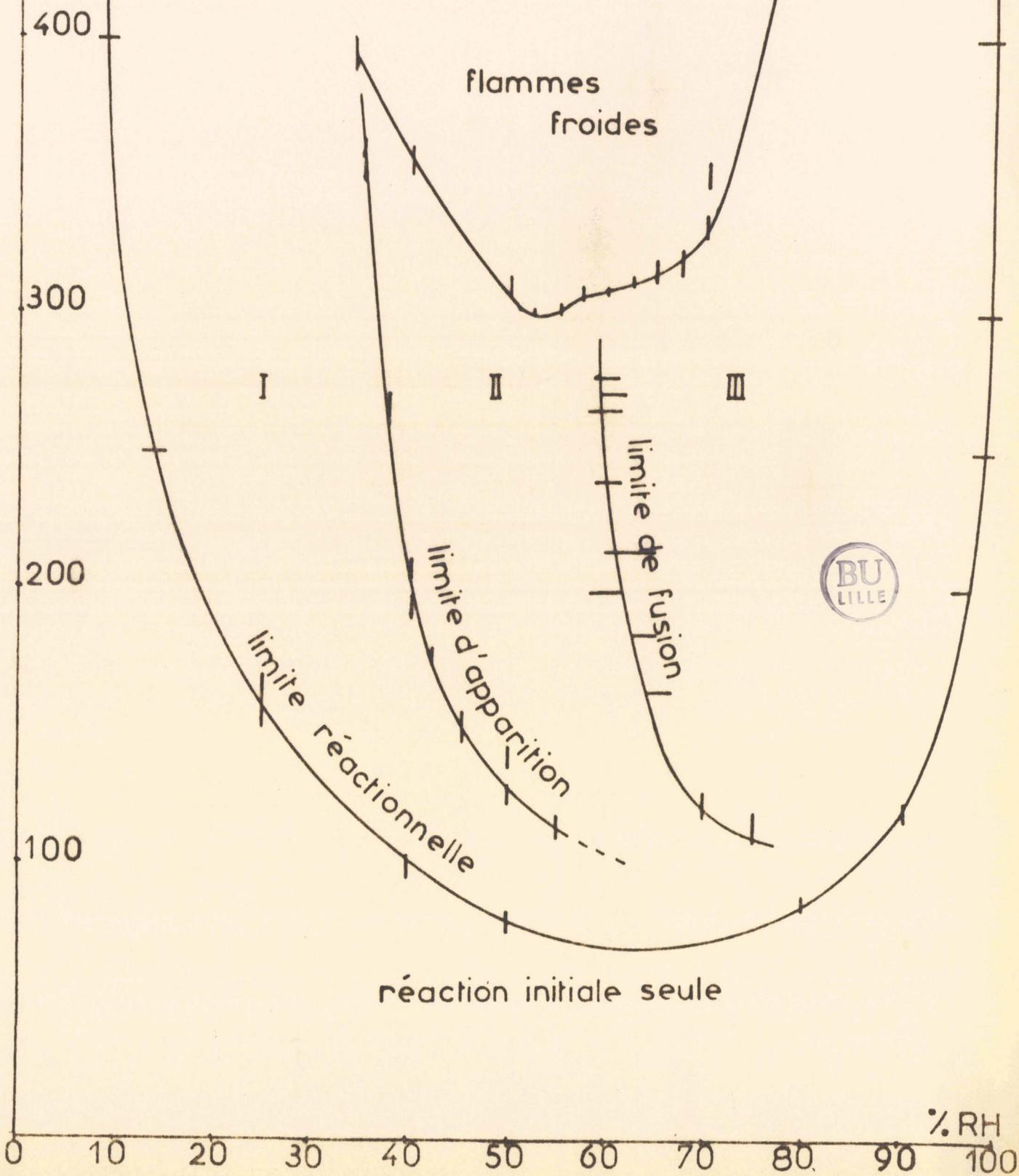
- en dessous de  $350^{\circ}\text{C}$  un mécanisme de basse température
- au dessus de  $450^{\circ}\text{C}$  un mécanisme de haute température
- pour des températures comprises entre  $350^{\circ}\text{C}$  et  $450^{\circ}\text{C}$  un mécanisme qui est la superposition des deux autres.

Etudions en particulier la combustion de basse température du propane. Quand on envoie dans un réacteur chauffé par exemple à  $310^{\circ}\text{C}$ , un mélange propane-oxygène de concentration donnée, sous une pression convenable, il se produit une réaction accompagnée d'une émission lumineuse. Suivant les valeurs de la concentration et de la pression les enregistrements de l'émission lumineuse sont différents. Nous pouvons donc établir des diagrammes pression-concentration où sont représentés plusieurs domaines.

Examinons l'isotherme  $310^{\circ}\text{C}$  établie par LEFEBVRE et LUCQUIN (1) fig.1. Il apparaît :

ISOTHERME 310°C

P mm Hg



- au dessus de la limite d'explosion: un domaine de flammes froides relativement peu lumineuses.

- en dessous de la "limite réactionnelle" ou limite de luminescence un domaine de réaction non lumineuse qui correspond à un mécanisme de réactions en chaînes linéaires (réaction initiale).

- un domaine de réaction lente situé entre la limite d'explosion et la limite réactionnelle. Nous avons ici un mécanisme de réactions en chaînes ramifiées. Il est divisé lui-même en trois zones I, II, III.

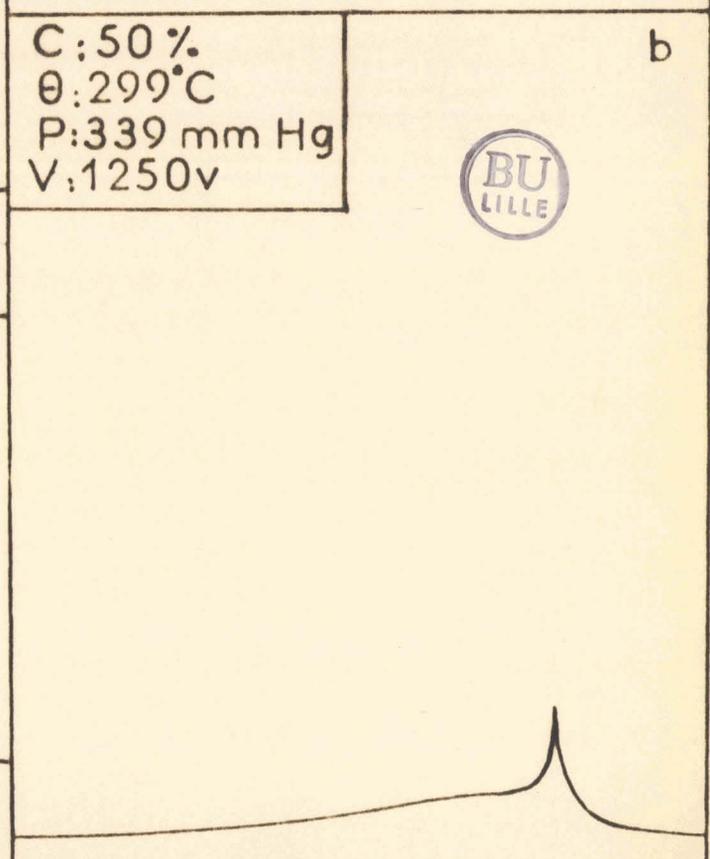
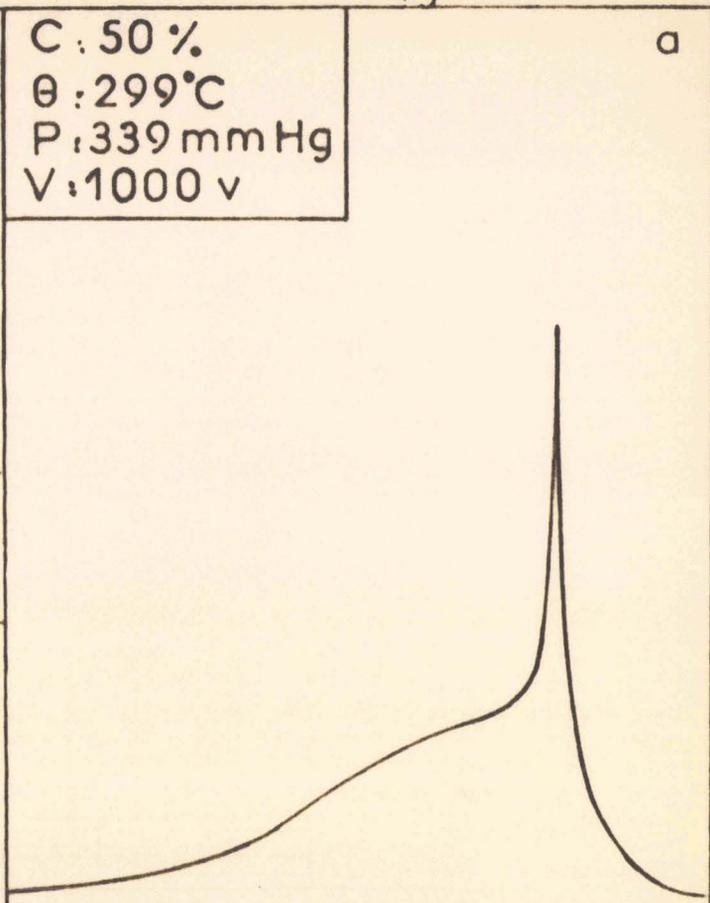
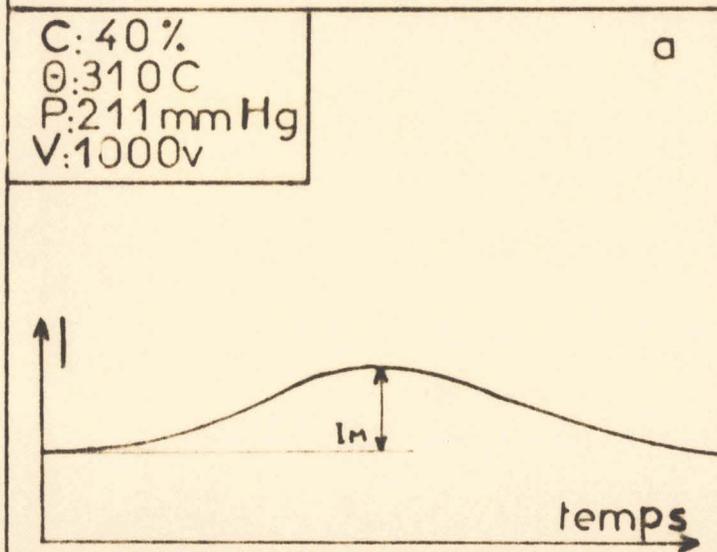
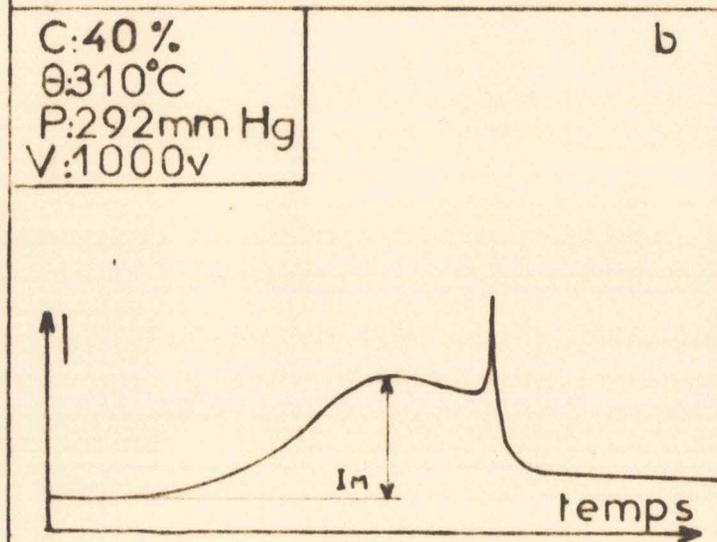
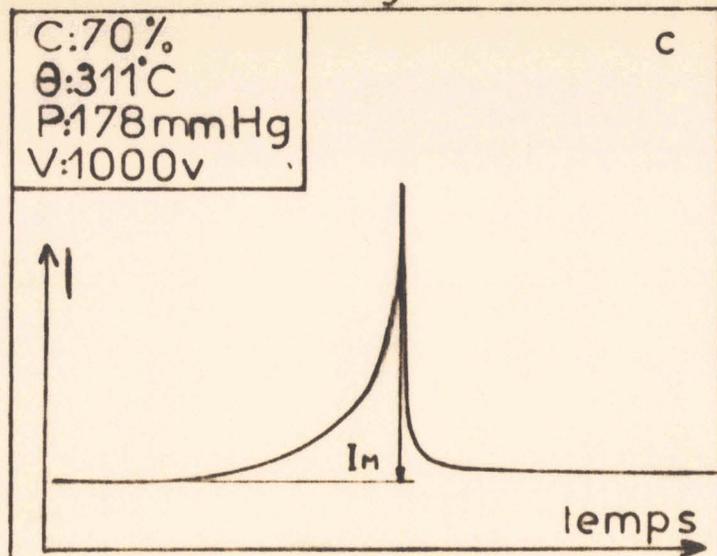
I. Aux faibles concentrations en propane, une zone comprise entre la limite réactionnelle et la "limite d'apparition du pic d'arrêt" où seule existe la réaction lente (fig.2a). Le phénomène du "pic d'arrêt" découvert par LUCQUIN (2) se manifeste par une accélération se produisant en fin de réaction et il est caractérisé sur les enregistrements d'émission lumineuse par un pic plus ou moins accentué.

II. Aux moyennes concentrations en propane, une zone comprise entre la limite d'apparition et la "limite de fusion", où la réaction lente et le pic d'arrêt sont séparés, le pic d'arrêt se produisant après le maximum de vitesse de la réaction lente (fig.2b).

III. Aux hautes concentrations en propane, une zone où le pic d'arrêt est confondu avec le maximum de vitesse de la réaction lente (fig.2c).

fig. 2

fig. 3



En se reportant au diagramme, nous voyons que l'émission lumineuse se produit dans un grand domaine paramétrique. De plus, des enregistrements simultanés de l'émission lumineuse et de la variation de pression montrent que le maximum de l'émission lumineuse a lieu sensiblement au même moment que le maximum de vitesse relatif à la courbe de variation de pression. Par conséquent, il est normal de penser que des mesures d'intensité lumineuse peuvent nous renseigner sur la cinétique de la réaction.

Un problème d'abord se pose : à quoi est due cette luminescence ?

EMELEUS (3), le premier en 1929 a spectrographié les flammes froides. Mais ce n'est que quelques années plus tard, que FOWLER et PEARSE ont montré que leur spectre était identique à celui de la fluorescence du formaldéhyde.

Récemment LOREK (4) a trouvé que la fluorescence du formaldéhyde apparaît aussi pendant la réaction lente de haute température du propane.

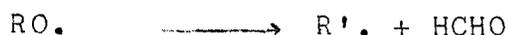
En ce qui concerne la réaction lente de basse température, au laboratoire SOCHET a mis en évidence l'existence de la fluorescence du formaldéhyde pour la réaction lente et le pic d'arrêt.

La luminescence observée lors de l'oxydation du propane serait donc due dans tout le domaine de basse température à la fluorescence du formaldéhyde. Il doit alors se produire durant la réaction du formaldéhyde dans un état excité. Notons cependant que la quantité formée est très faible ; GRAY (5) a

calculé que l'on a environ 10 molécules de formaldéhyde excité pour  $10^6$  d'hydrocarbures ayant réagi.

Il reste alors à se demander comment se forme ce formaldéhyde. De nombreuses réactions ont été suggérées, mais aucune n'est vraiment satisfaisante.

