

376  
1967  
24

N° d'ordre 77

50376

1967

24

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

(CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE)

PAR

*Françoise Langrand Barbery*

Assistante à la Faculté des Sciences

OXYDATION LENTE DE BASSE TEMPERATURE DES HYDROCARBURES SATURÉS  
ENREGISTREMENTS DE LA LUMIÈRE ÉMISE PENDANT LA RÉACTION



SOUTENUE LE 12 DÉCEMBRE 1967 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	M. LUCQUIN	}	Président
	P. GOUDMAND		Examineurs
	C. LOUCHEUX		



030 026956 8

U N I V E R S I T E   D E   L I L L E

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. L E F E B V R E

P A R R E A U

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT

BEGHIN

BROCHARD

CAU

CHAPPELON

CHAUDRON

CORDONNIER

DEHEUVELS

DEHORNE

DOLLE

MM. FLEURY

P. GERMAIN

KAMPE DE FERRET

LAMOTTE

LELONG

KOURGANOFF

Mme LELONG

MM. MAZET

A. MICHEL

NORMANT

MM. PARISELLE

PASCAL

PAUTHENIER

ROIG

ROSEAU

ROUBINE

ROUELLE

WIEMAN

ZAMANSKI

PROFESSEURS

MM. BACCHUS

BEAUFILS

BECART

BLOCH

BONTE

BOUGHON

Astronomie et Calcul Numérique

Chimie Générale

Physique

Psychophysiologie

Géologie Appliquée

Mathématiques

MM.	BOURIQUET	Botanique
	CELET	Géologie Générale
	CONSTANT	Radioélectricité
	CORSIN	Paléobotanique
	DECUYPER	Mathématiques
	DEDECKER	Mathématiques
	DEFRETIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
	DEHORS	Physique Industrielle
	DEFLATTRE	Géologie Générale
	DELEAU	Géologie et Minéralogie
	DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Zoologie
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radioélectricité
	GLACET	Chimie Organique
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Zoologie
	HEUBEL	Chimie Minérale
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme	LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M.	LEBRUN	Radioélectricité
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	I.U.T.
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
	MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle	MARQUET	Mathématiques
	MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
	MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLETT	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématiques
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM.	GOUDMAND	Chimie Physique
	GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie Animale
	GUILLAUME	Botanique
	HANGAN (Associé)	Mathématiques
	HENRY	Physique AMIENS
	HERZ	Calcul Numérique
	HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS
	LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale
	LACOSTE	Botanique
	LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LEHMANN	Mathématiques
Mme	LEHMANN	Mathématiques
	LOUCHEUX	Chimie
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie AMIENS
	MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
	PANET	Electromécanique
	PARSY	Mathématiques AMIENS
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie Biologique
	TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
	VAILLANT	Mathématiques
	VIDAL	Physique Industrielle
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE GENERAL - ATTACHE PRINCIPAL :

M. L E G R O S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de CHIMIE de la COMBUSTION sous la direction de Monsieur le Professeur LUCQUIN, Chef du Département de CHIMIE.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mes respectueux remerciements pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider ces recherches.

Je prie Monsieur le Professeur GOUDMAND et Monsieur le Professeur LOUCHEUX d'agréer l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon Jury.

Que Madame LOCQUENEUX-LEFEBVRE, chargée de Recherches au C.N.R.S. qui m'a initiée à la recherche et aidée à réaliser la Ière partie de ce travail, trouve ici le témoignage de toute ma reconnaissance.

Je remercie également les chercheurs et le personnel du Laboratoire de l'aide qu'ils m'ont apportée.

## S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	P.1
<u>METHODE EXPERIMENTALE</u>	P.5
- Appareil.	
- Mesures.	
- Dosages polarographiques.	
- Produits utilisés.	
<u>Ière PARTIE :</u>	
<u>Comparaison des différents hydrocarbures : déplacement des limites du pic d'arrêt -</u>	P.8
I - Etude théorique qualitative.	
II - Résultats.	
a) Isotherme 275°C du pentane.	
b) Isotherme 300°C du butane.	
c) Conclusion.	
<u>Etude expérimentale des limites du pic d'arrêt au voisinage de la limite réactionnelle -</u>	P.14
a) Isotherme 275°C du pentane.	
b) Isotherme 300°C du butane.	
c) Interprétation.	
<u>Interprétation des résultats -</u>	P.17
I - Schéma réactionnel.	
a) Réaction d'initiation.	
b) Réactions de propagation et de ramification.	
c) Réactions de rupture.	
d) Le pic d'arrêt.	

- II - Expression mathématique des limites du pic d'arrêt.
- Limite de fusion.
  - Limite d'apparition.
  - Superposition des limites d'apparition et de fusion du pic d'arrêt.
  - Limite réactionnelle vers les hautes concentrations en hydrocarbure.
  - Point de rencontre de la limite réactionnelle et de la limite du pic d'arrêt.

Conclusion -

P.26

2ème PARTIE :

Comportement du pic d'arrêt lorsque l'ajutage et le réacteur P.28

ne communiquent pas -

- Description du dispositif.
- Résultats.

Addition d'azote -

P.30

- Influence de l'azote sur l'intensité maximum de l'émission lumineuse et sur le pic d'arrêt du butane.
  - Réaction lente seule.
  - Réaction lente suivie d'un pic d'arrêt.
  - Réaction lente et pic d'arrêt confondus.
  - Isotherme du butane avec  $P_{N_2}/P = 1$ .
  - Interprétation.
- Comparaison des différents hydrocarbures (propane, butane, pentane).

Relation entre l'intensité du pic d'arrêt et le temps le  
séparant du maximum d'intensité lumineuse -

P.36

- Résultats expérimentaux.
- Interprétation.

Dosages des produits oxygénés formés lors de l'oxydation du pentane par polarographie - P.41

I - Résultats expérimentaux.

II - Interprétation.

Conclusion - P.48

BIBLIOGRAPHIE P.50

- o O o -

## I N T R O D U C T I O N

En 1958, LUCQUIN (1) a montré que l'on peut suivre la réaction d'oxydation lente des hydrocarbures en enregistrant la lumière émise pendant la réaction, dans le visible et le proche ultraviolet à l'aide d'un photomultiplicateur. Un tel système se révéla dès les premiers essais très sensible et fit découvrir un phénomène nouveau, le "pic d'arrêt", qui se manifeste sur les enregistrements d'émission lumineuse par un pic plus ou moins séparé du maximum de vitesse de la réaction lente qui le précède.

Cette même méthode permit à LEFEBVRE et LUCQUIN de préciser le mécanisme de ce pic d'arrêt et d'étudier certaines étapes du mécanisme réactionnel de basse température du propane (2). En effet, l'émission lumineuse étant due à la fluorescence du formaldéhyde, on suit la réaction de formation du formaldéhyde excité à partir d'un radical alkoxy (3). D'autre part, des enregistrements simultanés de l'émission lumineuse et de la variation de pression montrent que dans tous les cas étudiés à basse température, le maximum d'intensité a lieu sensiblement au même moment que le point d'inflexion sur la courbe de variation de pression, c'est-à-dire que l'on peut pratiquement admettre que le maximum d'intensité lumineuse et le maximum de vitesse se produisent en même temps.

Si l'on examine l'isotherme  $310^{\circ}\text{C}$  du propane (fig.1) établie par LEFEBVRE et LUCQUIN (2) à partir d'enregistrements d'émission lumineuse, on distingue :

- Un domaine de flammes froides assez lumineuses, limité par sa limite d'explosion.

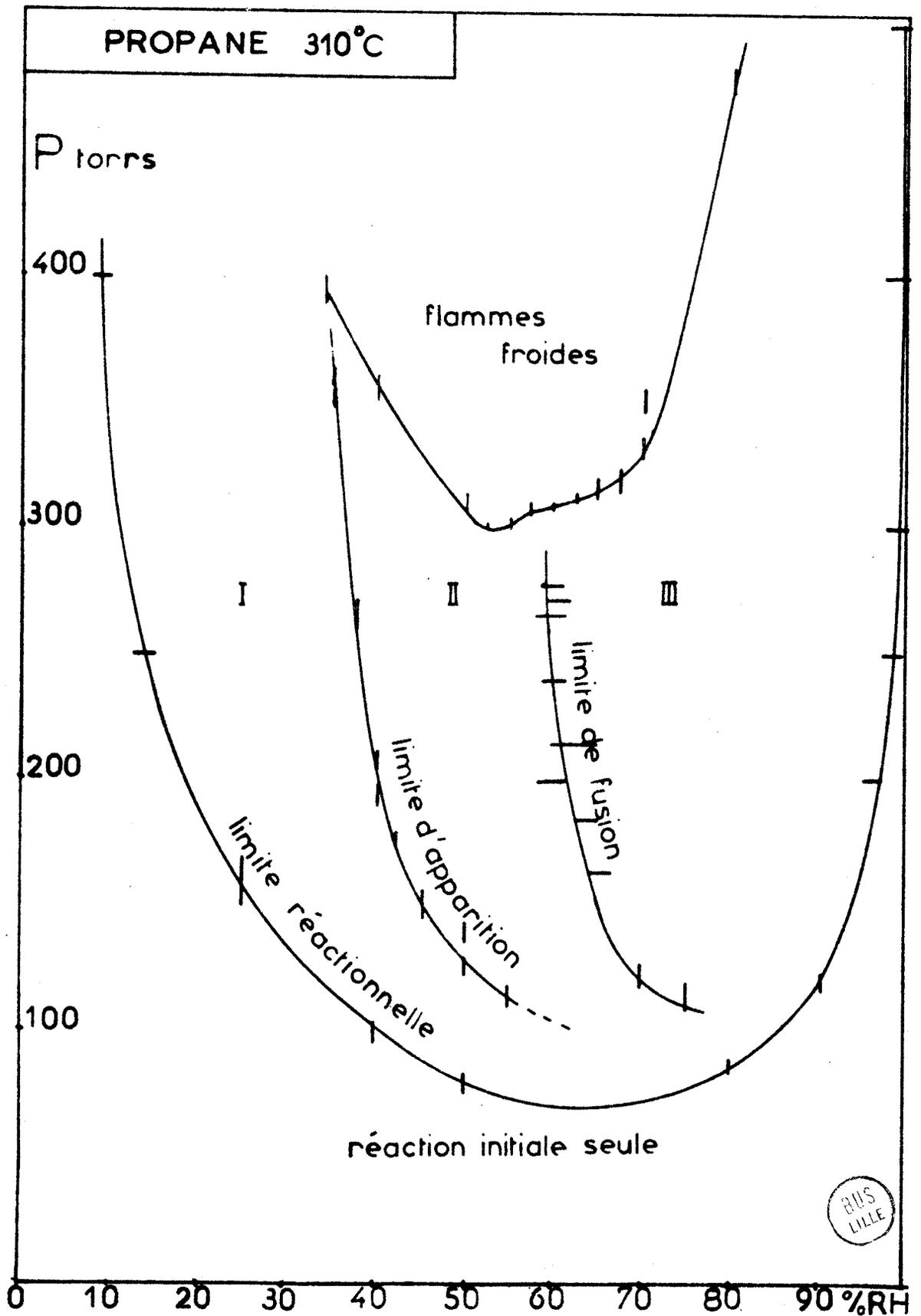


FIG.1

- Vers les basses pressions, en dessous de la "limite réactionnelle" ou limite de luminescence (4), un domaine de réaction non lumineuse correspondant à un mécanisme de réactions en chaînes linéaires (réaction initiale).