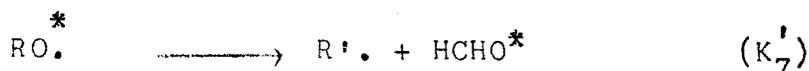
Comme RICE et RODOWSKAS (6) proposent la réaction :



et comme CULLIS et WADDINGTON (7) pensent que la réaction :



est suffisamment exothermique pour produire des radicaux peroxydiques dans un état excité et que ceux-ci peuvent entrer plusieurs fois en collision avant de perdre leur excès d'énergie vibratoire, LEFEBVRE et LUCQUIN (8) écrivent dans le schéma réactionnel relatif à la réaction lente du propane le processus suivant :



et

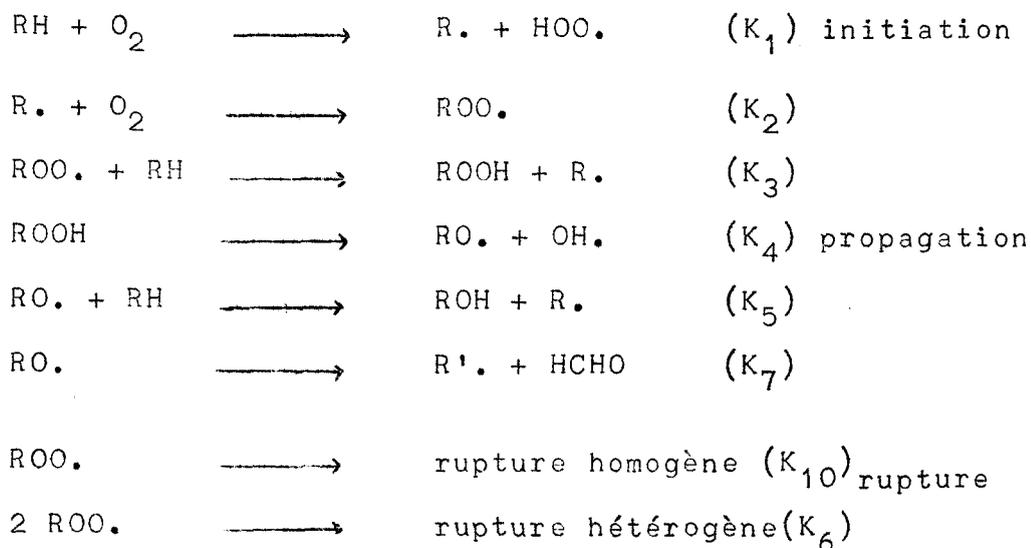


Pour étudier la cinétique de la réaction lente du propane au maximum de vitesse, LEFEBVRE (9) distingue essentiellement deux domaines :

- le domaine des faibles concentrations en propane, où on a soit une réaction lente, soit une réaction lente suivie de son pic d'arrêt.

- le domaine des hautes concentrations en propane où la réaction lente et le pic d'arrêt sont confondus au maximum de vitesse.

A. - SCHEMA REACTIONNEL POUR LES FAIBLES CONCENTRATIONS.



En appliquant la méthode de l'état quasi stationnaire au maximum de vitesse de la réaction lente et en négligeant la réaction d'initiation, l'intensité lumineuse I<sub>M</sub> se met sous la forme :

$$I_M = D K_7 (RO.)_M \frac{D K_7}{K_5 (RH)_M + K_7} \frac{K_3 (RH)_M}{K_6} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right]$$

B. - SCHEMA REACTIONNEL POUR LES HAUTES CONCENTRATIONS.

Le pic d'arrêt se produisant au moment du maximum de vitesse de la réaction lente, il faut ajouter au schéma réactionnel précédent la réaction qui est responsable de ce phénomène:



En tenant compte des conditions d'apparition du pic d'arrêt,  $I_M$  se met sous la forme :

$$I_M = \frac{D K_7 K_3 (RH)_M}{K_5 (RH)_M + K_7} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right] \left[ 1 + \frac{2 K_8}{K_6} - \frac{2 K_8 K_{10}}{K_6 K_3 (RH)_M} \right]$$

BUT DU TRAVAIL

Espérant vérifier les relations théoriques trouvées pour  $I_M$ , nous avons fait des mesures d'intensité lumineuse dans les deux domaines de concentrations précédemment définis. Pour cela nous avons étudié systématiquement l'influence des différents paramètres (concentration, température, pression partielle de propane, d'oxygène, pression totale), sur l'intensité lumineuse.

## METHODE EXPERIMENTALE

### A. - APPAREILLAGE.

L'appareil que nous avons utilisé, est une variante de l'appareil statique de MALLARD et LE CHATELIER (10) fig.4.

Il comprend essentiellement :

- un réacteur se trouvant à l'intérieur d'un four
- une installation de stockage des gaz
- une installation de vide
- des appareils de mesure.

#### 1). Le réacteur :

C'est un cylindre en verre "pyrex" ayant 10 cm de long et 22 mm de diamètre. Sur la face antérieure l'ajutage se trouve en-dessous du réacteur. Cette disposition ne gêne pas l'observation visuelle et évite l'entrée de gaz frais durant la réaction. Le réacteur enveloppé d'un manchon en duralumin, ce qui permet une meilleure homogénéisation de la température, est placé dans un four électrique cylindrique. Son extrémité postérieure fermée par une feuille de mica est reliée à un photomultiplicateur par l'intermédiaire d'un tube de tombac d'une vingtaine de centimètres de long (le mica et le tube de tombac isolent le photomultiplicateur de la chaleur).

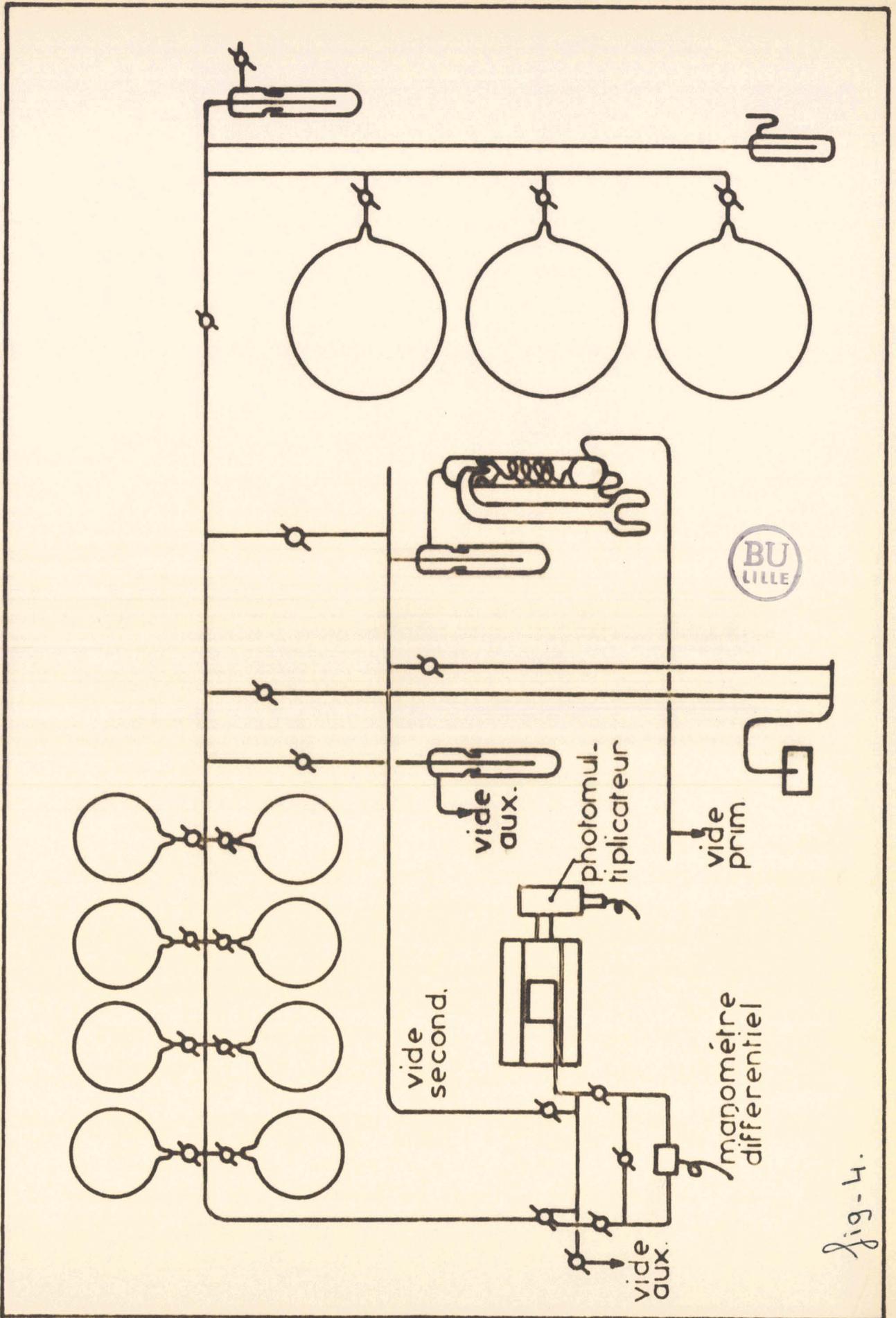


fig-4.

L'autre extrémité du four est fermée par un bouchon d'amiante percé de deux trous par lesquels passent l'ajutage et la gaine d'un thermocouple placé dans le manchon en duralumin à mi-hauteur du réacteur.

Le circuit électrique de chauffage comprend un régulateur de tension pour stabiliser la température pendant l'expérience et un alternostat Ferrix pour fixer sa valeur.

## II). L'installation de stockage des gaz.

Elle est très importante car nous avons fait de nombreuses séries de mesures en changeant la concentration entre chaque expérience.

- Les réserves principales sont constituées par trois ballons de 22 litres. Nous stockons de l'oxygène dans les deux premiers et un mélange 50 % de propane dans le troisième. A partir de ce mélange en ajoutant soit du propane pur, soit de l'oxygène, nous préparons les mélanges de concentration voulue dans les réserves secondaires. Cette manière d'opérer nous donne une bonne précision pour la concentration.

- Les réserves secondaires sont constituées par huit ballons de 2 litres. Ces ballons sont placés dans une cage métallique, ce qui nous a permis d'étudier sans danger des mélanges de concentration voisine de celle du stœchiométrique. (Nous avons ainsi huit points correspondant à des concentrations différentes pour chaque série de mesures).

### III). L'installation de vide.

L'appareil est en verre "pyrex" soudé, on peut y faire le vide grâce à des robinets spéciaux.

On distingue plusieurs circuits de vide :

1). L'installation principale qui comprend :

- une pompe à palettes Beaudouin donnant un vide primaire de  $10^{-2}$  mm de mercure.
- une trompe à vapeur de mercure susceptible de réaliser un vide secondaire de  $10^{-4}$  mm de mercure.
- deux pièges refroidis par de l'azote liquide permettant d'améliorer le vide.

2). Deux autres installations de vide primaire :

- l'une permet de faire un vide préliminaire dans le réacteur et d'évacuer directement les produits de la réaction afin que ceux-ci ne salissent pas l'ensemble de l'appareil.
- l'autre sert à vider la canalisation de gaz après chaque expérience, lorsque nous travaillons à concentration variable, car il n'est pas possible de pomper le mélange par l'installation principale quand la trompe à vapeur de mercure fonctionne. (Le vide primaire étant fait, nous pouvons alors faire un vide secondaire). Cette même installation nous permet d'ajuster la pression du mélange que nous envoyons dans le réacteur.

### IV). Les appareils de mesure .

- Nous mesurons la température grâce à un thermocouple chromel-alumel. La soudure froide est thermostatée par de l'eau contenue dans un Dewar à la température

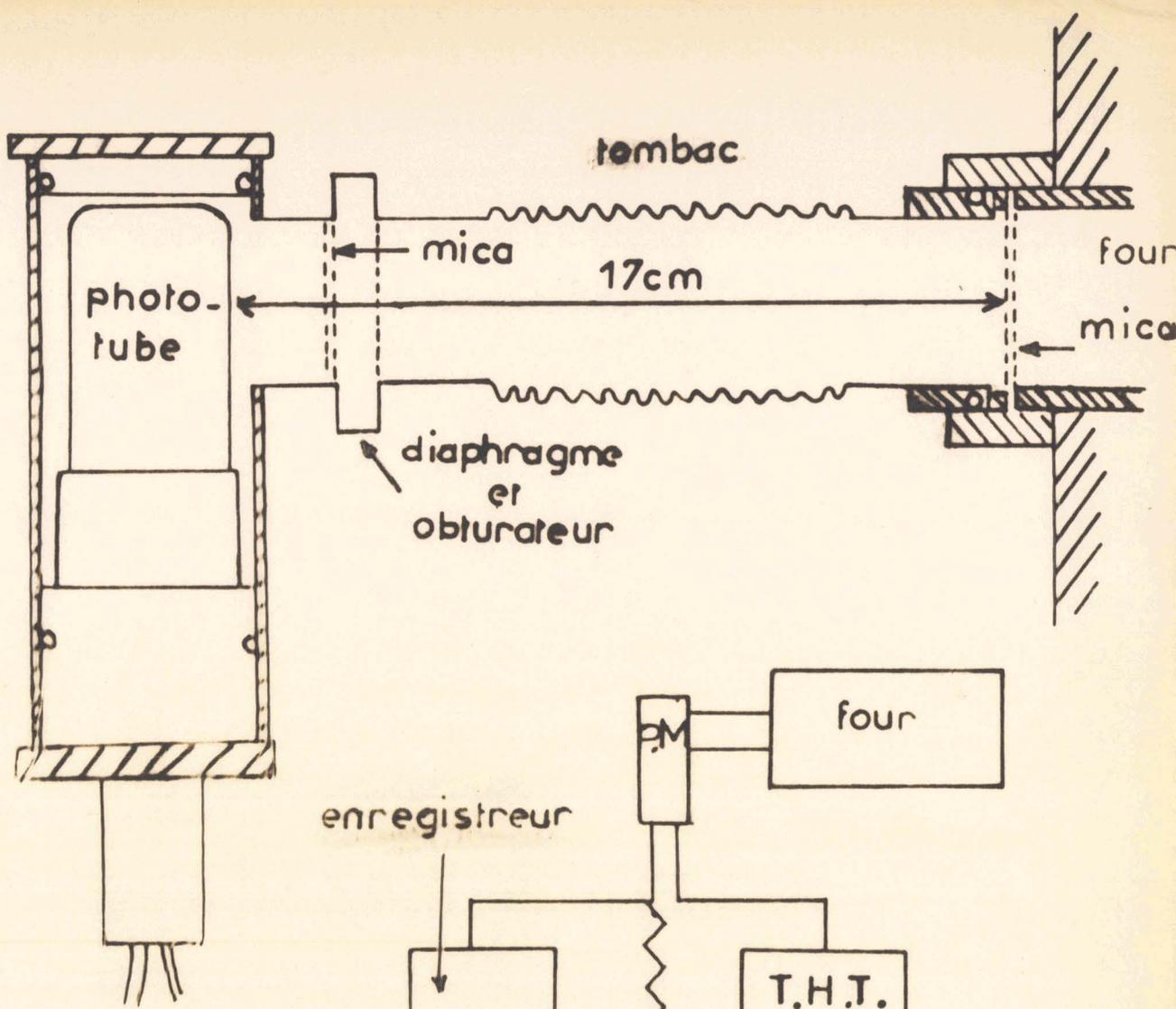
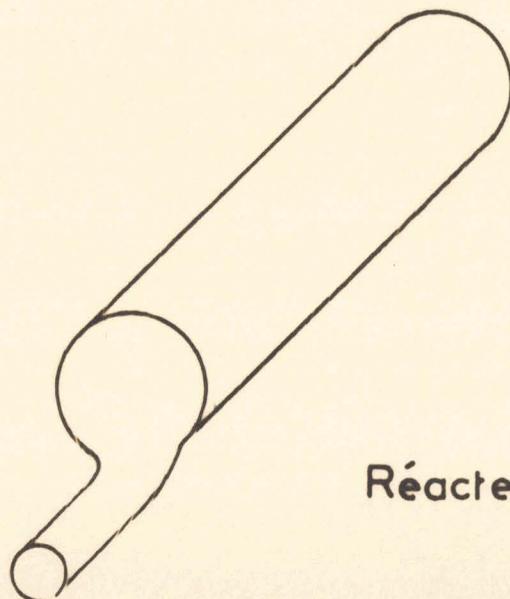
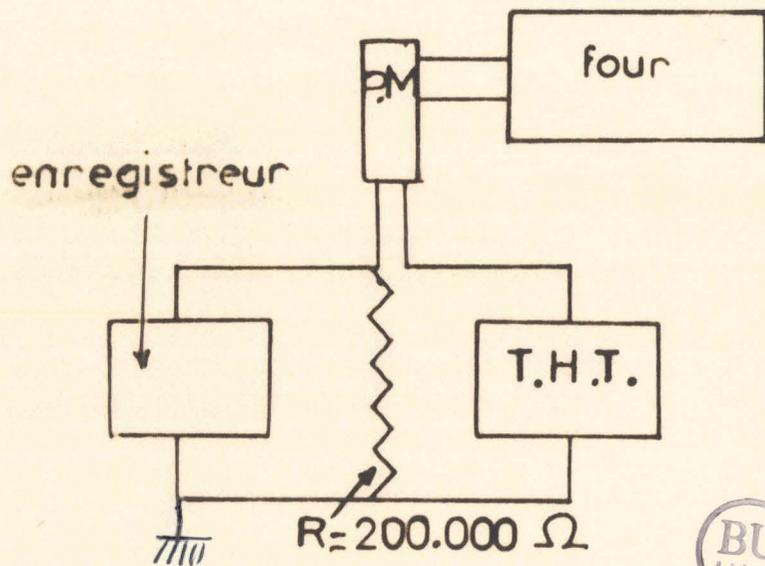


fig.5



Réacteur

ambiante, et la soudure chaude se trouve dans le manchon en duralumin, juste au milieu du réacteur. La lecture de la température se fait sur un potentiomètre MECI type ESPM.