- Enfin un domaine de réaction lente situé entre la limite d'explosion et la limite réactionnelle. Celui-ci se trouve lui-même divisé en trois régions selon l'existence du pic d'arrêt et le moment où il se produit.

Dans la région I située du côté des concentrations importantes en oxygène, entre la limite réactionnelle et la limite d'apparition du pic d'arrêt, la réaction lente se produit seule. L'enregistrement d'émission lumineuse obtenue dans ces conditions expérimentales est représenté ci-dessous :

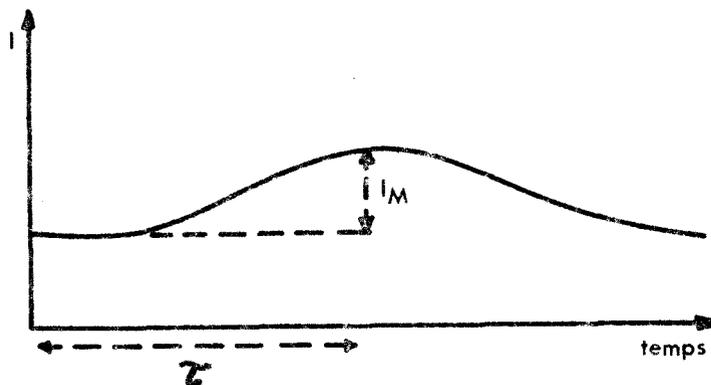


FIG.2

Après une période d'induction  $\tau$  caractérisant une réaction en chaînes ramifiées, l'émission lumineuse passe par un maximum  $I_M$  avant de redevenir nulle.

La région II, comprise entre la limite d'apparition et la limite de fusion, correspond à une réaction lente suivie d'un pic d'arrêt (voir enregistrement fig.3). A pression constante, quand la concentration en hydrocarbure augmente, le pic d'arrêt se rapproche du maximum de la réaction lente.

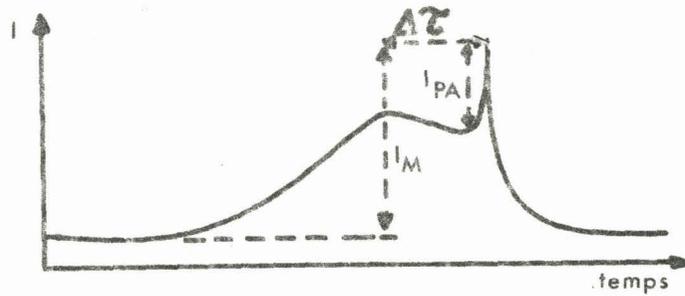


FIG. 3

Dans la région III le pic d'arrêt et la réaction lente sont superposés. On a alors un seul pic sur les enregistrements d'émission lumineuse (enregistrement fig.4).

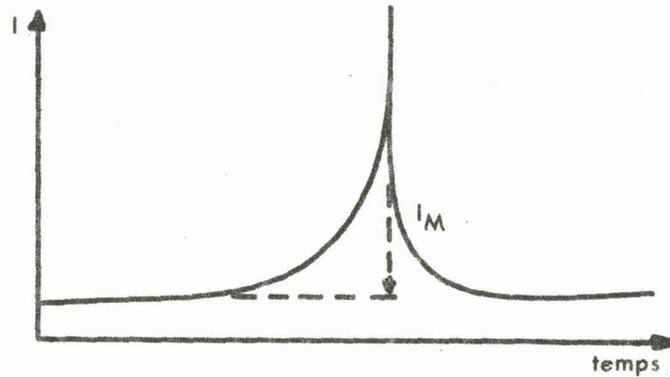


FIG. 4

Cette isotherme établie en fonction de la concentration et de la pression totale du mélange hydrocarbure - oxygène a pu être tracée en fonction des pressions partielles initiales des réactifs (2) (fig.5). Les limites d'apparition et de fusion sont alors linéaires vers les hautes pressions et elles semblent s'incurver quand on se rapproche de la limite réactionnelle.

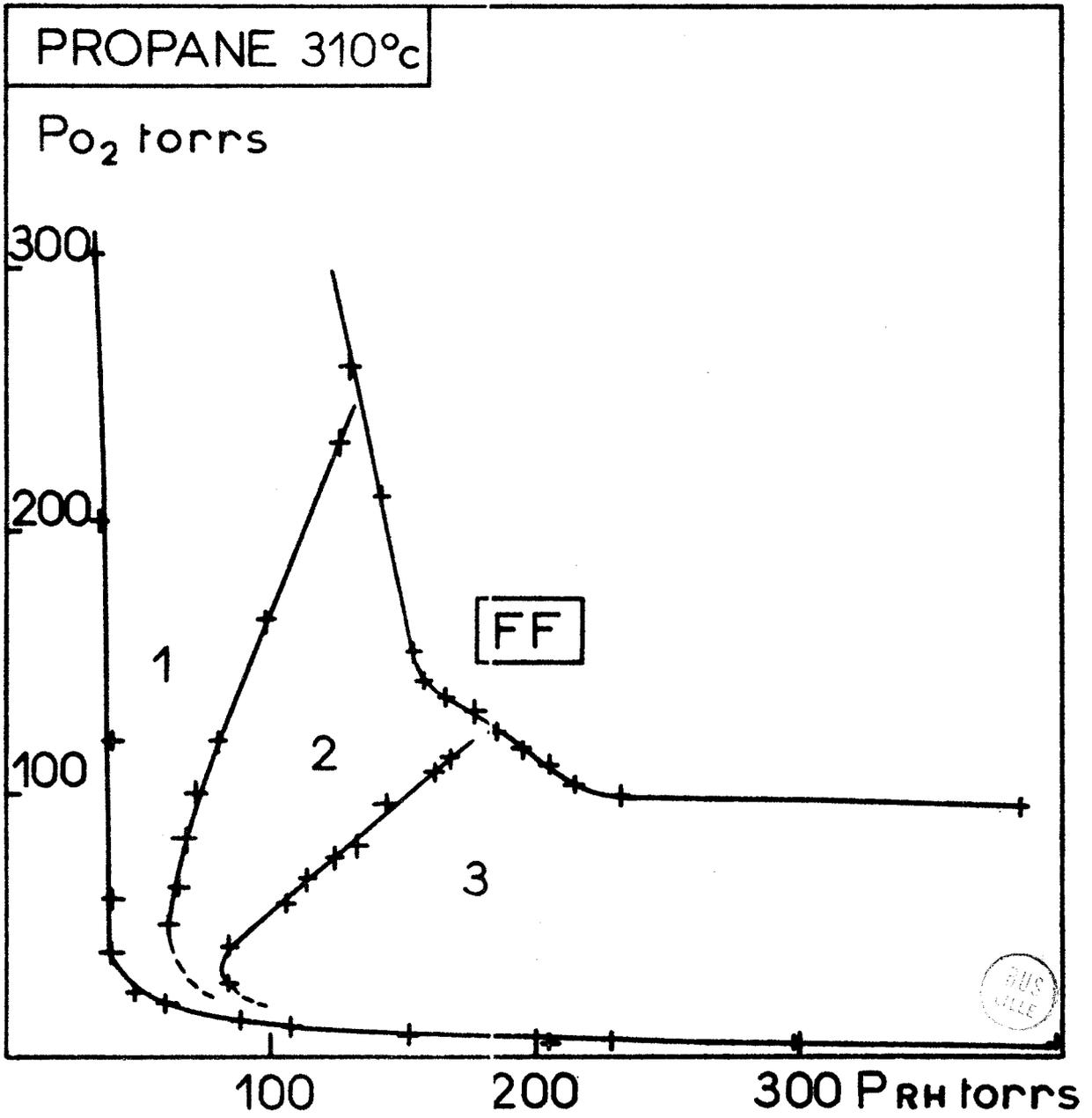


FIG.5

La détermination expérimentale de ces limites ayant été impossible avec le propane à cause des réactions beaucoup trop faibles et des périodes d'induction très longues, nous avons repris dans la première partie de ce travail une étude avec le butane et le pentane. Il nous a paru en effet intéressant d'établir la forme complète de ces limites pour essayer de voir à quelles variations de mécanisme la réaction lente obéit quand on se rapproche de la limite réactionnelle. Auparavant, il était nécessaire de comparer la morphologie de ces trois hydrocarbures pour s'assurer de la généralité des phénomènes observés dans le cas du propane et voir si nous pouvions les interpréter par des mécanismes réactionnels sensiblement identiques.

Dans la seconde partie, nous avons essayé de préciser par divers moyens, le mécanisme même du pic d'arrêt.

Nous avons effectué une série d'expériences dans un réacteur spécial, qui permet, après l'introduction des gaz, d'isoler celui-ci de son ajutage, afin d'être certains que le pic d'arrêt ne soit pas dû à des échanges entre l'ajutage et le réacteur.

Un gaz inerte, l'azote, a été ajouté à nos mélanges hydrocarbure-oxygène en vue de préciser l'importance de la rupture hétérogène dans le mécanisme réactionnel proposé et le caractère hétérogène du pic d'arrêt. D'autre part, l'addition d'azote nous ayant montré le lien qui existe entre l'intensité du pic d'arrêt ( $I_{PA}$ ) et le temps qui sépare le maximum d'intensité lumineuse de la réaction lente de celui du pic d'arrêt ( $\Delta \tau$ ), nous avons entrepris une étude systématique de  $I_{PA}$  en fonction de  $\Delta \tau$  dans le cas du butane et du pentane.

Enfin, nous avons dosé par polarographie les composés oxygénés qui sont formés lors de l'oxydation du pentane.

## M E T H O D E   E X P E R I M E N T A L E

### APPAREIL -

L'appareil statique que nous avons employé (5) est une adaptation de la méthode du "pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER (6) (schéma fig.6). Le réacteur est un cylindre en verre "pyrex" de 10 cm de longueur et de 22 mm de diamètre intérieur à la sortie duquel est soudé un robinet à quatre voies. Celui-ci permet d'une part, l'introduction du mélange gazeux à étudier, d'autre part, la communication du réacteur avec l'installation de vide et enfin le piègeage des produits à doser. Comme ce système réduit considérablement le volume mort de l'ajutage, nous pensons pouvoir négliger la diffusion vers le réacteur des réactifs se trouvant dans l'ajutage.

Pour suivre la réaction par ses effets lumineux, nous avons placé un photomultiplicateur I.P 21 de marque C.R.C. à l'extrémité du four, dans l'axe du réacteur. Il est alimenté par une haute tension A.L.S. 349 de marque C.R.C. C'est la tension aux bornes d'une résistance de 200.000 ohms intercalée dans le circuit de la cellule qui est envoyée à un enregistreur Varian modèle G.10 (schéma fig.7).

### MESURES -

Les méthodes de mesure sont classiques. Signalons seulement quelques points. 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.

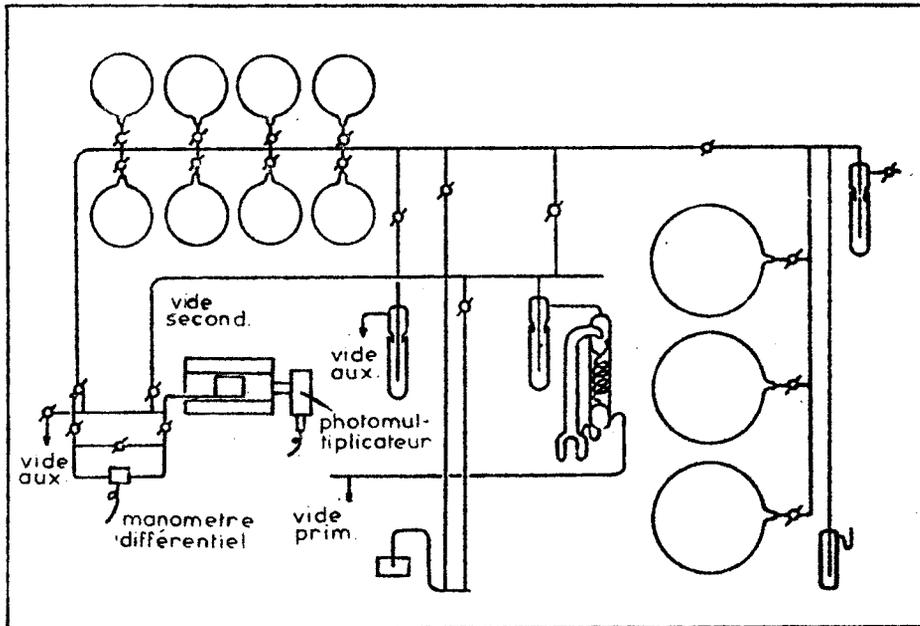


FIG. 6

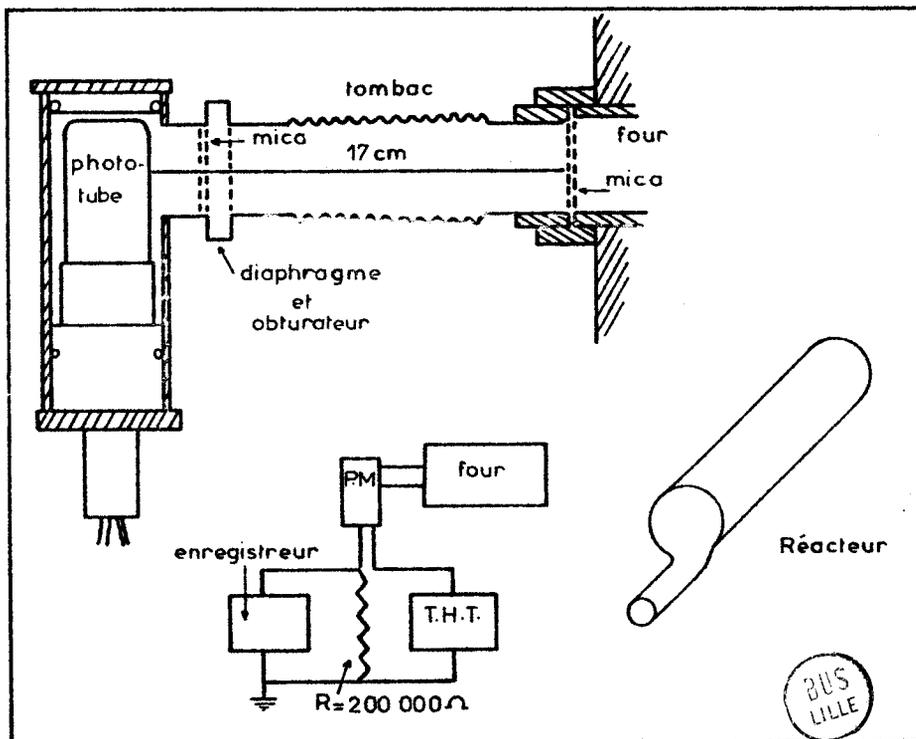


FIG. 7

Nous avons stabilisé le potentiel d'alimentation du four et non la température. Au cours de la journée, nous obtenons alors une légère dérive que nous pouvons compenser facilement avec un alternostat. La température est ainsi repérée à 0,5°C près.

#### DOSAGES POLAROGRAPHIQUES -

A divers degrés d'avancement de la réaction, on recueille les produits dans un piège refroidi par de l'azote liquide en pompant dans le réacteur pendant 20 secondes. Les produits ainsi condensés sont repris par environ 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et sont réchauffés à la température ambiante pendant 10 minutes. On complète cette solution avec de l'eau distillée jusqu'à 20 cm<sup>3</sup>. A 10 cm<sup>3</sup>, on ajoute 5 cm<sup>3</sup> de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M, ce qui donne une concentration de 0,016 mole de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par litre. Dans les 10 cm<sup>3</sup> qui restent, on verse 5 cm<sup>3</sup> de LiOH 0,05M : on obtient ainsi une solution d'électrolyte contenant 0,016 mole de LiOH par litre. Avant d'effectuer les polarogrammes à l'aide du Radiometer type PO<sub>4</sub>, on chasse l'oxygène dissous en faisant passer dans les solutions un courant d'azote pendant 15 mn.

#### PRODUITS UTILISES -

- L'oxygène provient de la Société l'Air Liquide et est purifié par passage dans un piège refroidi à -80°C par un mélange acétone-azote.

- L'azote utilisé est de l'azote R en provenance de la même Société, contenant moins de 10 ppm d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O.

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

- Le pentane (Pure Grade 99 %) provient de la même compagnie. Après condensation à la température de l'azote liquide, nous l'avons évaporé sous vide en ne récupérant que la partie médiane.

- Le butane titrant 99 % au minimum nous est fourni par la Société l'Air Liquide. L'impureté principale est de l'isobutane. Nous avons fait plusieurs séries d'expériences avec des mélanges butane-oxygène : pour les unes, le butane était celui provenant de la Société l'Air Liquide sans

purification ultérieure ; pour les autres, le butane était préalablement condensé à la température de l'azote liquide et évaporé sous vide, nous ne recueillions que la partie médiane. Les résultats obtenus dans les deux cas ont été identiques. Dans la préparation ultérieure de nos mélanges, nous avons donc utilisé le butane sans purification spéciale.

lère P A R T I E

COMPARAISON DES DIFFERENTS HYDROCARBURES  
DEPLACEMENT DES LIMITES DU PIC D'ARRET

I - ETUDE THEORIQUE QUALITATIVE -

Un hydrocarbure saturé linéaire réagit d'autant plus facilement que sa chaîne hydrocarbonée est plus longue. Pour comparer le propane, le butane et le pentane, il faut donc établir les diagrammes correspondant à des températures de plus en plus basses. L'étude théorique du propane a été faite à 310°C (2). Si on se reporte au diagramme pression-température du mélange équimoléculaire propane-oxygène (schéma fig.8), on voit que cette température correspond approximativement à la remontée brusque de la limite d'explosion. Nous avons pris le même critère pour déterminer la température de 275°C de l'isotherme du pentane à partir de l'isochore 50 % (7). N'ayant pas trouvé dans la littérature de diagramme du butane établi dans les mêmes conditions expérimentales que les nôtres, nous prendrons la moyenne des températures du propane et du pentane pour déterminer la température de l'isotherme du butane (292,5°C).

D'autre part, l'étude de l'isotherme 310°C du propane (fig.1) a montré que les limites d'apparition et de fusion varient très peu avec la concentration pour des pressions suffisamment élevées. Pour pouvoir apprécier le déplacement de ces limites quand on passe d'un hydrocarbure à un autre, nous comparerons donc les limites vers les hautes pressions lorsque la concentration n'a que peu d'influence.

Le pic d'arrêt se produit lorsque la quantité d'oxygène est faible devant celle d'hydrocarbure ; d'un point de vue théorique, on peut donc s'attendre à ce que ses limites soient déplacées vers les concentrations importantes en oxygène quand on passe du propane au butane et au pentane :

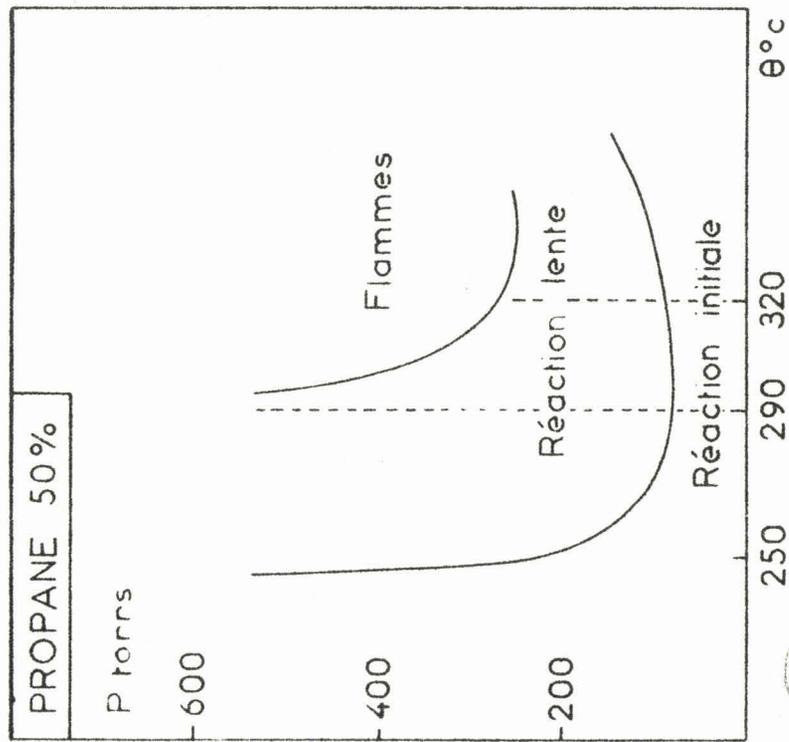


FIG.8

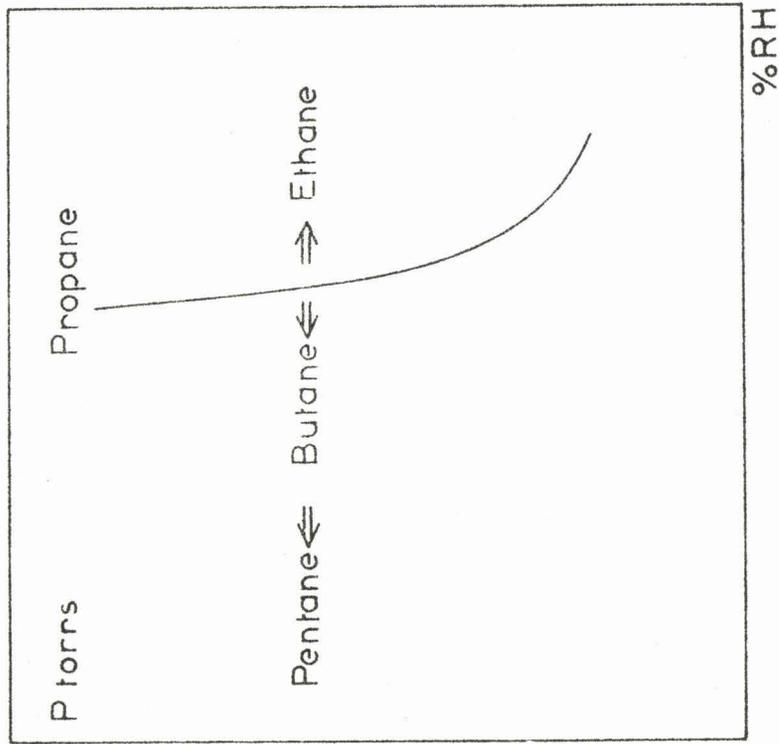


FIG.9

la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder ces molécules étant d'autant plus importante que la molécule est plus grosse, la condition d'apparition du pic d'arrêt,  $P_{O_2} / P_{RH}$  petit, sera réalisée pour des concentrations plus grandes en comburant. Par contre, pour l'éthane dont la réactivité vis à vis de l'oxygène est plus petite, le déplacement doit se faire dans le sens opposé, c'est-à-dire vers les plus grandes concentrations en hydrocarbure. Nous avons représenté schématiquement le déplacement théorique des limites du pic d'arrêt pour ces différents combustibles sur la fig.9.