- Pour enregistrer l'intensité lumineuse pendant la réaction, nous utilisons un photomultiplicateur IP 21 de marque R.C.A. relié à une haute tension ALS 349 de marque C.R.C. En faisant varier la tension d'alimentation, nous pouvons obtenir différentes sensibilités. C'est cette tension représentant la différence de potentiel aux bornes d'une résistance de 200.000 ohms intercalée dans le circuit de la cellule (fig.5) qui est envoyée à un enregistreur Varian modèle G.10. Son impédance d'entrée est de 50.000 ohms et son temps de réponse est de l'ordre d'une seconde. L'appareil est muni de deux moteurs qui donnent des vitesses de déroulement du papier différentes. Le choix du moteur est fonction de la durée de la réaction.

- Un manomètre différentiel 262 H de marque A.C.B. et un enregistreur identique au précédent permettent d'enregistrer au cours d'une réaction la variation de la différence entre la pression des gaz dans le réacteur et celle du gaz dans la réserve secondaire au moment de la fermeture du robinet d'introduction du mélange dans le réacteur.

#### B. - PRODUITS UTILISES.

L'oxygène provient de l'Air Liquide et est purifié par passage dans un piège refroidi à  $-80^{\circ}\text{C}$  par un mélange acétone-carboglace.

Le propane est du Pure Grade 99 % de la Phillips Petroleum Compagny. Les impuretés sont de l'éthane et de l'isobutane.

### C. - PREPARATION DES MELANGES.

Avant de commencer un mélange, nous rinçons les ballons de stockage et la canalisation de gaz préalablement vidés, avec le gaz que nous introduirons le premier, c'est à dire celui qui a la plus faible pression. La pression du gaz est suivie sur un manomètre à mercure. Quand la pression désirée est atteinte, nous fermons le robinet du ballon et nous faisons le vide dans la canalisation. Après avoir rincé celle-ci avec le second constituant, nous l'introduisons dans le ballon. Pour éviter que le gaz ne s'échappe, nous ouvrons le robinet de la réserve quand la pression dans la canalisation est supérieure à celle du premier constituant dans le ballon. Les lectures sur les manomètres sont faites à 0,5 mm près.

Remarque: Nous avons observé dès les premières expériences que l'intensité lumineuse et surtout la période d'induction sont sensibles à l'état de paroi du réacteur, il est donc nécessaire d'opérer avec le même état de paroi.

Pour cela, entre chaque expérience nous faisons le vide dans le réacteur pendant 10 minutes, et pour chaque série de mesures nous supprimons systématiquement les trois premières. Cette manière d'opérer nous donne un état de paroi que nous ne connaissons pas, mais qui est pratiquement constant.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### A. - DOMAINE DES FAIBLES CONCENTRATIONS EN PROPANE

#### I). Influence de la pression partielle d'oxygène (fig.6)

Nous avons fait deux séries de mesures à 310°C, dans un domaine de concentration allant de 50 à 15 %, la présence de la limite réactionnelle ne nous ayant pas permis de descendre en dessous de 15 %.

-Pour une pression partielle de propane égale à 72 mm Hg et différentes pressions partielles d'oxygène (de 408 à 72 mm Hg), nous avons enregistré l'émission lumineuse. La courbe donnant l'intensité lumineuse mesurée en mm en fonction de la pression partielle initiale d'oxygène est une droite de pente négative et faible :

$$\frac{\Delta I_M}{\Delta PO_2} \neq \frac{1 \text{ mm}}{100 \text{ mm Hg}}$$

-Pour une pression partielle de propane égale à 90 mm Hg, nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène de 360 à 90 mm Hg. La courbe obtenue est tout à fait semblable : droite de pente  $\frac{2 \text{ mm Hg}}{100 \text{ mm Hg}}$ .

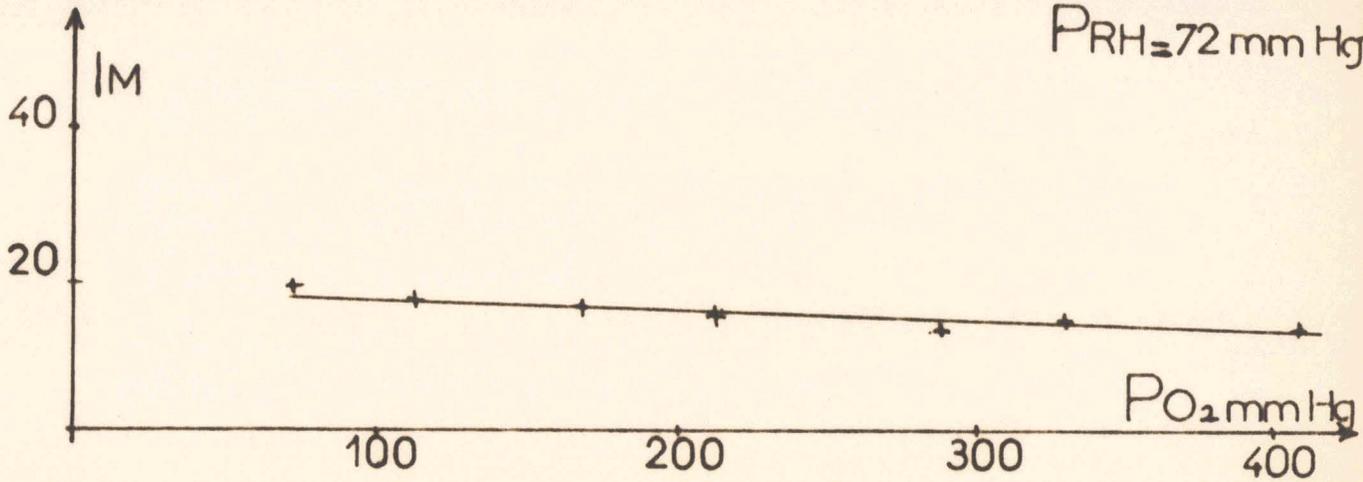
-Pour s'assurer que la pente très faible de la droite n'est pas due à une erreur d'expérience, par exemple une petite variation de la température du four ou de la tension d'alimentation (V) du photomultiplicateur, nous

fig.6

$\theta = 310^{\circ}\text{C}$

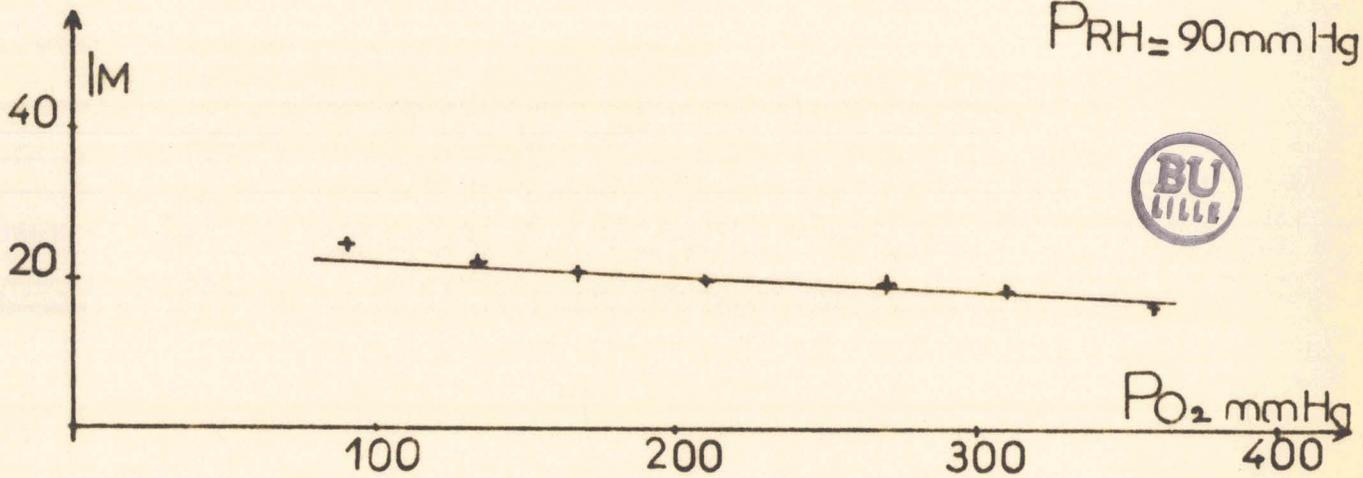
$V = 980\text{ v}$

$P_{RH} = 72\text{ mm Hg}$

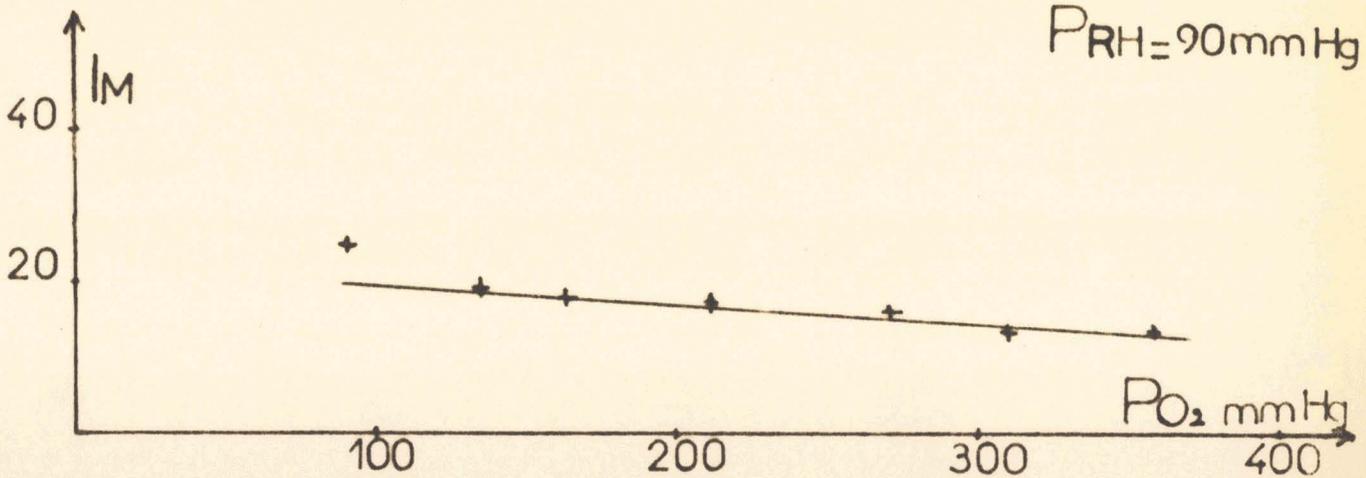


$V = 940\text{ v}$

$P_{RH} = 90\text{ mm Hg}$



$P_{RH} = 90\text{ mm Hg}$



avons refait la série de mesures dans l'autre sens en commençant par les pressions les plus faibles. La courbe  $I_M = f (P_{O_2})_o$  est identique.

De cette étude, nous pouvons conclure qu'à température et à pression partielle de propane constantes, dans un domaine de concentrations allant de 15 à 50 %, l'intensité lumineuse ne dépend pratiquement pas de la pression partielle d'oxygène. Ce résultat est en accord avec la théorie qui donne pour  $I_M$  une relation indépendante de la pression partielle d'oxygène.

II). Influence de la pression partielle de propane (fig.7)

Pour une série de mesures faite à température constante (310°C) sous une pression partielle d'oxygène de 150 mm Hg et pour des pressions partielles de propane variant de 150 à 40 mm Hg, c'est à dire dans un domaine de concentrations allant de 25 à 50 %, nous avons tracé la courbe  $I_M = f (P_{RH})_o$  et essayé de déterminer son équation mathématique.

LEFEBVRE et LUCQUIN (8) ayant trouvé par des dosages chromatographiques en phase gazeuse que dans le domaine de concentrations allant de 20 à 50 %, les quantités de propane initiale et au maximum de vitesse sont proportionnelles et que le rapport  $\frac{(C_3H_8)_M}{(C_3H_8)_o} = 0,75$ , la courbe représentant l'intensité lumineuse en fonction de la pression partielle de propane au maximum de vitesse est la même que

celle en fonction de la pression initiale, seule l'échelle des abscisses est différente.

L'intensité lumineuse étant donnée par la relation:

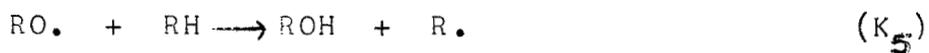
$$I_M = \frac{D K_7}{K_5 (RH)_M + K_7} \frac{K_3 (RH)_M}{K_6} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right]$$

trois cas peuvent se présenter :

1) la réaction :



est négligeable devant la réaction :



c'est à dire  $K_5 (RH)_M \gg K_7$

$I_M$  se met sous la forme :

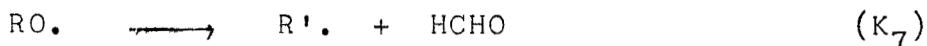
$$I_M = \frac{D K_7 K_3}{K_5 K_6} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right]$$

et la courbe  $I_M = f (P_{RH})$  est une droite.

2) la réaction :



est négligeable devant la réaction :



c'est à dire  $K_7 \gg K_5 (RH)_M$

$I_M$  est de la forme :

$$I_M = \frac{D K_3}{K_6} \left[ K_3 (RH)_M^2 - K_{10} (RH)_M \right]$$

ou

$$I_M = \frac{D K_3}{K_6} \left[ 0,75^2 K_3 (RH)_0^2 - 0,75 K_{10} (RH)_0 \right]$$

et la courbe  $I_M = f (P_{RH})$  est une parabole.

3) Les deux réactions ont la même importance, la courbe expérimentale  $I_M = f (P_{RH})$  n'est ni une droite, ni une parabole.