## II - RESULTATS -

### a) Isotherme 275°C du pentane (fig.10) :

La zone de réaction lente située entre la limite réactionnelle et la limite d'explosion est très étendue. Le domaine d'explosion se divise en deux : vers les concentrations élevées en oxygène, nous avons observé des flammes normales de second stade ( $FN_2$ ) (7) tandis que pour les mélanges plus riches en hydrocarbure, nous obtenons des flammes froides (F.F.). Nous ne connaissons pas exactement la position de la limite réactionnelle vers les basses pressions, car en dessous de 20 torrs, les réactions sont très faibles et nous sommes à la limite d'utilisation de notre système de mesures.

Pour tracer les limites qui varient peu avec la concentration comme c'est le cas pour les limites réactionnelle, d'apparition et de fusion vers les hautes pressions, nous avons travaillé sur des isobares (les traits horizontaux figurant sur le diagramme donnent la précision des mesures).

Sur la fig.11, est représentée une série d'enregistrements à 114 torrs montrant l'apparition du pic d'arrêt. Celle-ci se situe entre 22 et 24 %. Dans le cas du propane, on la trouve vers 35 %. Il y a donc un déplacement marqué de la limite d'apparition vers les concentrations importantes en oxygène par rapport à celle du propane. Par contre, la limite de fusion est anormalement décalée vers les concentrations élevées en combustible par rapport à celle du propane ; elle se situe vers 95 %.

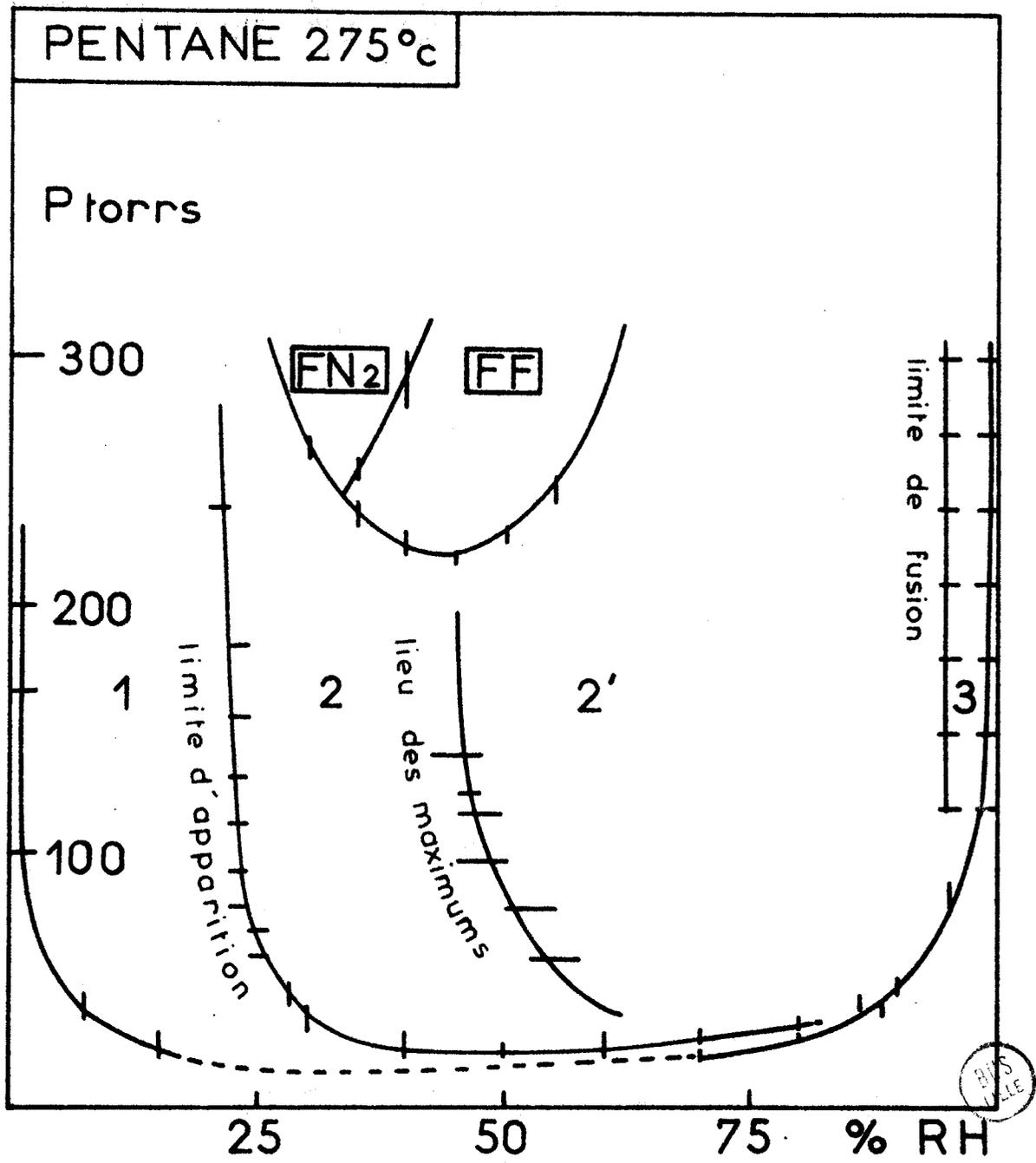


FIG.10

FIG. 11

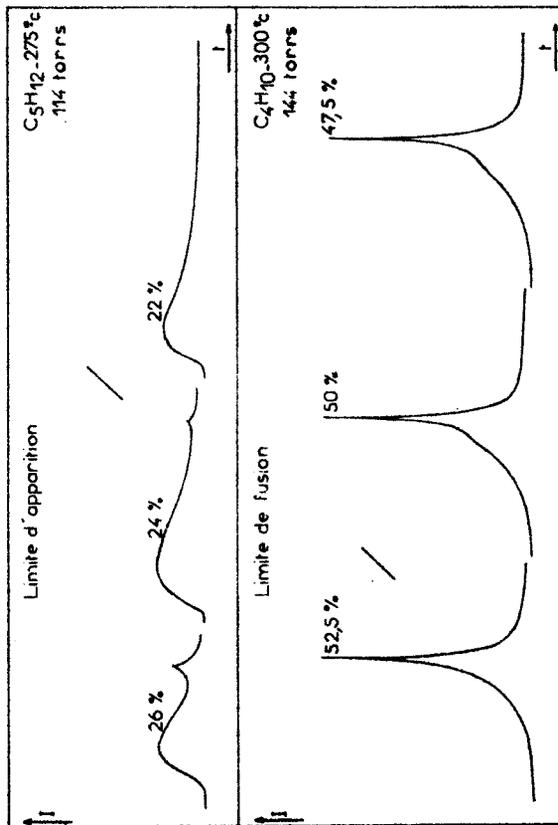


FIG. 12

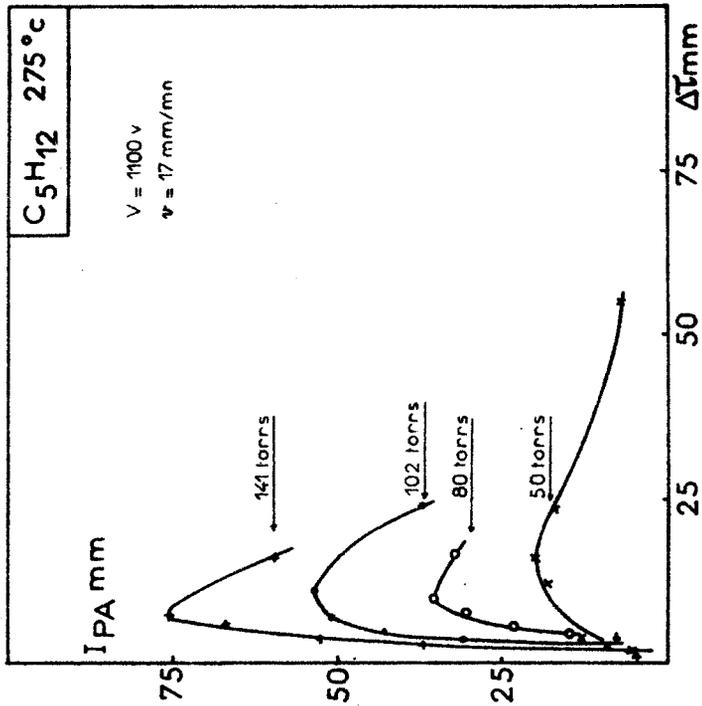
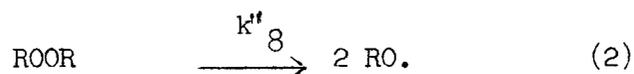
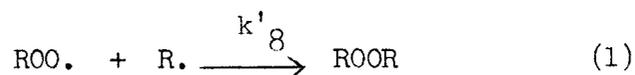


FIG. 13



réfère au mécanisme probable du pic d'arrêt :



La réaction (1), comme toute recombinaison radicalaire, est au moins partiellement hétérogène et dépend par conséquent de la diffusion des radicaux peroxy et alkyles vers la paroi (nous approfondirons cette question dans la seconde partie de ce travail). Lors de l'oxydation du pentane, ces radicaux sont plus gros et plus lourds, ce qui entraîne une vitesse de diffusion beaucoup plus faible ; par conséquent, le pic d'arrêt se produit très loin du maximum de la réaction lente. C'est en effet ce que l'on observe expérimentalement : par exemple, au voisinage de la limite d'apparition pour le pentane, le  $\Delta \tau$  peut atteindre 10 mn, alors que pour le butane il est de l'ordre d'1 mn 30s. Quand on s'éloigne de la limite d'apparition, c'est-à-dire quand la concentration en hydrocarbure augmente, la condition d'apparition du pic d'arrêt,  $P_{O_2}/P_{RH}$  petit, est atteinte plus rapidement et  $\Delta \tau$  diminue ; néanmoins à 45 %, le  $\Delta \tau$  n'est pas encore nul. La superposition de la réaction lente et du pic d'arrêt ne se produit que vers 95 %.

b) Isotherme 300°C du butane (fig.14) :

Vers les hautes pressions, on trouve la limite d'apparition à 28 %. Elle se place normalement entre celle du propane et celle du pentane. La figure 12 montre une série d'enregistrements représentant la fusion à 144 torrs; elle est réalisée entre 50 et 52,5 %. Les enregistrements ont la même allure que ceux obtenus dans le cas du propane (fig.4).