La courbe expérimentale est un arc de parabole d'équation :

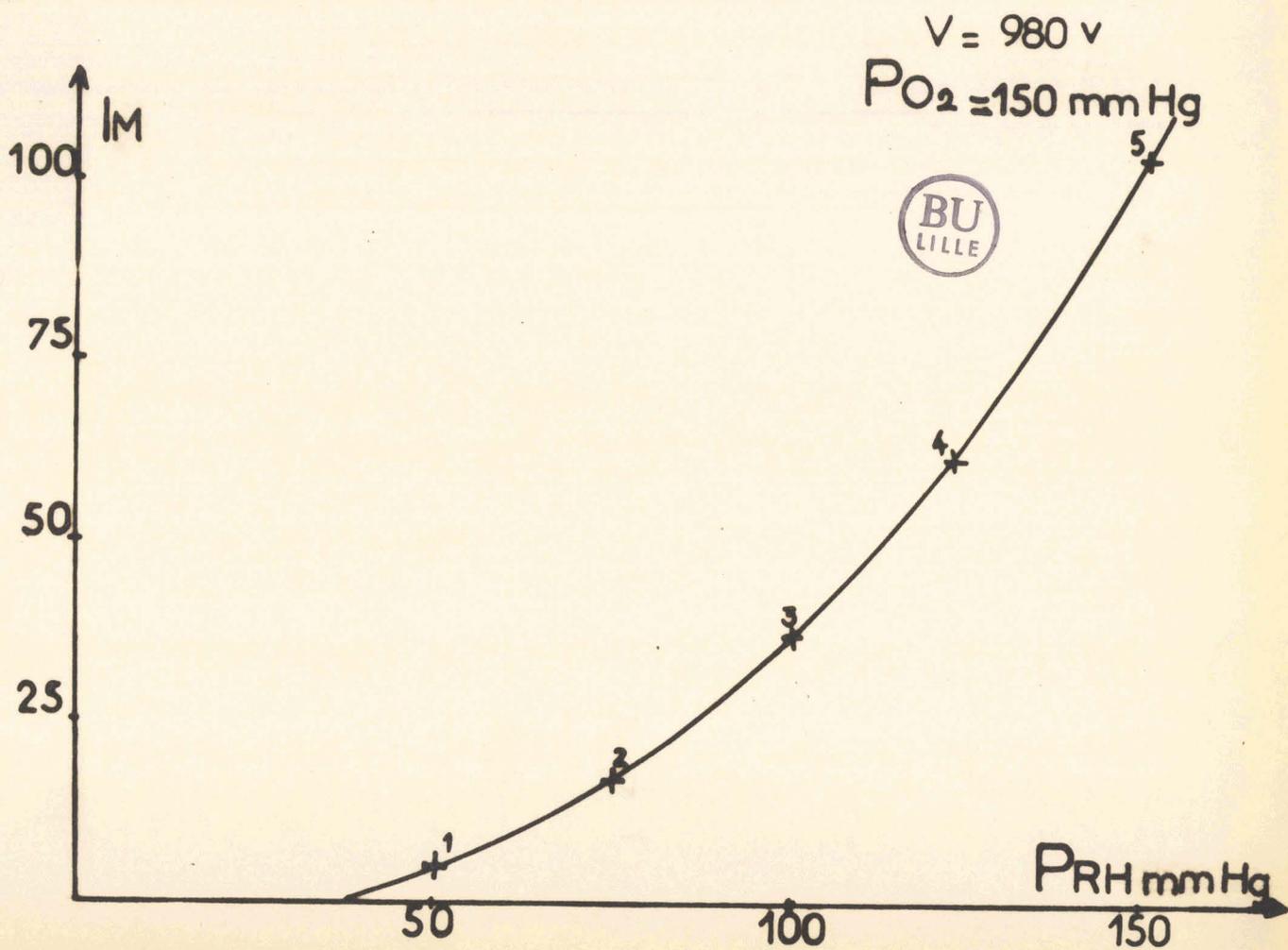
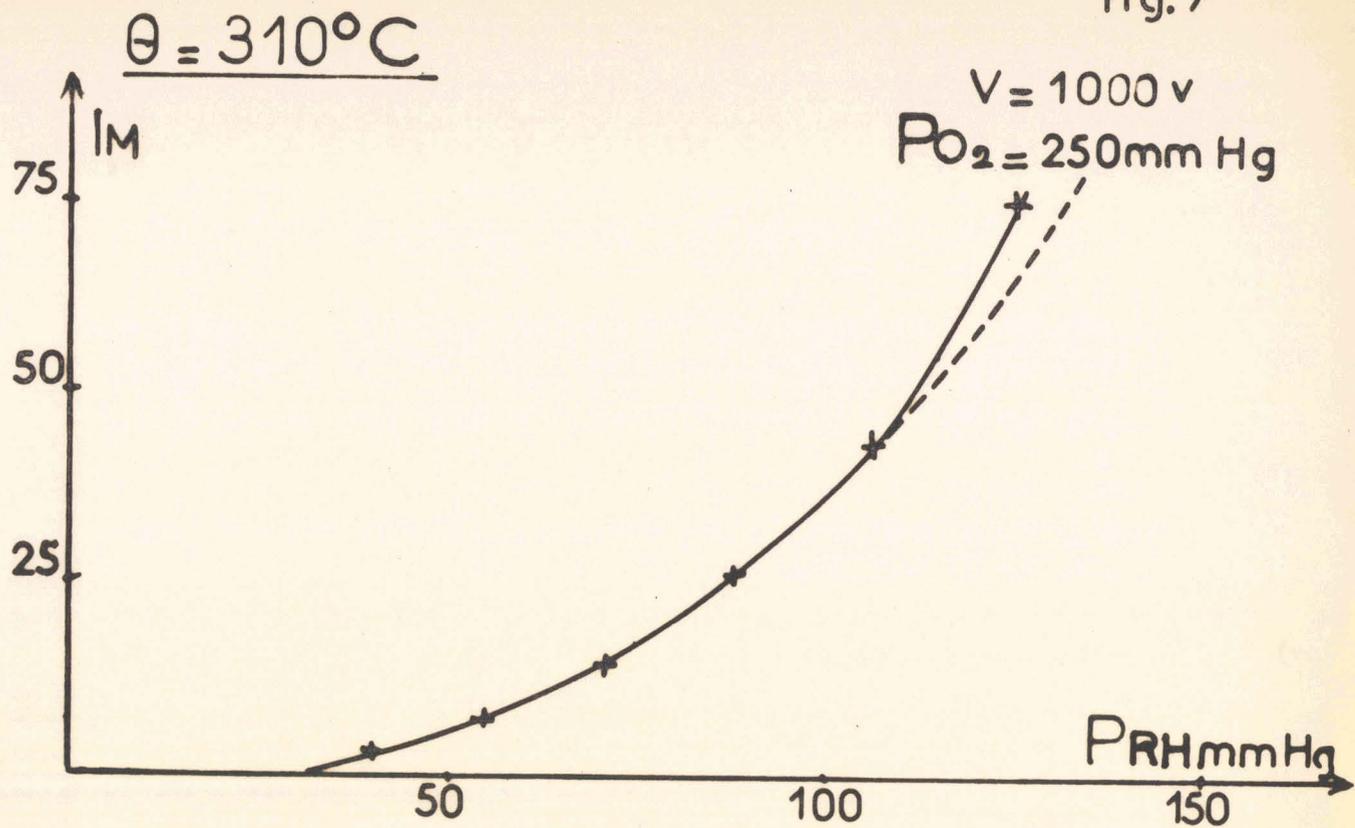
$$I_M = 0,69 \times 10^{-2} (RH)_0^2 - 0,49 (RH)_0 + C$$

Il semble que la présence du terme C, alors que d'après l'étude théorique  $I_M$  est de la forme :

$$I_M = \frac{D K_3}{K_6} \left[ (0,75)^2 K_3 (RH)_0^2 - 0,75 K_{10} (RH)_0 \right]$$

peut être expliquée par le fait que nous avons négligé la réaction d'initiation dans les calculs. Celle-ci devient de moins en moins négligeable au fur et à mesure que l'on se rapproche de la limite réactionnelle. Nous trouvons bien pour C des valeurs différentes et croissantes suivant

fig. 7



que l'équation mathématique de  $I_M$  est déterminée à partir des points de plus en plus voisins de la limite réactionnelle.

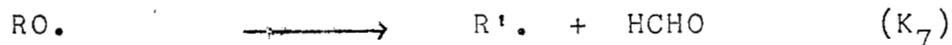
Points expérimentaux	:	C.
(1 et 2)	:	21,7
(2 et 3)	:	
(2 et 3)	:	11,25
(3 et 4)	:	
(3 et 4)	:	9,25
(4 et 5)	:	



Nous pouvons déduire de l'équation trouvée pour  $I_M$  :  
-que la réaction de formation des alcools :



est négligeable devant la réaction de décomposition du radical alkoxyde



- et qu'à 310°C le rapport :

$$\frac{K_3}{K_{10}} = \frac{69 \cdot 10^{-2}}{49 \times 0,75} = 1,9 \times 10^{-2}$$

En se reportant à la courbe expérimentale, nous voyons que  $I_M$  devient nul pour  $P_{RH} = 37$  mm Hg ou  $P_T = 187$  mm Hg, ce qui donne une concentration en propane de 37/187 soit 19,8 %. Ce point correspond à la limite réactionnelle que nous avons tracée sur l'isotherme 310°C.

Une autre série de mesures faite pour une pression partielle d'oxygène de 250 mm Hg et des concentrations de 14 à 33,33 %, nous a permis de voir qu'elle était l'allure de la courbe  $I_M = f(P_{RH})$  aux pressions plus élevées.

Pour des pressions partielles de propane inférieures à 100 mm Hg, c'est à dire pour des pressions totales inférieures à 350 mm Hg, il s'agit d'un arc de parabole d'équation semblable à celle trouvée précédemment:

$$I_M = 0,66 \times 10^{-2} (RH)_0^2 - 0,35 (RH)_0 + C$$

$$\text{avec } 1,5 < C < 11$$

Ici le rapport :

$$\frac{K_3}{K_{10}} = \frac{66 \times 10^{-2}}{35 \times 0,75} = 2,5 \times 10^{-2}$$

Pour des pressions totales supérieures à 350 mm Hg, la courbe expérimentale s'écarte de cet arc de parabole (voir courbe en pointillé) ; cela veut dire que dans ce cas,

la réaction :



n'est plus négligeable devant la réaction :



Ce fait expérimental a déjà été signalé par différents auteurs (10) (11) qui ont étudié l'influence de la pression sur la formation d'alcool.

### III). Influence de la pression totale (fig.8)

Avec le mélange 31 % nous avons fait varier la pression totale de 398 à 211 mm Hg.

Comme l'intensité lumineuse est quasi indépendante de la pression partielle d'oxygène, il est normal d'obtenir des résultats semblables aux précédents.

Nous trouvons en effet que  $I_M$  est de la forme :

$$I_M = 0,37 \times 10^{-2} (P_T)_0^2 - 0,76 (P_T)_0 + 6,52$$

ou

$$I_M = 0,39 \times 10^{-2} (\text{RH})_0^2 - 0,25 (\text{RH})_0 + 6,52$$

(Nous avons pris pour C une valeur moyenne)

et que :

$$\frac{K_3}{K_{10}} = \frac{39 \times 10^{-2}}{24 \times 0,75} = 2,1 \times 10^{-2}$$

fig. 9

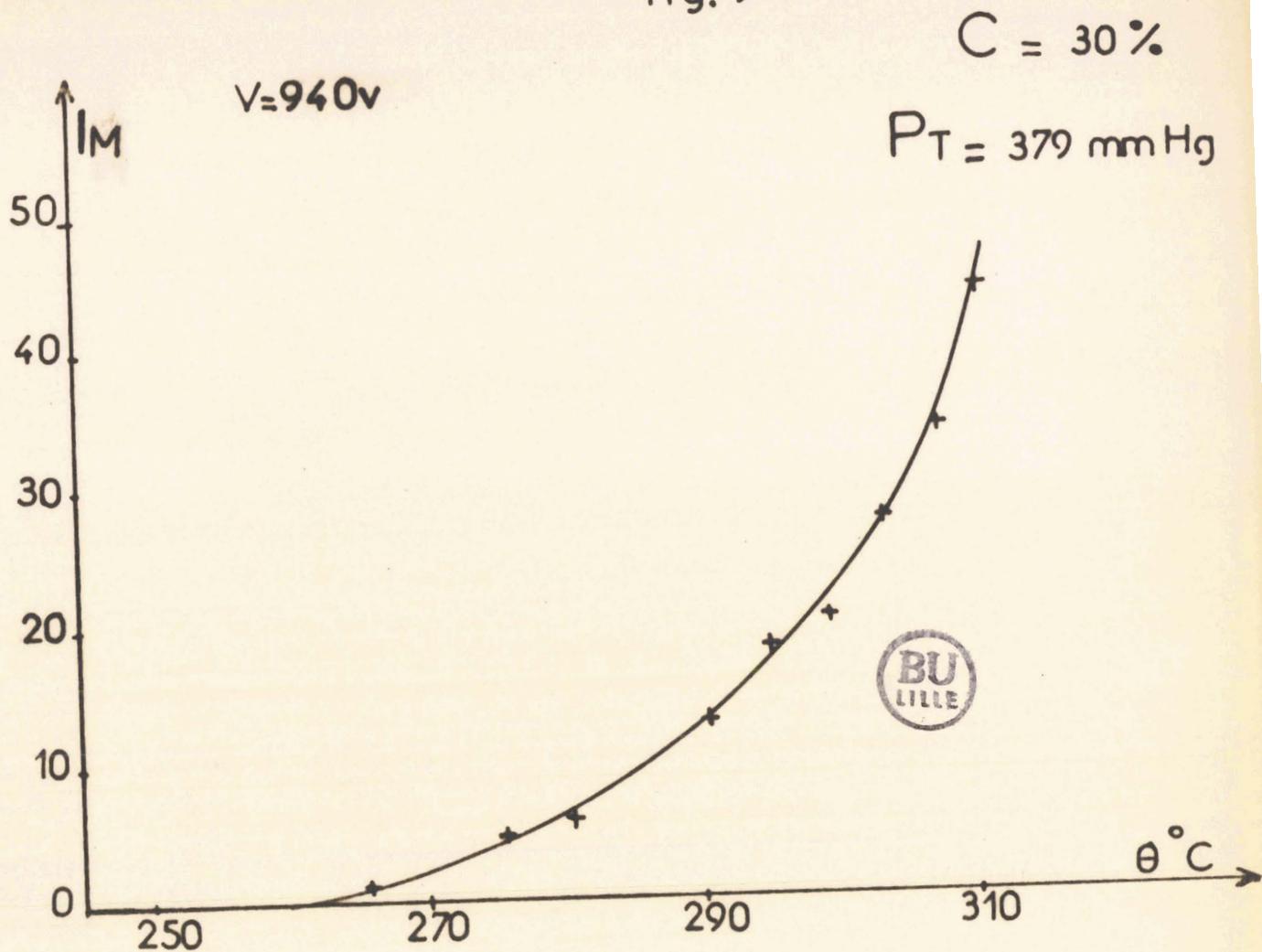
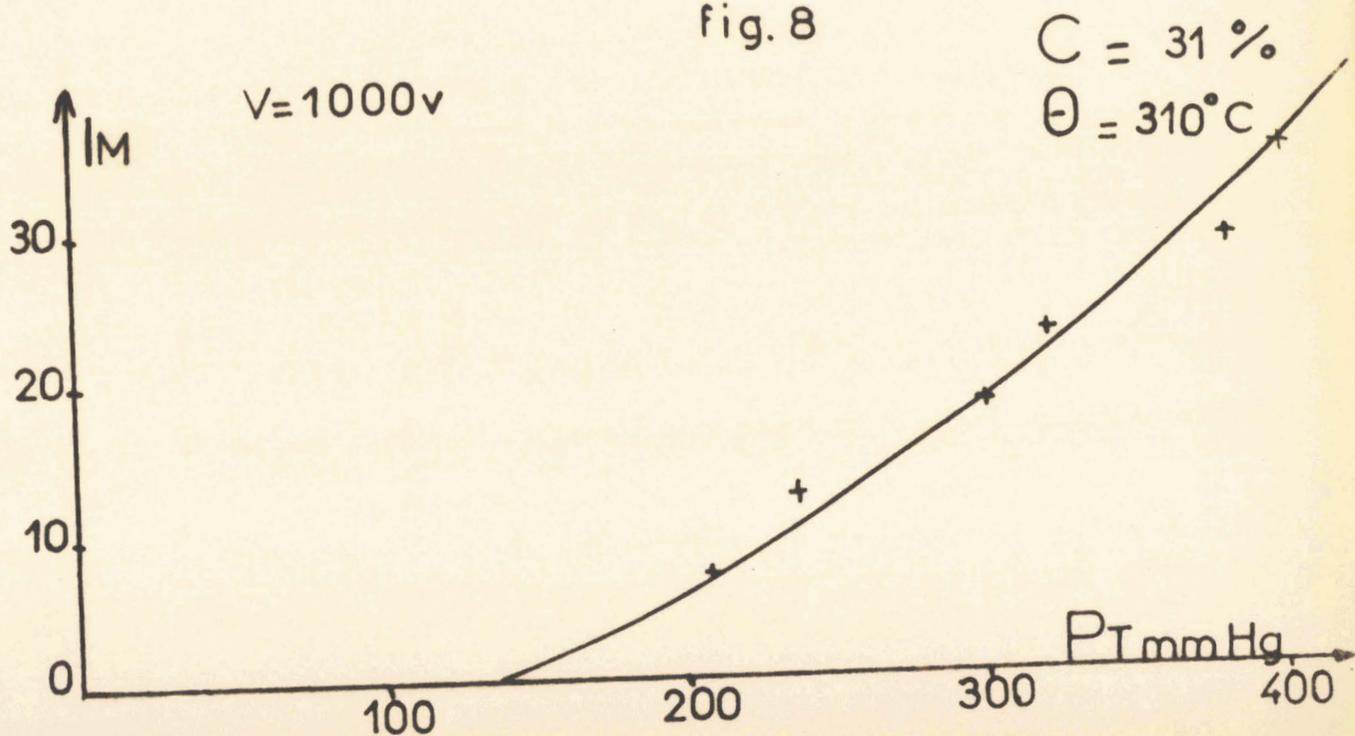


fig. 8



IV). Influence de la température (fig.9)

Pour un mélange 30 %, nous avons étudié l'influence de la température, la pression totale étant de 379 mm Hg :  $I_M$  décroît très vite avec la température.

V). Conclusion.

Dans le domaine des faibles concentrations en propane, les mesures de l'intensité de l'émission lumineuse que nous avons faites, nous ont permis :

- de retrouver des points sur la limite réactionnelle à 310°C par extrapolation des courbes que nous avons tracées.

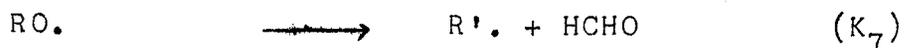
- de vérifier que l'intensité lumineuse est pratiquement indépendante de la pression partielle d'oxygène et que pour des pressions inférieures à 350 mm Hg, elle se met sous la forme :

$$I_M = \frac{D K_3 (RH)_M}{K_6} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right]$$

- d'en déduire que dans ce cas, la réaction :



est négligeable devant la réaction :



- de trouver qu'à 310°C le rapport  $\frac{K_3}{K_{10}}$  est sensiblement égal à  $2 \times 10^{-2}$ .

B. - DOMAINE DES HAUTES CONCENTRATIONS EN PROPANE.

I). Influence de la pression partielle d'oxygène.

Nous avons travaillé à 310°C et sous différentes pressions partielles de propane : 384 - 324 - 274,4 - 195 - 162,5 mm Hg, couvrant ainsi le domaine de concentrations allant de 65 à 94 %.

- Les courbes (fig.10) représentant l'intensité de l'émission lumineuse en fonction de la pression partielle d'oxygène ont une partie linéaire quelque soit la pression partielle de propane.

- Dans le tableau suivant, nous avons reporté pour chaque valeur de la pression partielle de propane, les limites du domaine où la courbe  $I_M = f(P_{O_2})$  est linéaire.

$(P_{RH})_o$	$I_M = f(P_{O_2})_o$ est linéaire pour
384 mm Hg	$(P_{O_2})_o < 62,5$ mm Hg C > 86 %
324 mm Hg	$(P_{O_2})_o < 52,7$ mm Hg C > 86 %
275,5 mm Hg	$(P_{O_2})_o < 45$ mm Hg C > 86 %
195 mm Hg	21,5 mm Hg < $(P_{O_2})_o$ < 70 mm Hg 73,5 % < C < 90 %
162,5 mm Hg	28 mm Hg < $(P_{O_2})_o$ < 63 mm Hg 72 % < C < 85 %

fig. 10

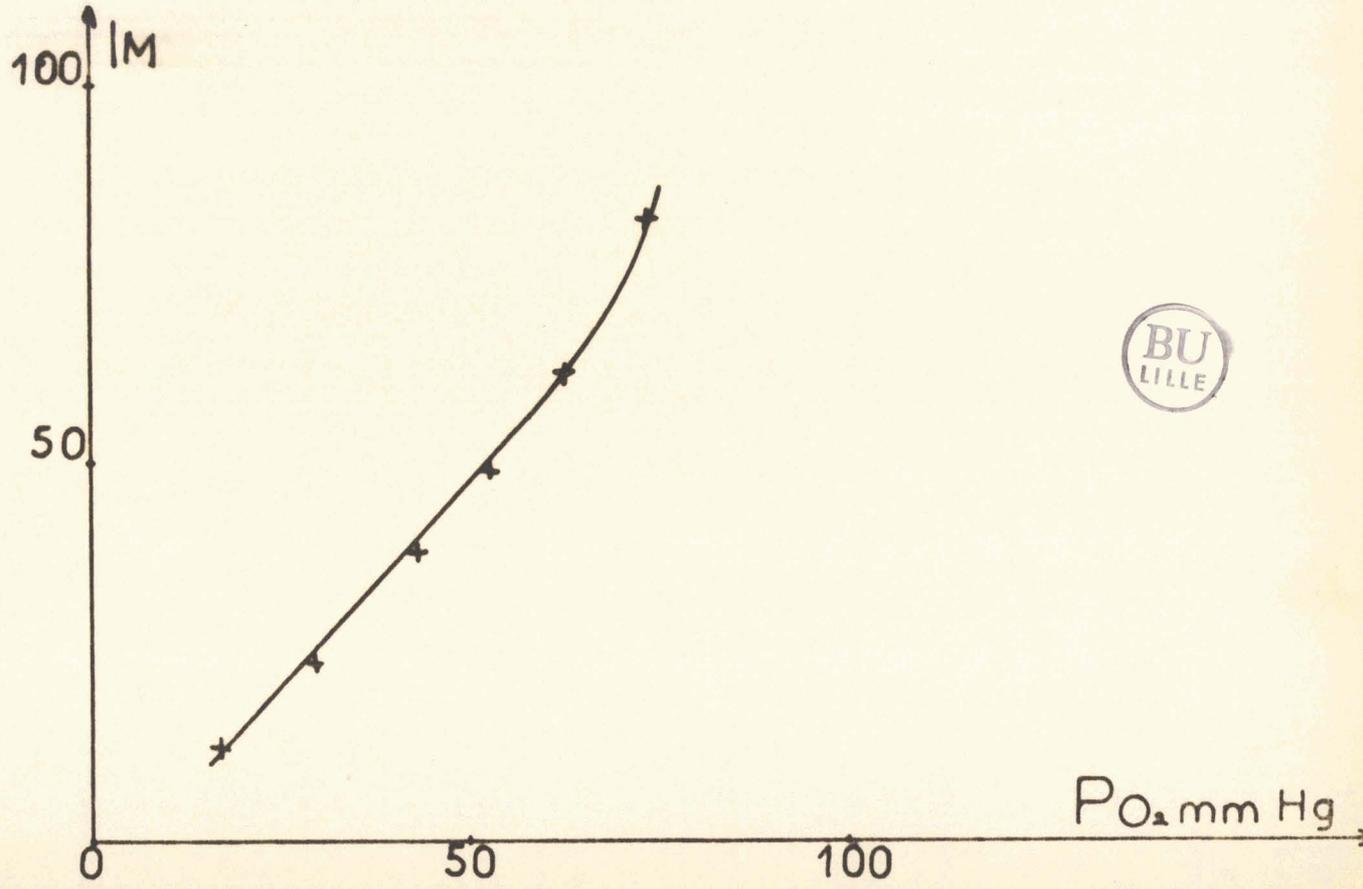
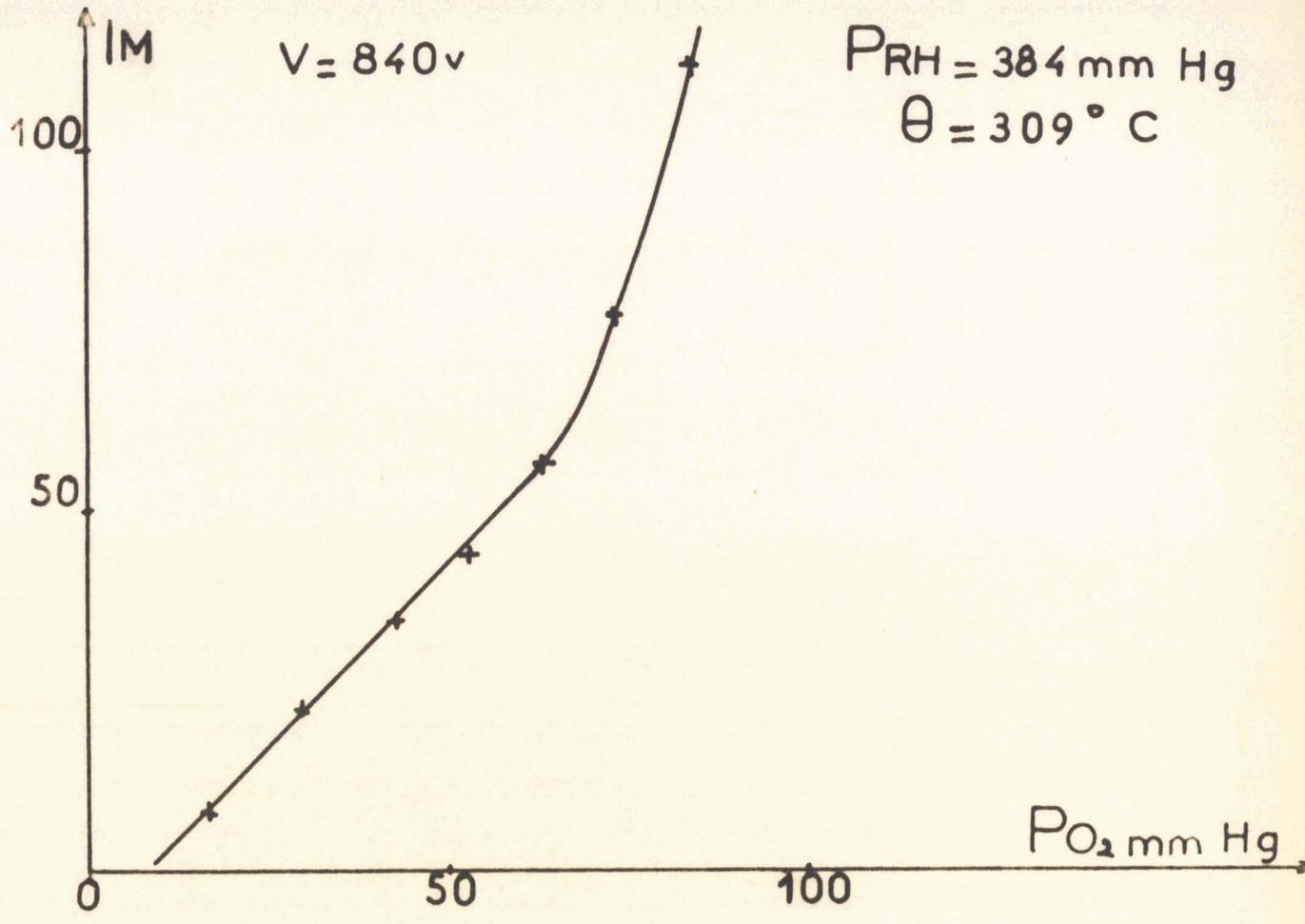