Enfin, nous avons tracé avec un soin particulier la limite d'explosion du butane en raison des considérations théoriques que nous voulions vérifier (les expériences sont faites tous les 2 torrs et la température stabilisée à 1/2 degré près). De cette manière, nous avons pu

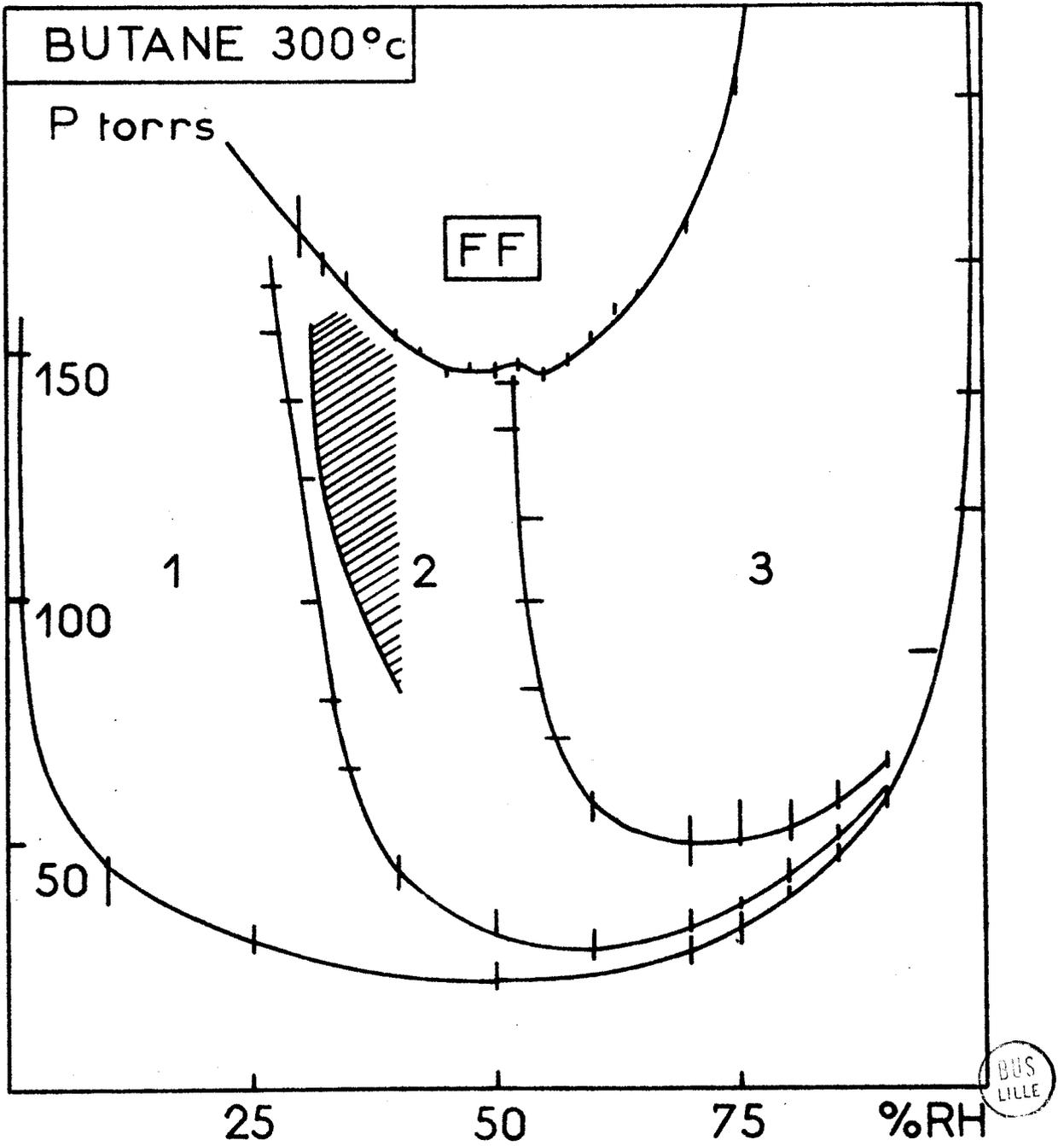


FIG.14

mettre en évidence une discontinuité de la limite d'explosion au voisinage de la limite de fusion. Le domaine de flammes est légèrement abaissé du côté des concentrations importantes en hydrocarbure. Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas du propane et ceci confirme l'interprétation qui en avait été donnée (2) : l'apparition d'une flamme est soumise à deux conditions principales qui sont d'ailleurs liées :

- élévation critique de température
- concentration critique en peroxydes.

Si l'on suppose que le pic d'arrêt est générateur de peroxydes moléculaires, lorsqu'il vient se superposer au maximum de la réaction lente, il augmente la concentration en peroxydes à ce moment là et peut donc abaisser la limite d'explosion froide en favorisant une de ses conditions d'apparition.

c) Conclusion :

Dans le tableau ci-dessous, nous avons reporté la position des limites du pic d'arrêt pour les différents hydrocarbures étudiés vers les hautes pressions.

Hydrocarbure	$\theta^{\circ}\text{C}$	Limite d'apparition % RH	Limite de fusion % RH
Propane (2)	310	35	60
Butane	300	28	52
Pentane	275	22	95 - 45 <sup>(*)</sup>

(\*) Lieu des maximums de  $I_{PA} = f(\Delta\tau)$ .

La limite d'apparition est nettement décalée vers les concentrations importantes en oxygène quand on passe du propane au butane et au

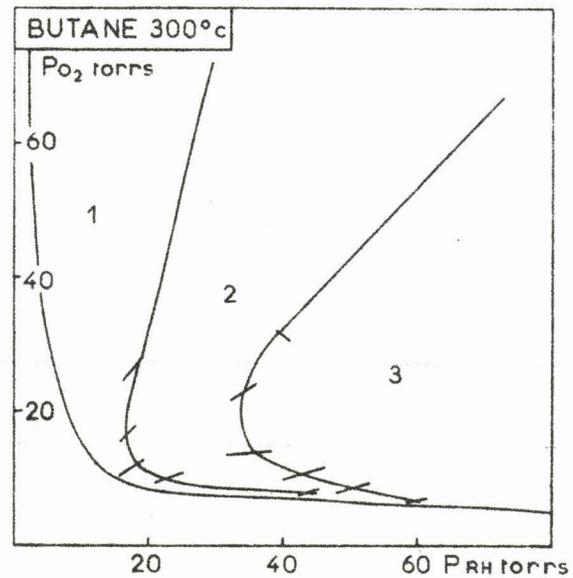
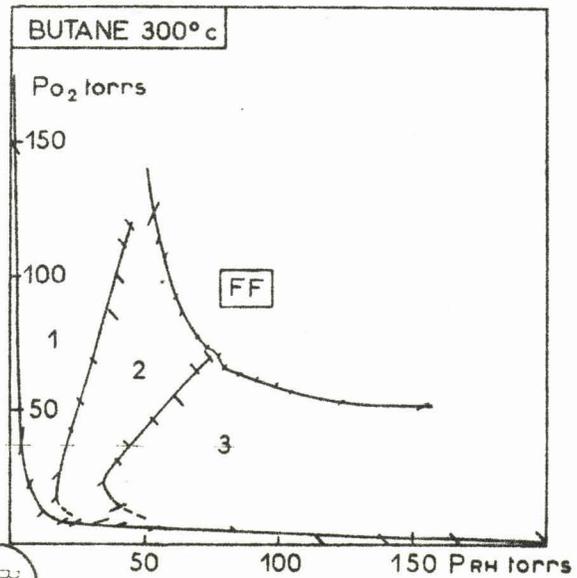
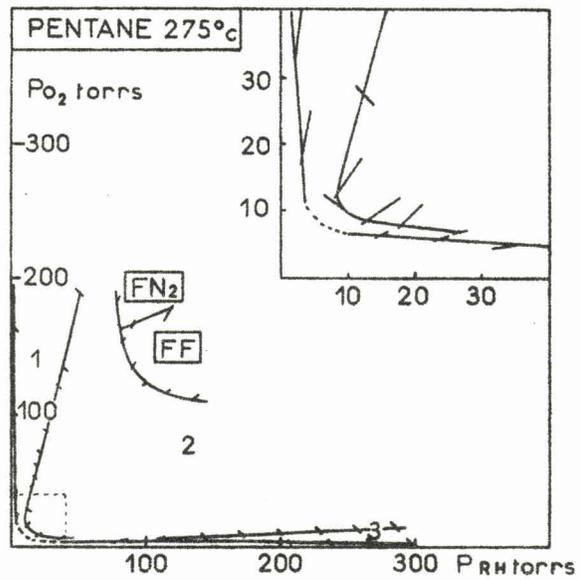
pentane. Ce résultat est en accord avec nos prévisions (voir schéma fig.9).

La limite de fusion du butane et le lieu des maximums  $I_{PA} = f(\Delta\tau)$  du pentane sont déplacés dans le même sens.

Notons que dans le cas du butane, nous avons travaillé à une température un peu trop élevée. Les quelques séries d'expériences que nous avons effectuées à 292,5°C nous ont montré que les réactions étaient très faibles vers les basses pressions. Dans ce cas nous n'aurions pas pu tracer les limites du pic d'arrêt au voisinage de la limite réactionnelle. Cependant, le déplacement des limites observé à 300°C serait encore accentué à 292,5°C, car il a été montré dans le cas du propane (2) que la limite d'apparition et surtout celle de fusion se déplacent vers les hautes concentrations en oxygène, quand la température diminue.

Nous avons tracé les isothermes du butane et du pentane en fonction des pressions partielles initiales d'hydrocarbure et d'oxygène. Sur ces diagrammes (fig.15) les traits obliques indiquent la précision de nos mesures. Les limites du pic d'arrêt vers les hautes pressions sont linéaires comme celles du propane (fig.5).

A des températures comparables, la morphologie de ces trois hydrocarbures étant semblable et le déplacement des limites se faisant dans le sens prévu quand on passe d'un hydrocarbure à un autre, on peut donc conclure que les phénomènes observés dans le cas du propane sont généraux et qu'ils peuvent s'interpréter de la même manière, quel que soit l'hydrocarbure. Ce point important étant précisé, nous avons déterminé les limites du pic d'arrêt vers les basses pressions.



3717  
BUS  
FILE

FIG.15

ETUDE EXPERIMENTALE DES LIMITES  
DU PIC D'ARRET  
AU VOISINAGE DE LA LIMITE REACTIONNELLE

a) Isotherme 275°C du pentane (fig.10) :

Vers les basses pressions, nous avons établi les limites à concentration constante en faisant varier la pression (sur le diagramme les points figuratifs sont verticaux et indiquent la précision des mesures).