fig. 10

$\theta = 309^\circ\text{C}$

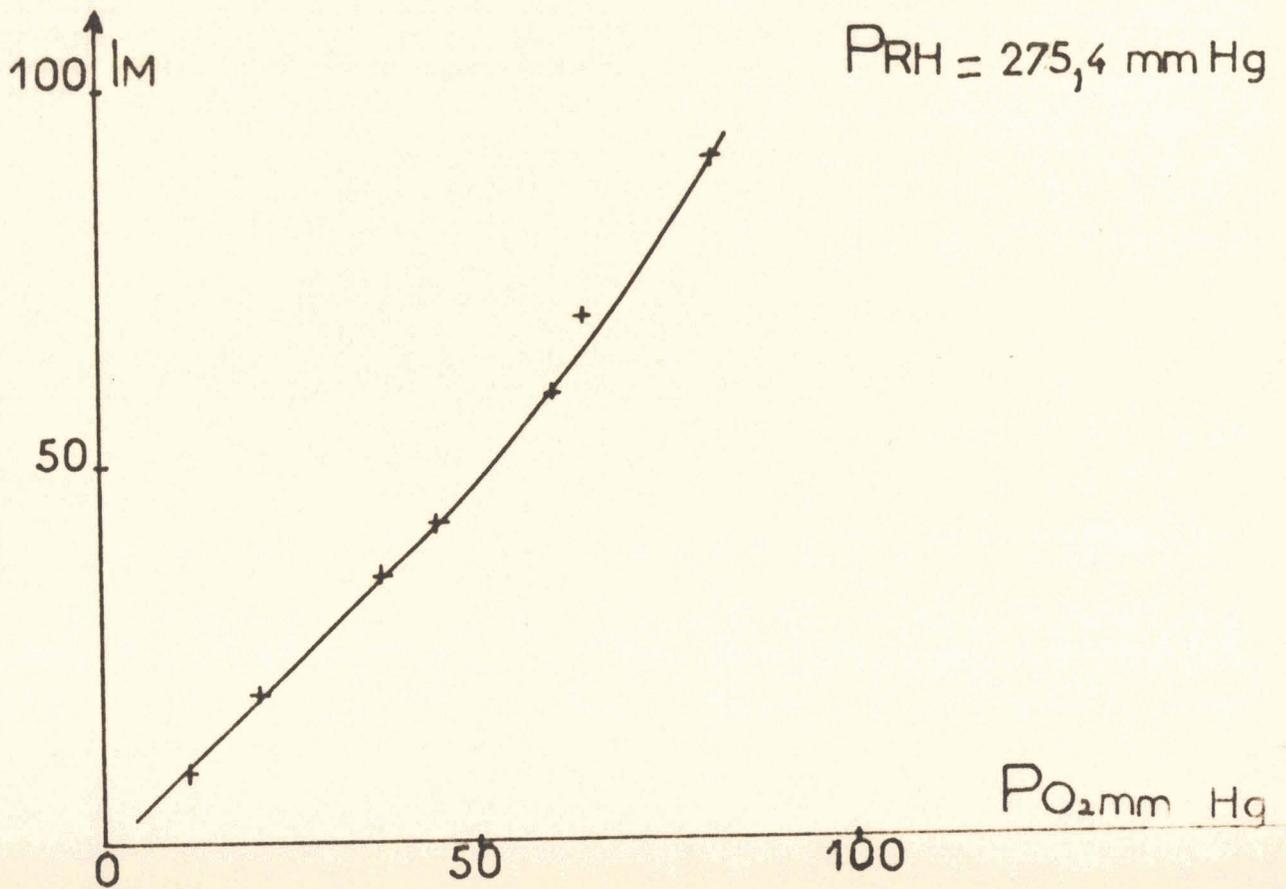
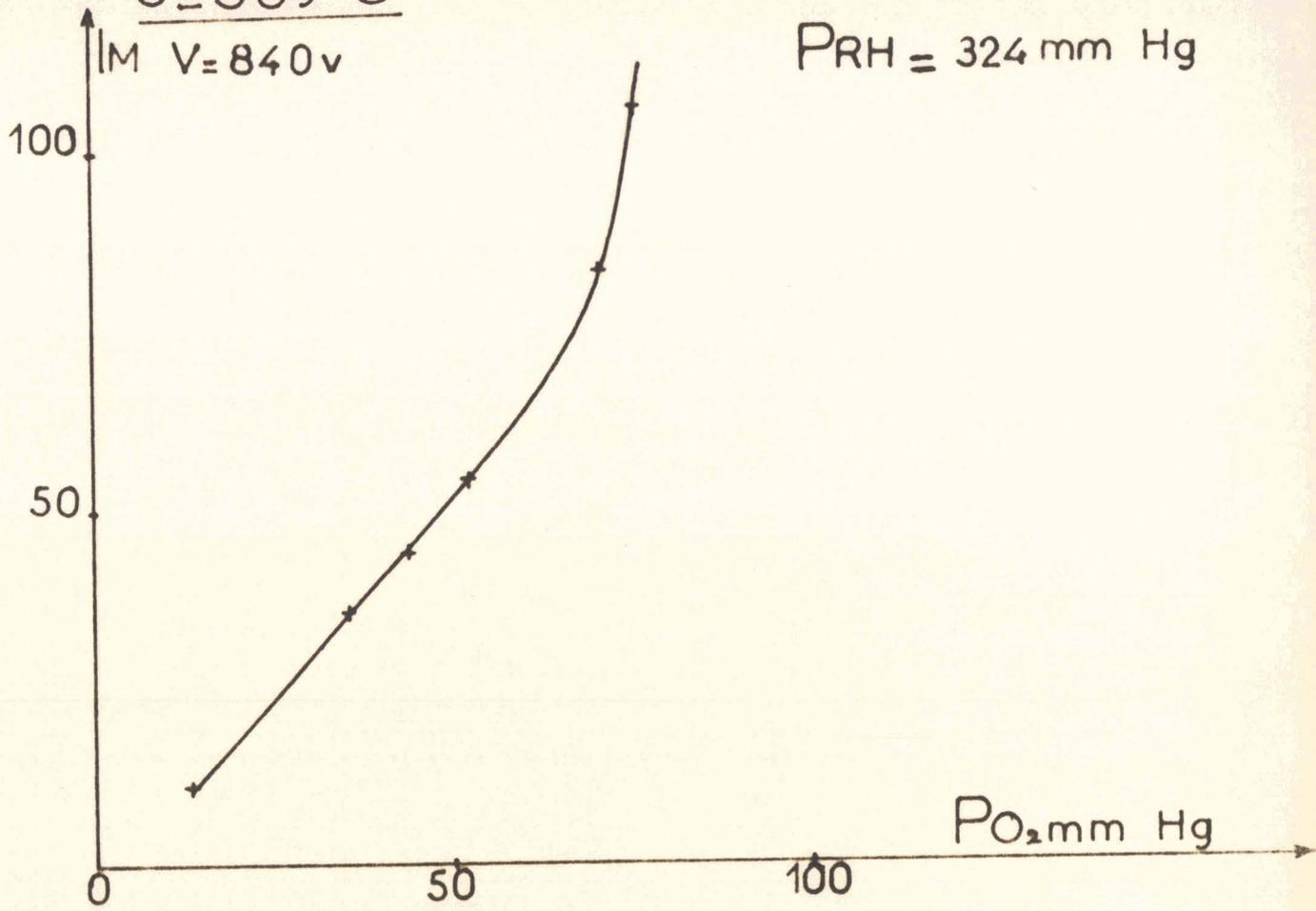
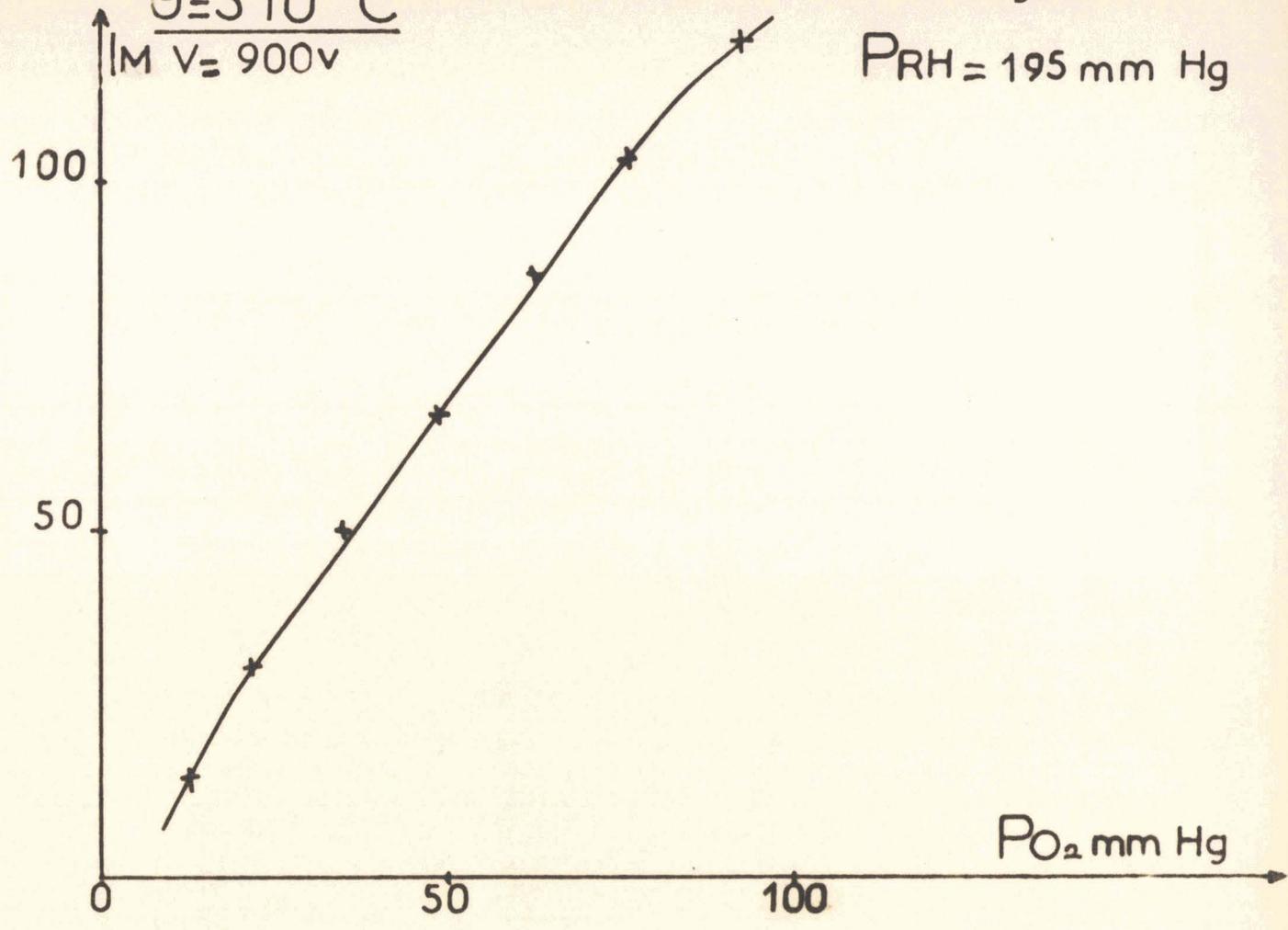


fig.10

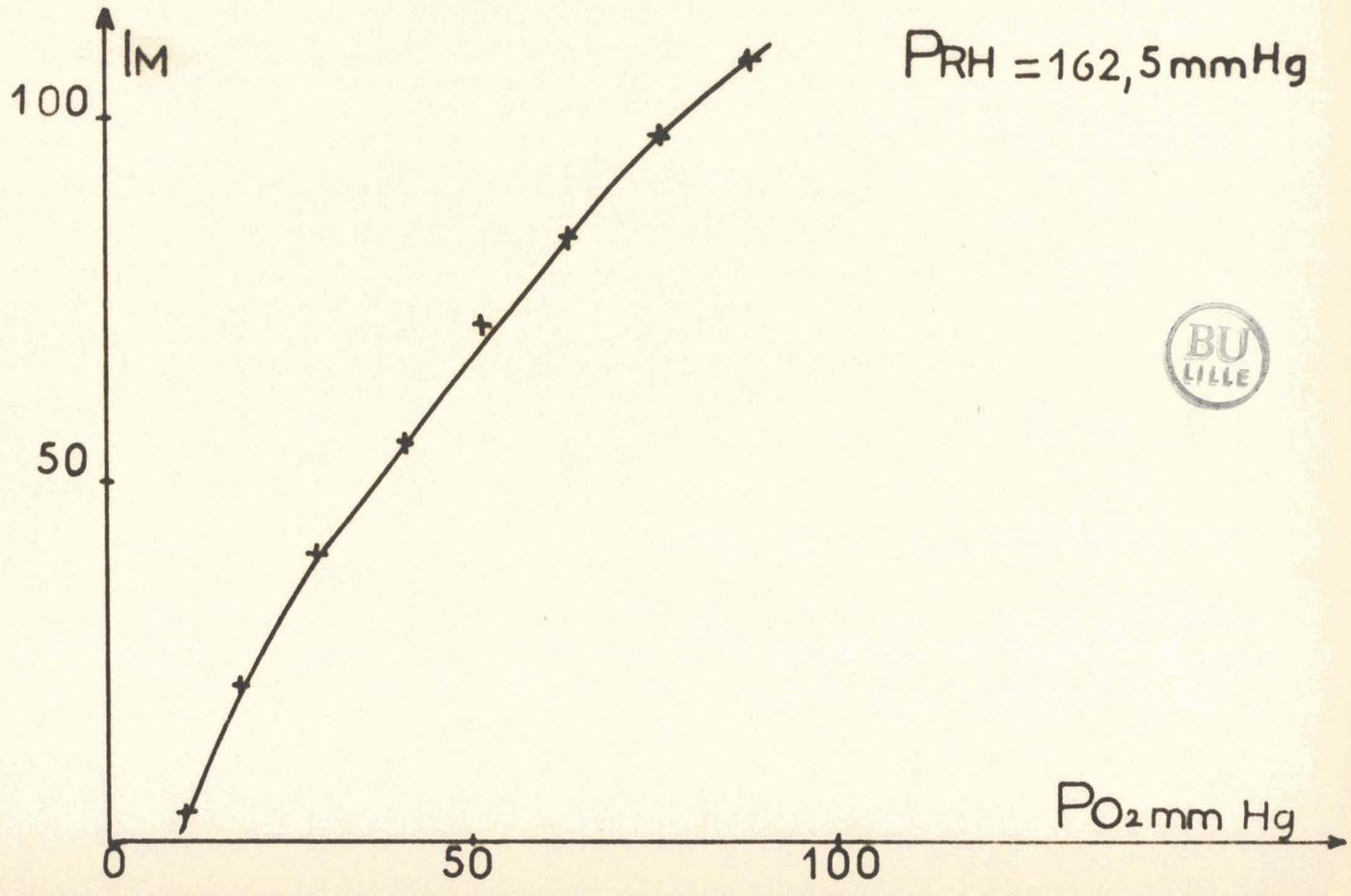
$\theta = 310^{\circ}C$

$I_M V = 900v$

$P_{RH} = 195 \text{ mm Hg}$



$P_{RH} = 162,5 \text{ mmHg}$



ISOTHERME 310°C

fig. 11

P mm Hg

400

300

200

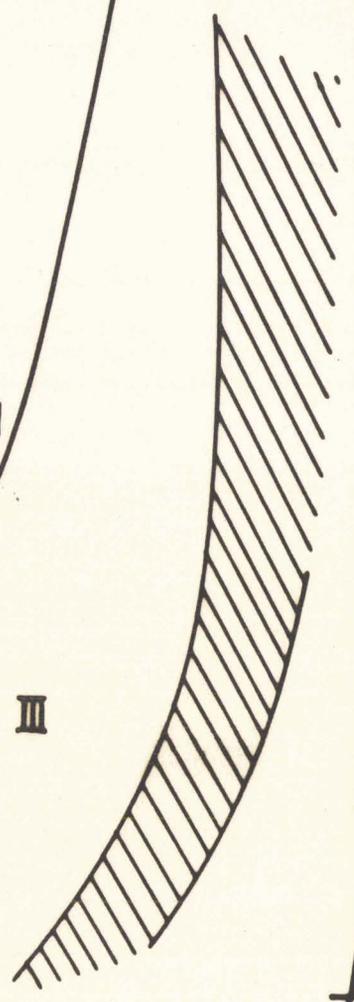
100

I

II

III

FF



% RH

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

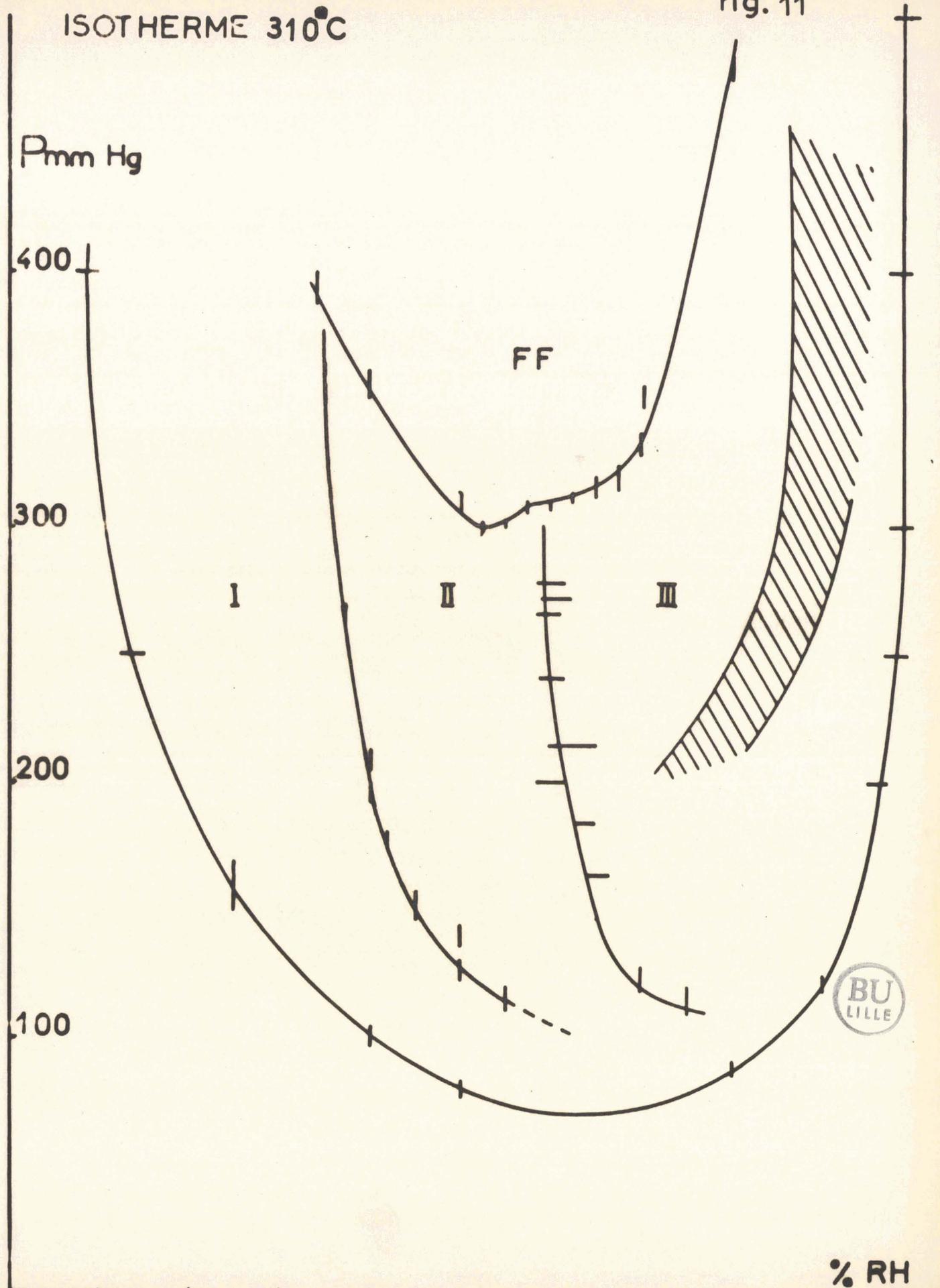


fig. 12

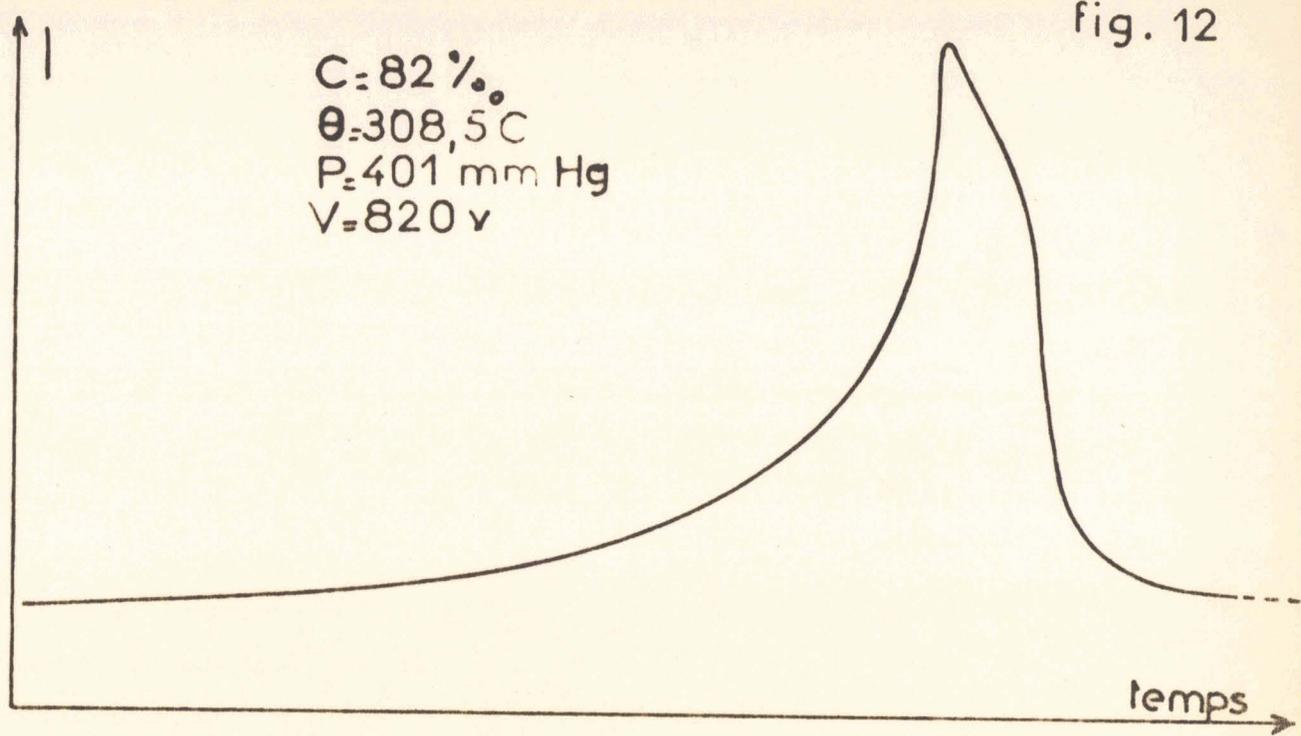
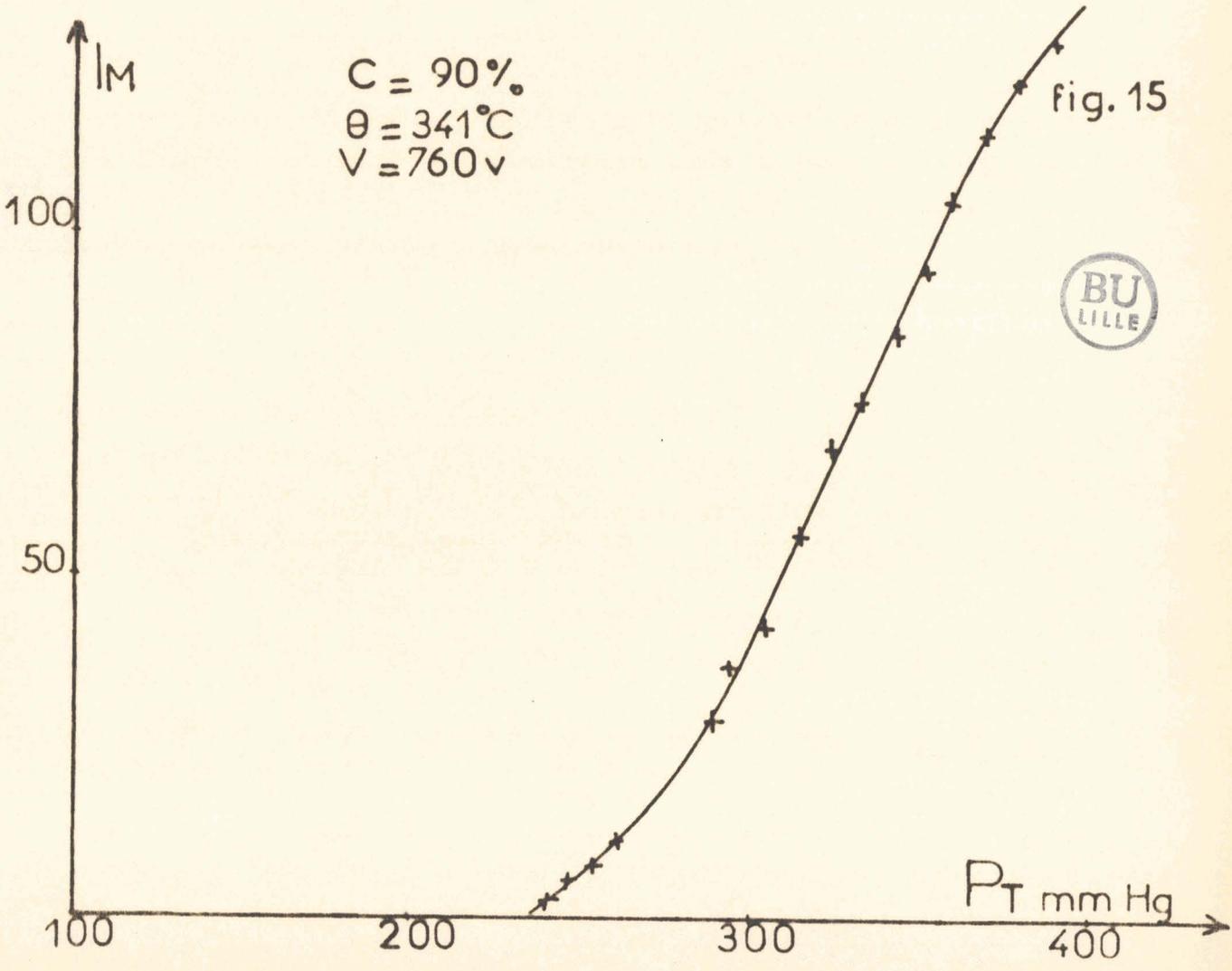


fig. 15



Sur le diagramme (fig.11), nous avons hachuré ce domaine.

Vers les hautes pressions, nous avons observé dans la région comprise entre la limite d'explosion et celle délimitant ce domaine vers les plus faibles concentrations en propane, un dédoublement du pic d'arrêt (voir enregistrement 12, obtenu à partir d'un mélange 82 %, à 308,5°C et sous 401 mm Hg). Ces deux phénomènes (la non linéarité de la courbe  $I_M = (P_{O_2})_0$  et le dédoublement du pic d'arrêt) sont peut-être liés. Nous ferons dans un prochain travail des mesures de la quantité de propane au maximum de vitesse, espérant ainsi éclaircir ce problème.

#### II.) Influence de la pression partielle de propane.

Pour deux pressions partielles d'oxygène différentes (27,5 et 24,75 mm Hg) nous avons fait varier la pression partielle de propane, la concentration passant de 95,5 à 75 % et nous avons tracé les courbes  $I_M = f(P_{RH})_0$  (fig.13). Dans les deux cas, le premier point correspond à une réaction lente et un pic d'arrêt séparés. Ceci explique peut-être la brusque diminution de l'intensité lumineuse. Seule la connaissance des quantités de propane et d'oxygène au maximum de vitesse nous permettrait d'interpréter ces courbes. Ce travail pouvant être long, nous pensons l'entreprendre ultérieurement.

#### III.) Influence de la pression totale.

Deux séries de mesures ont été faites à partir des mélanges 70 et 90 % à 308°C. Dans les deux cas, les courbes (fig.14) représentant l'intensité de l'émission lumineuse en

$\theta = 310^{\circ}\text{C}$

$V = 940\text{ v}$

fig. 13

$P_{\text{O}_2} = 27,50\text{ mm Hg}$

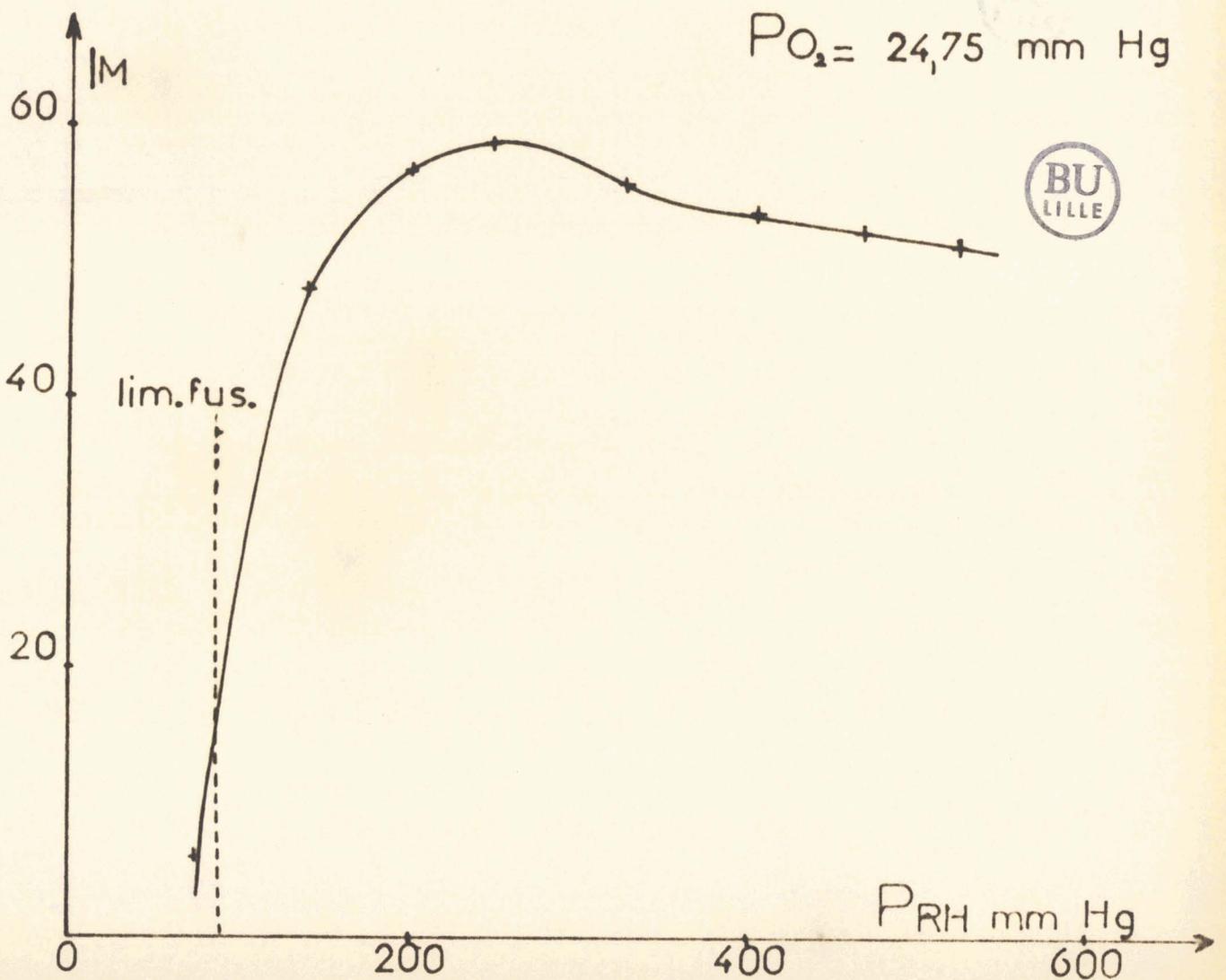
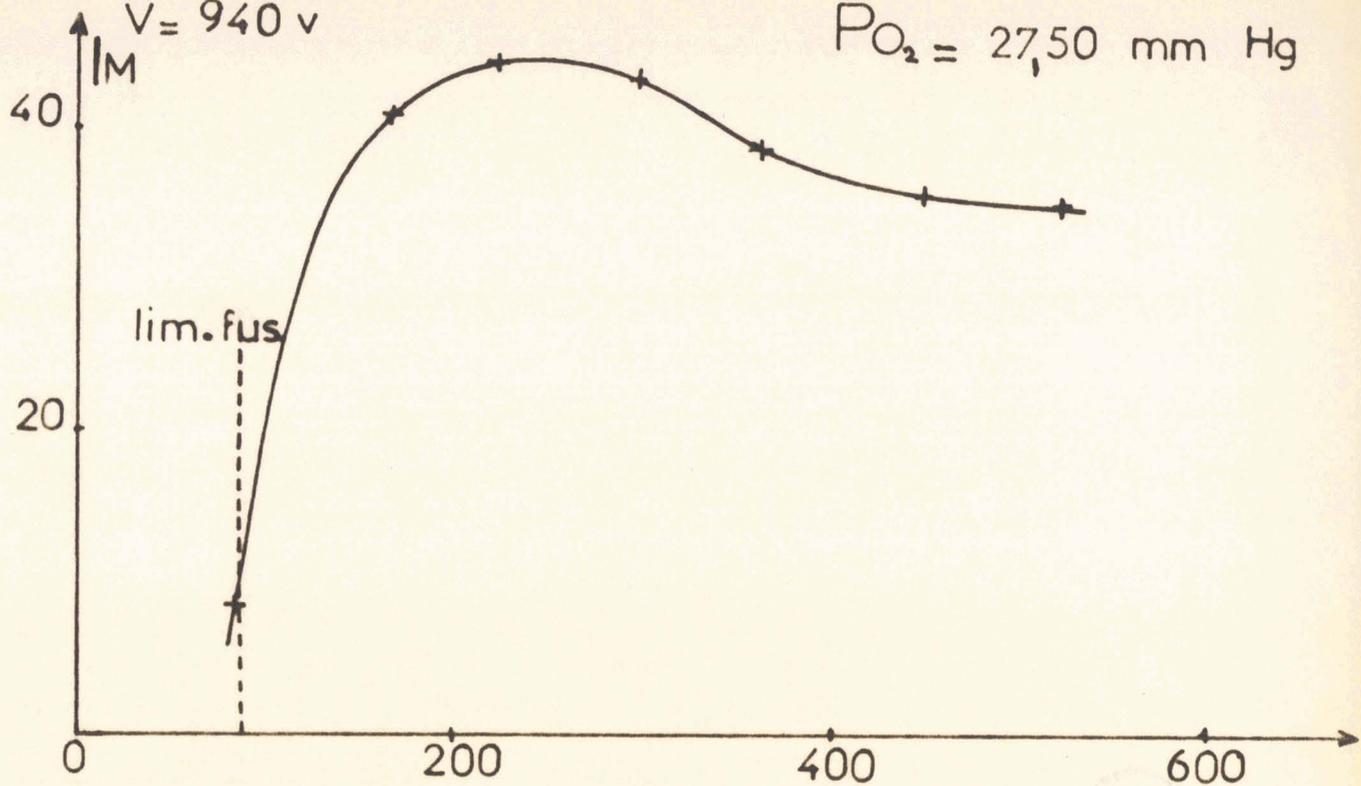
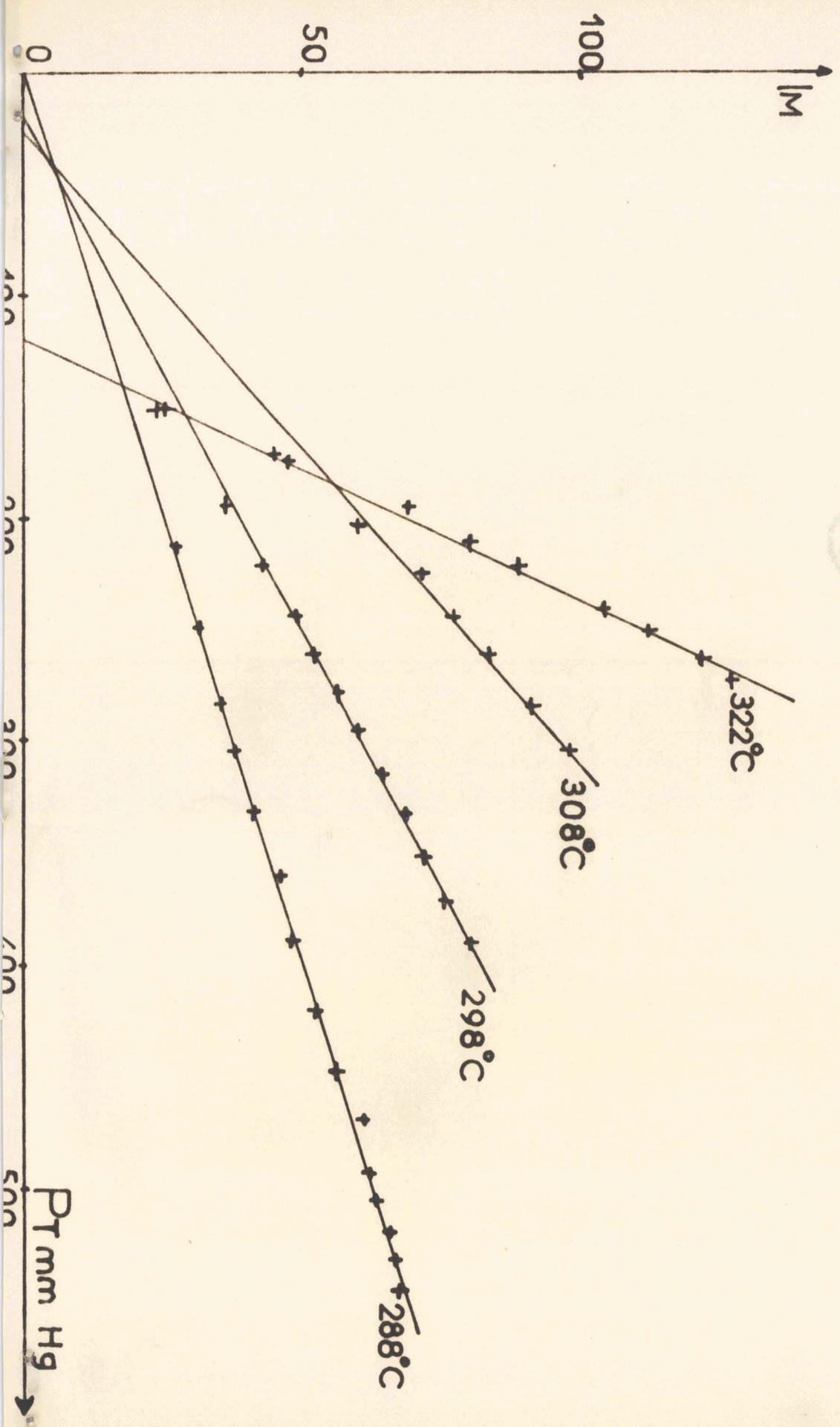