Pour des pressions inférieures à 100 torrs, la limite d'apparition du pic d'arrêt s'incurve fortement quand on augmente la proportion de pentane dans le mélange initial. Pour les concentrations supérieures à 80 %, il est impossible de la distinguer de la limite réactionnelle. Nous n'avons pas pu déterminer la limite de fusion vers les basses pressions car les réactions sont beaucoup trop faibles.

Nous avons alors essayé de faire cette étude avec le butane pour préciser comment les trois limites (apparition, fusion et réactionnelle) se comportent pour des concentrations très importantes en hydrocarbure.

b) Isotherme 300°C du butane (fig.14) :

Vers les basses pressions, les limites du pic d'arrêt varient très rapidement avec la concentration. Entre 50 % et 90 %, la limite d'apparition reste très près de la limite réactionnelle. Vers 60 %, elle passe par un minimum et remonte ensuite en suivant la limite réactionnelle. La limite de fusion, située au-dessus de la limite d'apparition, présente elle aussi un minimum vers 70 %. Ces deux courbes semblent se rejoindre au voisinage de la limite réactionnelle ou sur celle-ci pour une concentration légèrement supérieure à 90 %. (Pour des concentrations plus élevées en hydrocarbure, il est impossible de les séparer expérimentalement).

c) Interprétation :

Vers les hautes pressions et pour le mélange 60 % par exemple, le pic d'arrêt est confondu avec le maximum de la réaction lente.

Quand on se rapproche de la limite réactionnelle en abaissant la pression, la consommation des réactifs devient plus faible, si bien que pour des pressions suffisamment basses (à 300°C, inférieures à 58 torrs), la condition d'apparition du pic d'arrêt n'est plus réalisée au moment du maximum, mais seulement après ; on traverse alors la limite de fusion, et on se trouve dans le domaine 2 où la réaction lente et le pic d'arrêt sont séparés.

Quand la pression diminue encore, le pic d'arrêt s'éloigne de plus en plus du maximum de la réaction lente, car il y a de moins en moins de produits initiaux consommés, et par conséquent, le rapport  $P_{O_2} / P_{RH}$  met de plus en plus longtemps à atteindre une valeur suffisamment petite pour que le pic d'arrêt puisse se produire. Pour des pressions inférieures à 28 torrs, on n'arrive pas, même en fin de réaction, aux conditions d'apparition du pic d'arrêt, on a donc une réaction lente seule (domaine 1).

Ces différentes limites sont d'autant plus rapprochées que le mélange initial est plus riche en butane. On conçoit facilement, que pour des concentrations suffisamment grandes en hydrocarbure, la quantité d'oxygène devienne très vite négligeable devant celle d'hydrocarbure ; dans ce cas, au delà d'un certain pourcentage de combustible dans le mélange initial, on passe directement du domaine 3 de superposition de la réaction lente et du pic d'arrêt, au domaine où seule existe la réaction initiale.

Des dosages d'oxygène (8) effectués sur des isochores, ont mis en évidence une consommation beaucoup plus faible de ce réactif vers les basses pressions. Ceci confirme notre interprétation sur l'incurvation des limites du pic d'arrêt vers les basses pressions.

On remarque très nettement sur les diagrammes du pentane (275°C) et du butane (300°C) établis en fonction des pressions partielles d'oxygène

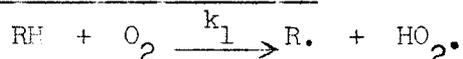
et d'hydrocarbure (fig.15), que les limites du pic d'arrêt s'incurvent vers les basses pressions et viennent se rejoindre au voisinage ou sur la limite réactionnelle. Dans la suite de notre travail, nous essayons d'interpréter théoriquement ces phénomènes.

INTERPRETATION DES RESULTATS

A partir du schéma réactionnel proposé par LEFEBVRE et LUCQUIN (2), nous avons écrit les équations des limites d'apparition et de fusion vers les basses pressions.

I - SCHEMA REACTIONNEL -

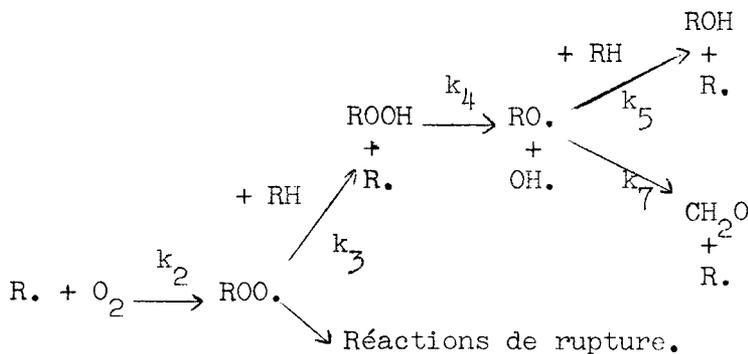
a) Réaction d'initiation :



Cette réaction est fortement endothermique (55 Kcal environ) et nécessite une énergie d'activation importante ; elle sert donc uniquement à fournir les premiers centres actifs et devient ensuite négligeable devant les réactions de propagation.

Vers les hautes pressions, LEFEBVRE a fait des calculs cinétiques (2) en négligeant la consommation des réactifs due à la réaction d'initiation. Cette simplification n'est évidemment plus valable lorsqu'on se rapproche de la limite réactionnelle.

b) Réactions de propagation et de ramification :

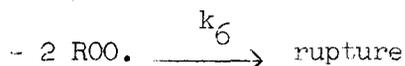


On a donc :  $R. \longrightarrow 2R.$

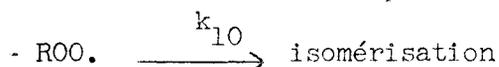
Il s'agit ici d'un mécanisme de ramification par hydroperoxydation pure. L'hydroperoxyde ROOH est responsable de la ramification dégénérée ; il possède une durée de vie longue par rapport à celle des autres centres actifs. Sa décomposition est donc l'étape lente du mécanisme considéré.

c) Réactions de rupture :

Elles sont de deux sortes:

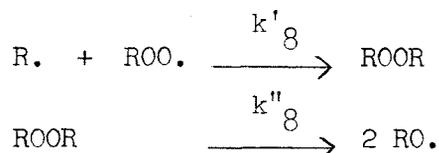


Cette réaction comme toute recombinaison de radicaux à température relativement basse est au moins partiellement hétérogène.



Notons que ces réactions d'isomérisation produisant des aldéhydes peuvent contribuer dans certains cas à la propagation et à la ramification ; les aldéhydes sont alors les composés responsables de la ramification dégénérée (9). Nous pensons que cette réaction compétitive de la réaction 3 doit être surtout considérée vers les hautes concentrations en oxygène. Nous verrons en effet dans la seconde partie de ce travail que lors de l'oxydation des mélanges pentane-oxygène riches en combustible, on observe une accumulation de ces composés pendant toute la réaction.

d) Le pic d'arrêt :



Quand l'oxygène du milieu réactionnel est pratiquement consommé (2), il se produit un pic d'arrêt, dont le mécanisme est essentiellement constitué par ces deux réactions élémentaires. Les radicaux alkoxy réagissent ensuite, essentiellement suivant la réaction 7 (2), les radicaux

alkyles R. formés ne peuvent s'oxyder pour redonner ROO., car le mélange manque alors d'oxygène.

Quand le pic d'arrêt existe, il faut donc tenir compte dans le mécanisme réactionnel précédent d'une autre réaction de rupture sans propagation ultérieure de chaînes par recombinaison des radicaux RO<sub>2</sub>. et R. .

## II - EXPRESSION MATHEMATIQUE DES LIMITES DU PIC D'ARRÊT -

Les concentrations des différents produits intermédiaires sont données par les équations suivantes :

$$\frac{d(R.)}{dt} = k_1(RH)(O_2) - k_2(R.)(O_2) + k_3(ROO.)(RH) + [k_5(RH) + k_7](RO.) - k'_8(ROO.)(R.) \quad (1)$$

$$\frac{d(ROO.)}{dt} = k_2(R.)(O_2) - k_3(ROO.)(RH) - k_{10}(ROO.) - k_6(ROO.)^2 - k'_8(ROO.)(R.) \quad (2)$$

$$\frac{d(RO.)}{dt} = k_4(ROOH) - [k_5(RH) + k_7](RO.) + 2k''_8(ROOR) \quad (3)$$

$$\frac{d(ROOH)}{dt} = k_3(ROO.)(RH) - k_4(ROOH) = V \quad (4)$$

$$\frac{d(ROOR)}{dt} = k'_8(ROO.)(R.) - k''_8(ROOR) = W \quad (5)$$

### a) Limite de fusion :

A la limite de fusion, le pic d'arrêt apparaît au maximum d'intensité lumineuse de la réaction lente. On peut écrire à ce moment là de la réaction que la vitesse d'accumulation des radicaux et de l'hydroperoxyde est nulle(2). D'autre part, la fusion a lieu quand au maximum d'intensité lumineuse, la condition d'apparition du pic d'arrêt :

$$\boxed{(R.) = x (ROO.)} \quad \text{avec } x \simeq 1 \quad (I)$$

est réalisée.

Les concentrations des radicaux peroxyes  $(\text{ROO.})_M$  et alkyles  $(\text{R.})_M$  au moment du maximum d'intensité lumineuse peuvent être calculées à partir des équations (1), (2), (3) et (4) (il ne faut pas tenir compte ici du mécanisme du pic d'arrêt). En admettant que la quantité  $4 k_1 k_6 (\text{RH})_M (\text{O}_2)_M$  n'est pas négligeable mais petite devant  $[k_3 (\text{RH})_M - k_{10}]^2$ , ce qui est sûrement valable pour les températures et les concentrations étudiées (2), on trouve :

$$(\text{ROO.})_M = \frac{k_3 (\text{RH})_M - k_{10}}{k_6} + \frac{k_1 (\text{RH})_M (\text{O}_2)_M}{k_3 (\text{RH})_M - k_{10}}$$

$$(\text{R.})_M = \frac{(\text{ROO.})_M [k_3 (\text{RH})_M + k_{10} + k_6 (\text{ROO.})_M]}{k_2 (\text{O}_2)_M}$$

$$(\text{R.})_M = x (\text{ROO.})_M$$

$$(\text{ROO.})_M \frac{k_3 (\text{RH})_M + k_{10} + k_6 (\text{ROO.})_M}{k_2 (\text{O}_2)_M} = x (\text{ROO.})_M$$

$$2 k_3 (\text{RH})_M + \frac{k_1 k_6 (\text{RH})_M (\text{O}_2)_M}{[k_3 (\text{RH})_M - k_{10}]} = x k_2 (\text{O}_2)_M \quad (\text{II})$$

La relation (II) peut se mettre sous la forme :

$$2 k_3^2 (\text{RH})_M^2 + (k_1 k_6 - x k_2 k_3) (\text{RH})_M (\text{O}_2)_M - 2 k_3 k_{10} (\text{RH})_M + x k_2 k_{10} (\text{O}_2)_M = 0 \quad (\text{II})$$

La limite de fusion exprimée en fonction des pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène au moment du maximum d'intensité lumineuse est donc un arc d'hyperbole dont l'une des directions asymptotiques est la droite :

$$(\text{O}_2)_M = \frac{2 k_3^2 (\text{RH})_M}{k_2 k_3 x - k_1 k_6}$$

En se reportant à la limite de fusion établie expérimentalement (fig.15) on en déduit que la pente de cette droite doit être négative c'est-à-dire :

$$k_2 k_3 \times < k_1 k_6$$

On peut penser que cette inégalité est vérifiée vers les basses pressions, car quand on se rapproche de la limite réactionnelle, les réactions de propagation (réactions 2 et 3) deviennent de plus en plus négligeables vis à vis des réactions d'initiation (réaction 1) et de rupture (réaction 6).

Vers les hautes pressions, quand la consommation des réactifs due à la réaction d'initiation est négligeable devant celle due à la réaction en chaînes ramifiées, c'est-à-dire  $k_1 (RH)_M (O_2)_M = 0$ , l'équation (II) devient :

$$\boxed{2 k_3 (RH)_M = x k_2 (O_2)_M} \quad \text{(III)}$$

l'équation théorique de la limite de fusion est alors une droite de pente positive et passant par l'origine.

Nous avons vu plus haut que les limites obtenues expérimentalement pour le propane (2) (fig.5), le butane et le pentane (fig.15) sont :

- vers les hautes pressions, des droites de pente positive et d'ordonnée à l'origine négative.
- vers les basses pressions, des arcs d'hyperbole.

Ceci demande néanmoins quelques précisions :

Ces courbes expérimentales sont tracées en fonction des pressions partielles initiales d'hydrocarbure et d'oxygène, alors que les équations établies théoriquement les expriment en fonction des pressions partielles des réactifs au moment du maximum de vitesse. Il faudrait par conséquent, doser l'hydrocarbure et l'oxygène au maximum. Ces dosages devront être

précis, car il ne doit pas y avoir beaucoup d'oxygène au maximum, c'est-à-dire au moment où le pic d'arrêt apparaît. Ce travail exigerait donc l'emploi d'un gros réacteur.

D'autre part, nous n'avons pas déterminé expérimentalement la véritable limite de fusion, c'est-à-dire celle correspondant au pic d'arrêt se produisant au maximum d'intensité d'émission lumineuse, mais la limite au delà de laquelle on ne pouvait plus distinguer de changement de courbure sur nos enregistrements (fig.12). Ainsi la limite que nous avons tracée est décalée vers les concentrations importantes en hydrocarbure par rapport à celle que nous calculons théoriquement. Ceci expliquerait peut être en partie le fait que vers les hautes pressions la limite de fusion établie expérimentalement est une droite qui ne passe pas par l'origine, alors que nous avons trouvé par le calcul l'équation (III).

b) Limite d'apparition :

Au voisinage de la limite d'apparition, le pic d'arrêt se manifeste par une légère boursoufflure tout à fait en fin de réaction (fig.II). Pour établir l'équation de cette limite, il suffit d'écrire comme précédemment, qu'au moment où le pic d'arrêt apparaît, la relation I est vérifiée. Il se pose ici néanmoins le problème d'application de l'état quasi-stationnaire aux radicaux et aux peroxydes moléculaires. Le pic d'arrêt se produisant quand la réaction est presque terminée, nous pensons qu'il est possible de considérer qu'il y a équilibre entre la formation et la disparition des radicaux ou ce qui revient à peu près au même que les variations des concentrations radicalaires sont lentes. Par contre, la vitesse d'accumulation de l'hydroperoxyde moléculaire V est différente de zéro.

En tenant compte de tout ceci, nous obtenons l'équation (IV) pour la limite d'apparition vers les basses pressions :

$$2 k_3^2 (RH)_A^2 + (k_6 k_1 - k_2 k_3 x) (RH)_A (O_2)_A - 2 k_3 k_{10} (RH)_A + k_2 k_{10} x (O_2)_A - k_6 V = 0 \quad (IV)$$

La limite d'apparition exprimée en fonction des pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène au moment où le pic d'arrêt apparaît est aussi un arc d'hyperbole.

Vers les hautes pressions, on peut négliger la réaction d'initiation, la limite d'apparition doit alors vérifier l'équation (V) :

$$2 k_3^2 (RH)_A^2 - k_2 k_3 x (RH)_A (O_2)_A - 2 k_3 k_{10} (RH)_A + k_2 k_{10} x (O_2)_A - k_6 V = 0 \quad (V)$$

Comme la pression est suffisamment élevée, on peut assimiler cette branche d'hyperbole à son asymptote d'équation :

$$(O_2)_A = \frac{2 k_3}{k_2 x} (RH)_A \quad (VI)$$

Vers les hautes pressions, la limite d'apparition en fonction des pressions partielles instantanées d'hydrocarbure et d'oxygène est une droite (équation VI) de pente positive et passant par l'origine.

c) Superposition des limites d'apparition et de fusion du pic d'arrêt :

Plus la concentration initiale sera riche en hydrocarbure et plus les limites de fusion et d'apparition seront proches. Sur cette dernière, on peut observer expérimentalement que le pic d'arrêt apparaît de plus en plus près du maximum d'intensité lumineuse de la réaction lente qui le précède.

Pour des concentrations suffisamment élevées en hydrocarbure, on aura une seule limite. Le point de rencontre aura lieu lorsque le pic d'arrêt apparaîtra au maximum de la réaction lente. Dans ce cas  $V = 0$  et l'équation (IV) s'écrit :

$$2 k_3^2 (RH)_M^2 + (k_6 k_1 - x k_2 k_3) (RH)_M (O_2)_M - 2 k_3 k_{10} (RH)_M + k_2 k_{10} x (O_2)_M = 0 \quad (II')$$

C'est l'arc d'hyperbole précédemment déterminé pour la limite de fusion (II').

d) Limite réactionnelle vers les hautes concentrations en hydrocarbure :

La limite réactionnelle correspond à la limite de luminescence. Nous avons vu plus haut que l'émission lumineuse est liée à la concentration en radicaux alkoxy (2).

$$I_M = D k_7 (RO\cdot)_M$$

$I_M$  est l'intensité de l'émission lumineuse au maximum et D une constante. A la limite réactionnelle  $I_M = 0$ , c'est-à-dire :  $(RO\cdot)_M = 0$ . En additionnant alors membre à membre les équations (3), (4) et (5) préalablement multipliée par 2, on obtient :

$$2 k'_8 (ROO\cdot)_M (R\cdot)_M + k_3 (ROO\cdot)_M (RH)_M = 0 \quad (VII)$$

Pour que l'équation (VII) soit vérifiée, il suffit que la concentration en radicaux peroxyes soit elle aussi nulle. Ceci semble vraisemblable car on admet souvent que c'est le radical ROO. qui propage la chaîne.

$(ROO\cdot)_M$  peut être calculée à partir de l'équation (VIII), obtenue en additionnant membre à membre les équations (1), (2), (3), (4) et (5) préalablement multipliée par 2 :

$$- k_6 (ROO\cdot)_M^2 + (ROO\cdot)_M [k_3 (RH)_M - k_{10}] + k_1 (RH)_M (O_2)_M = 0 \quad (VIII)$$

$$(ROO\cdot)_M = \frac{k_3 (RH)_M - k_{10}}{k_6} + \frac{k_1 (RH)_M (O_2)_M}{k_3 (RH)_M - k_{10}}$$

$(ROO\cdot)$  étant nulle à la limite réactionnelle, l'équation de cette limite est :

$k_3^2 (RH)_M^2 + k_6 k_1 (RH)_M (O_2)_M - 2 k_3 k_{10} (RH)_M + k_{10}^2 = 0$	(IX)
--	------

e) Point de rencontre de la limite réactionnelle et de la limite du pic d'arrêt :

La limite réactionnelle (équation IX) se situera en dessous de la limite du pic d'arrêt (équation II'), si  $(RH)_M$  est inférieure à  $k_{10}/k_3$ .

Quand la pression partielle d'hydrocarbure atteint la valeur  $k_{10}/k_3$ , la limite du pic d'arrêt rencontre la limite réactionnelle. Dans le cas du propane (2), nous avons pu évaluer ce rapport :

$$\frac{k_{10}}{k_3} \simeq 50 \text{ torrs}$$

Quand  $(RH)_M > k_{10}/k_3$  on n'a plus qu'une seule limite, la limite réactionnelle. Dans ce cas, on peut assimiler la branche d'hyperbole précédemment trouvée à son asymptote dont l'équation est :

$$\boxed{(O_2)_M = \frac{k_3}{k_6 k_1} \left[ -k_3 (RH)_M + 2 k_{10} \right]} \quad (X)$$

Vers les hautes concentrations en hydrocarbure, plus précisément quand :

$$\frac{k_{10}}{k_3} < (RH)_M < 2 \frac{k_{10}}{k_3}$$

la limite réactionnelle en fonction des pressions partielles d'oxygène et d'hydrocarbure au maximum est donc une droite de pente négative.

## C O N C L U S I O N

L'étude morphologique du butane et du pentane (fig.15) a mis en évidence la généralité des phénomènes observés dans le cas du propane (fig.5) : vers les hautes pressions, les limites du pic d'arrêt en fonction des pressions partielles d'oxygène et d'hydrocarbure sont linéaires; vers les basses pressions, elles s'incurvent fortement. Néanmoins, comme nous le laissait prévoir l'augmentation de la consommation d'oxygène avec la longueur de la molécule des hydrocarbures linéaires, nous avons trouvé un déplacement des limites du pic d'arrêt vers les hautes concentrations en oxygène quand on passe du propane au butane et au pentane.

La forme complète de ces limites vers les basses pressions a pu être établie pour le butane (fig.14). La limite d'apparition et de fusion semblent se rejoindre sur la limite réactionnelle vers 90 %. On montre ainsi qu'à température constante, les mécanismes réactionnels peuvent être différents non seulement si nous faisons varier la concentration mais encore pour certains mélanges, ils peuvent varier avec la pression. En effet, nous pensons qu'il existe un mécanisme fondamental dans tout le domaine de réaction lente plus ou moins modifié par la présence du pic d'arrêt. Dans le domaine de réaction lente seule, la rupture hétérogène ne se fait que par la recombinaison de deux radicaux  $ROO\cdot$ , dans les domaines 2 et 3 il y a deux réactions de rupture, la différence entre ces deux domaines étant surtout due au fait que dans l'un, la réaction  $ROO\cdot + R$  ne se produit qu'en fin de réaction, alors que dans l'autre, le mécanisme du pic d'arrêt intervient au moment du maximum. Pour des concentrations suffisantes en hydrocarbure, quand on diminue la pression, on observe successivement ces mécanismes où les réactions de rupture sont différentes.

D'un point de vue théorique, nous avons donné l'expression mathématique des limites d'apparition et de fusion. Ceci nous a amené à

préciser l'importance que prennent les réactions d'initiation et de rupture se faisant par recombinaison des radicaux peroxydes à la paroi, quand on se rapproche de la limite réactionnelle. L'équation de cette dernière a pu être établie pour les hautes concentrations en hydrocarbure. La limite du pic d'arrêt rencontre la limite réactionnelle pour une pression partielle d'hydrocarbure égale à  $k_{10}/k_3$ . Ceci nous donne un moyen de connaître la valeur de ce rapport. La confrontation des expressions théoriques de ces limites et de celles trouvées expérimentalement doivent nous permettre d'évaluer certaines constantes cinétiques de l'oxydation de ces hydrocarbures. On ne peut pas le faire actuellement, car il faudrait doser les réactifs en fonction du temps afin de connaître en particulier les pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène au maximum de vitesse de la réaction et au moment où le pic d'arrêt apparaît. Un tel travail sera entrepris ultérieurement, car ceci nécessite l'emploi d'un gros réacteur afin d'avoir le plus de précision possible pour les dosages.

2ème PARTIE

COMPORTEMENT DU PIC D'ARRÊT  
LORSQUE L'AJUTAGE ET LE RÉACTEUR  
NE COMMUNIQUENT PAS

I - DESCRIPTION DU DISPOSITIF -

Le réacteur comme celui utilisé précédemment est un tube en verre "pyrex" de 10 cm de longueur et de 22 mm de diamètre intérieur. Celui-ci peut être fermé grâce à un rodage sphérique : une partie est soudée entre le réacteur et l'ajutage, l'autre est solidaire d'une baguette de verre enrobée vers son extrémité d'un anneau de fer, celui-ci assurant la fermeture du réacteur grâce au déplacement d'un aimant extérieur (schéma fig.17).

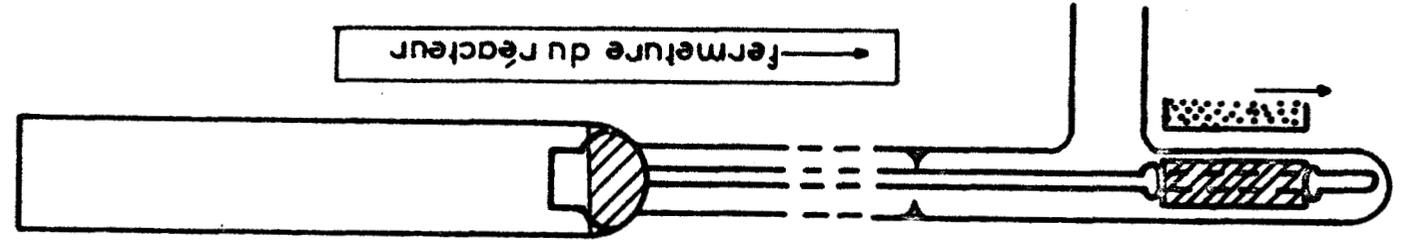
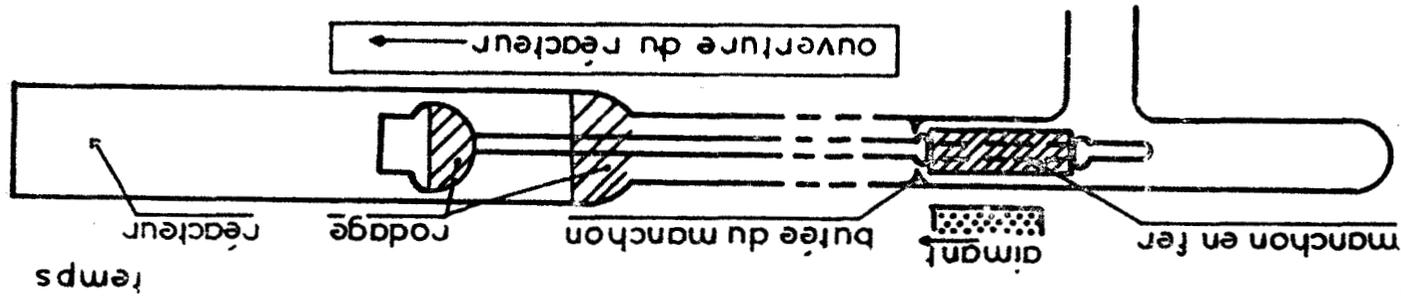
II - RESULTATS -

Après avoir fait plusieurs fois deux expériences consécutives dans les mêmes conditions (température - pression - concentration) l'une avec le réacteur ouvert, c'est-à-dire en communication avec l'ajutage et l'autre avec le réacteur fermé grâce au rodage sphérique, il semble que le pic d'arrêt ne soit pas perturbé par les échanges qui pourraient se faire entre l'ajutage et le réacteur. En effet, comparons deux enregistrements obtenus pour un mélange hydrocarbure-oxygène contenant 40 % de butane à 600 torrs et à 286°C (fig.16) ; l'allure est semblable, mais l'émission lumineuse de la réaction lente et celle du pic d'arrêt sont plus faibles et la période d'induction est plus longue pour le réacteur ouvert. Ceci est dû au dispositif expérimental employé : quand le réacteur est ouvert, le rodage sphérique se trouve au tiers du réacteur, changeant ainsi sa forme ; les réactions de rupture sont alors plus importantes ce qui fait diminuer l'intensité de la réaction et allonger la période d'induction.

**BUTANE 286°C**  
**R600torrs-C-40%**  
 V=1000v

réacteur fermé

réacteur ouvert



AS  
 1111

FIG.16

FIG.17

L'emploi d'un tel système n'a plus été envisagé dans la suite de notre travail, car d'une part son étanchéité n'est pas parfaite (le réacteur fermé et l'ajutage en communication avec l'installation de vide, le vide se fait lentement dans le réacteur) et d'autre part, la présence de cette paroi supplémentaire formée par le rodage sphérique amène un déplacement des limites vers les hautes pressions.

## ADDITION D'AZOTE

Nous avons ajouté aux mélanges hydrocarbure-oxygène des quantités plus ou moins importantes d'azote. Soient P la pression du mélange hydrocarbure-oxygène et  $P_{N_2}$  la pression partielle d'azote. Le rapport  $P_{N_2}/P$  peut représenter la dilution des mélanges par l'azote.

### I - INFLUENCE DE L'AZOTE SUR L'INTENSITE MAXIMUM DE L'EMISSION LUMINEUSE ET SUR LE PIC D'ARRET DU BUTANE -

#### a) Réaction lente seule (fig.18) :

Nous avons préparé dans huit ballons de 2 litres des mélanges butane-oxygène-azote de concentration 20 %, c'est-à-dire :

$$\frac{P_{C_4H_{10}}}{P_{C_4H_{10}} + P_{O_2}} = 0,2$$

et de dilution différente. Une série d'expériences faites à 300°C et à dilution variable ( $0 < P_{N_2}/P < 3,5$ ) montre que l'intensité maximum augmente et la période d'induction diminue avec la dilution. Cet effet promoteur se manifeste dès l'addition de petites quantités d'azote ;  $1/\tau$  varie alors linéairement en fonction de la quantité d'inerte ajoutée. Ce résultat a déjà été mentionné par RIDGE (10) lors de l'oxydation de l'isobutane à 286°C. Pour des dilutions supérieures à 1, l'intensité maximum reste pratiquement constante et la période d'induction varie beaucoup moins.

#### b) Réaction lente suivie d'un pic d'arrêt (fig.19) :

On a observé aussi le rôle promoteur de l'azote. Il faut noter que cet effet est très marqué sur l'intensité du pic d'arrêt, surtout quand on se trouve près de la limite d'apparition. Pour des dilutions

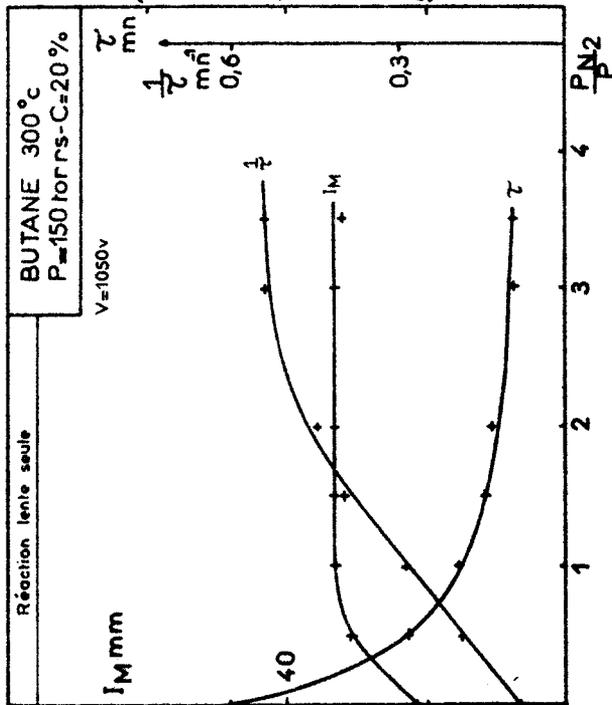


FIG.18

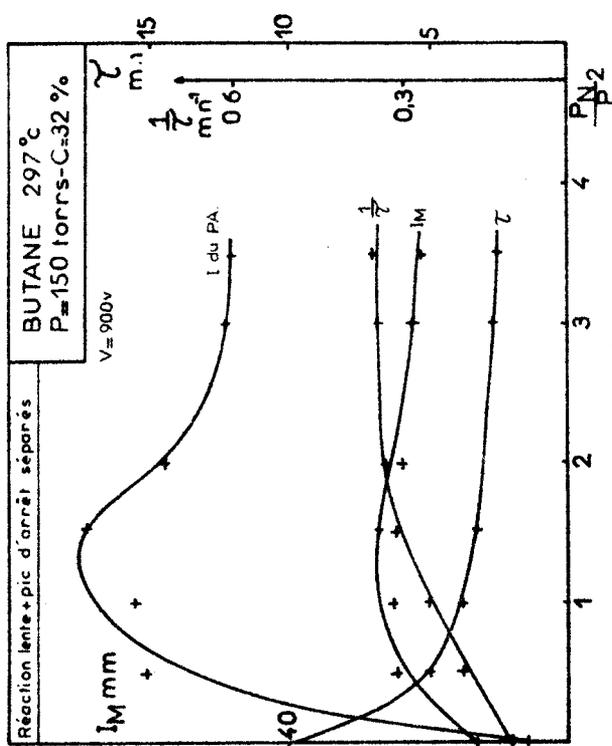


FIG.19

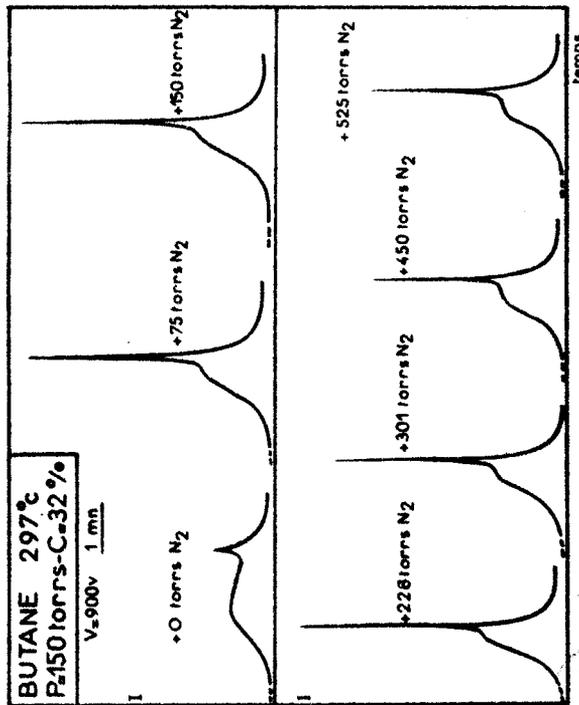


FIG.20