fig. 14



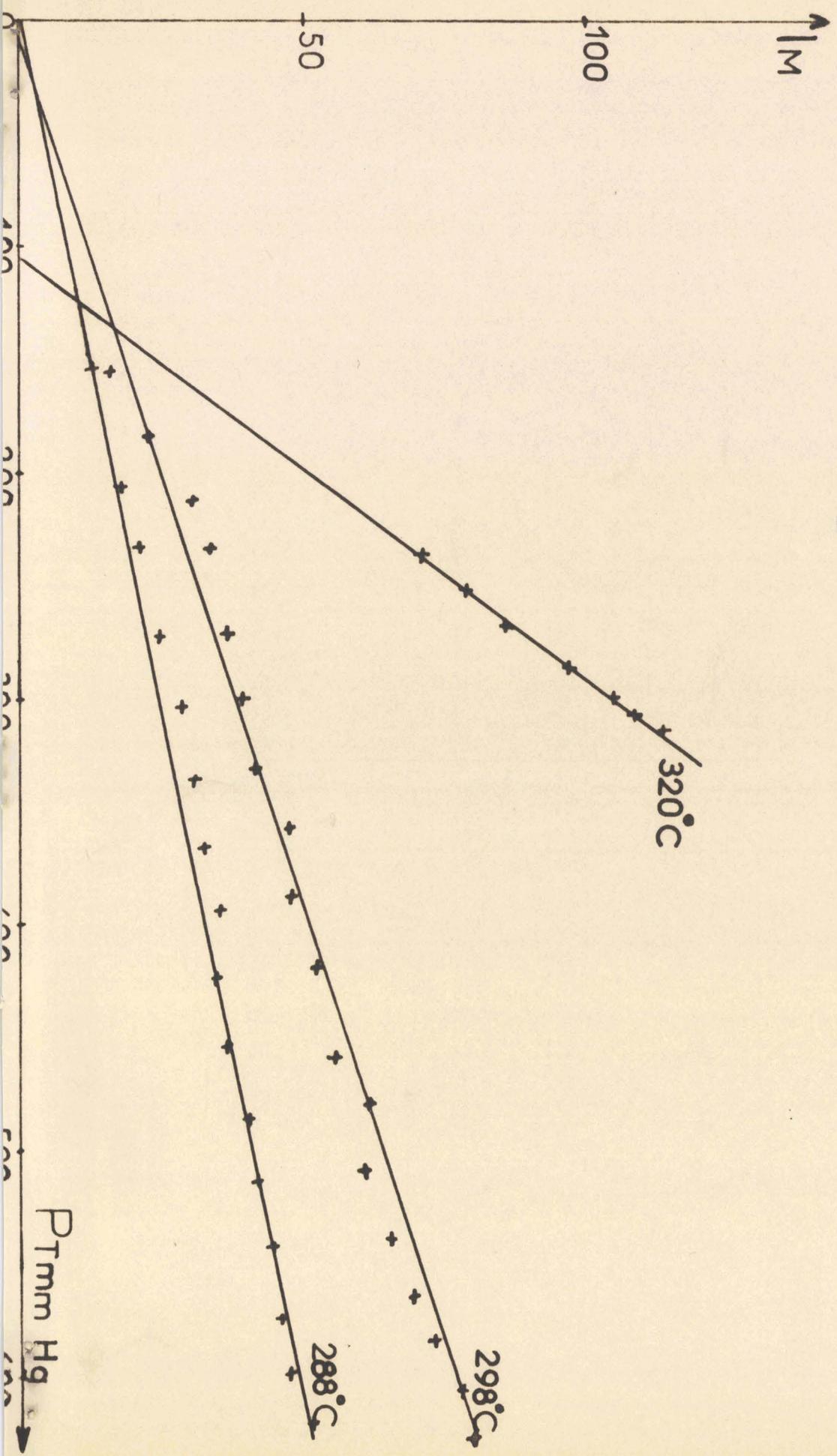
$V = 900 \text{ v}$   
 $C = 70 \%$



fig. 14



V = 1000 V  
C = 90 %



fonction de la pression totale initiale sont des droites de pente positive et d'ordonnée à l'origine négative, donc d'équation :

$$I_M = a (P_T)_0 - b$$

(comme la concentration est constante, la pression partielle de propane est proportionnelle à la pression totale).

$$I_M = A (P_{RH})_0 - B$$

En supposant qu'à concentration donnée, les pressions en propane initiale et au maximum de vitesse sont proportionnelles et en se reportant à l'expression de  $I_M$  :

$$I_M = \frac{D K_7 K_3}{K_5 (RH)_M + K_7} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right] \left[ 1 + \frac{2 K_8}{K_6} - \frac{2 K_8 K_{10}}{K_6 K_3 (RH)_M} \right]$$

On en déduit que :

$$K_5 (RH)_M \gg K_7 \quad \text{et} \quad K_3 (RH)_M \gg K_{10}$$

Dans ce cas  $I_M$  se met sous la forme :

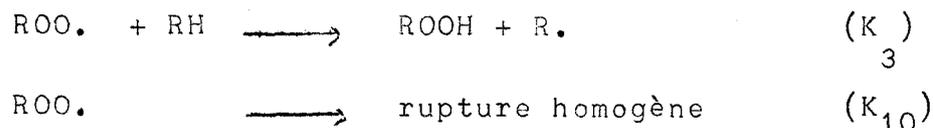
$$I_M = \frac{D K_7 K_3}{K_5 K_6} \left[ K_3 \left( 1 + \frac{2 K_8}{K_6} \right) (RH)_M - \frac{2 K_8 K_{10}}{K_6} \right]$$

#### IV). Influence de la température (fig.14)

Nous avons refait les mêmes expériences à différentes températures (de 288 à 322°C). Pour les deux mélanges : 70 et 90 % le terme constant correspondant à  $\frac{2 K_8 K_{10}}{K_6}$  diminue avec la

température et devient nul pour 288°C. C'est probablement  $K_{10}$  qui tend vers zéro, car  $K_{10}$  étant la constante de vitesse d'une réaction monoradicalaire, varie beaucoup plus vite avec la température que  $K_8/K_6$  rapport de deux constantes de réactions biradicalaires.

L'approximation  $K_{10} \ll K_3 (RH)_M$  ne peut s'expliquer aux hautes températures et aux basses pressions. En effet  $K_{10}$  augmente plus vite que  $K_3$  avec la température, car c'est la compétition de ces deux réactions :



qui est responsable du coefficient négatif de température de la réaction lente (13) ; lorsque la température augmente, la durée de vie du radical peroxydique diminue ( $K_{10}$  augmente) et il arrive un moment où sa décomposition est trop rapide pour lui permettre de réagir avec une molécule de propane ; d'où le blocage de la réaction. Par conséquent, à partir d'une certaine température  $K_{10}$  ne sera plus négligeable devant  $K_3(RH)_M$ . Expérimentalement, nous l'avons vérifié à 341°C avec un mélange 90 % (fig.15) : la courbe  $I_M = f (P_T)_0$  n'est plus linéaire. De plus, aux basses pressions l'approximation  $K_7 \ll K_5 (RH)_M$  n'est plus valable, ceci explique pourquoi les points expérimentaux correspondants ne se trouvent pas sur les droites.

### CONCLUSION

La première partie de ce travail relative au domaine des faibles concentrations en propane où nous avons soit une réaction lente, soit une réaction lente et un pic d'arrêt séparés, nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants du point de vue de la cinétique de la réaction lente au moment de son maximum de vitesse.

Par des mesures de l'intensité de l'émission lumineuse, en faisant varier les différents paramètres (pression partielle de propane ou d'oxygène, pression totale, température), nous avons vérifié, à 310°C, l'expression théorique proposée par LEFEBVRE et LUCQUIN (8) pour l'intensité lumineuse :

$$I_M = \frac{D K_7}{K_5 (RH)_M + K_7} \frac{K_3 (RH)_M}{K_6} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right]$$

En effet, nous avons trouvé que :

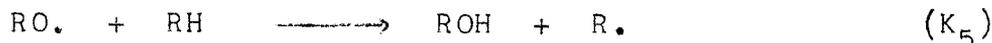
- l'intensité lumineuse est pratiquement indépendante de la pression partielle d'oxygène,

- elle peut se mettre pour des pressions inférieures à 350 mm Hg sous la forme :

$$I_M = \frac{D K_3}{K_6} \left[ K_3 (RH)_M^2 - K_{10} (RH)_M \right]$$

cela voulant dire que :  $K_7 \gg K_5 (RH)_M$

Donc la réaction :



est négligeable devant la réaction :

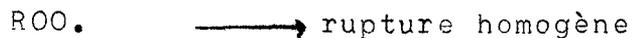


Pour le domaine des hautes concentrations en propane où le pic d'arrêt est confondu avec le maximum de vitesse de la réaction lente, nous avons obtenu quelques résultats intéressants :

- si l'on fait l'hypothèse qu'à concentration constante, les quantités de propane initiale et au maximum de vitesse sont proportionnelles, ce que nous vérifierons ultérieurement par dosages chromatographiques en phase gazeuse, l'intensité de l'émission lumineuse dans un assez grand domaine de températures et de pressions se met sous la forme :

$$I_M = \frac{D K_7 K_3}{K_5 K_6} \left[ K_3 \left( 1 + \frac{2 K_8}{K_6} \right) (\text{RH})_M - \frac{2 K_8 K_{10}}{K_6} \right]$$

- nous avons vérifié que  $K_{10}$  constante de vitesse de la réaction :



diminue rapidement avec la température et tend vers zéro pour la température 288°C, que ce soit à 70 % ou à 90 %.

Nous espérons poursuivre ce travail en faisant des mesures des quantités de propane au maximum de vitesse de la réaction lente, Nous pourrons interpréter ainsi les courbes expérimentales que nous avons tracées et essayer de vérifier la formule théorique de l'intensité de l'émission lumineuse proposée par LEFEBVRE (9) :

$$I_M = \frac{D K_7 K_3 (RH)_M}{K_5 (RH)_M + K_7} \left[ K_3 (RH)_M - K_{10} \right] \left[ 1 + \frac{2 K_8}{K_6} - \frac{2 K_8 K_{10}}{K_6 K_3 (RH)_M} \right]$$



B I B L I O G R A P H I E

- (1) M.LEFEBVRE et M.LUCQUIN J.Chim.Phys. sous presse.
- (2) M.LUCQUIN J.Chim.Phys. 55, 827, 1958.
- (3) H.J.EMELEUS J.Chem.Soc. 131, 1733, 1929.
- (4) G.LOREK D.E.S. Lille Juillet 1962.
- (5) P.GRAY Nature 176, 1171, 1955.
- (6) F.O.RICE et E.L.RODOWSKAS J.Amer.Chem.Soc.57, 350, 1935.
- (7) C.F.CULLIS et D.J.WADDINGTON Proc.Roy.Soc.A. 244, 110, 1958.
- (8) M.LEFEBVRE et M.LUCQUIN J.Chim.Phys. sous presse.
- (9) M.LEFEBVRE Thèse Paris 1964 Rev.Inst. Franç. Petr.
- (10) E.MALLARD et LE CHATELIER Annales des Mines, 4, 274, 1883.
- (11) A.S.BADRIAN et M.S.FOURMAN Doklad. Acad. Nauk. SSSR. 108, 861, 1956.
- (12) D.M.NEWITT and D.T.A.TOWNEND Combustion phenomena at high pressures. The science of petroleum p. 2884.
- (13) J.BARDWELL and C.HINSCHELWOOD Proc.Roy.Soc.A. 205, 375, 1951.  
F.R.S.

2ème SUJET PROPOSE PAR LA FACULTE :

L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION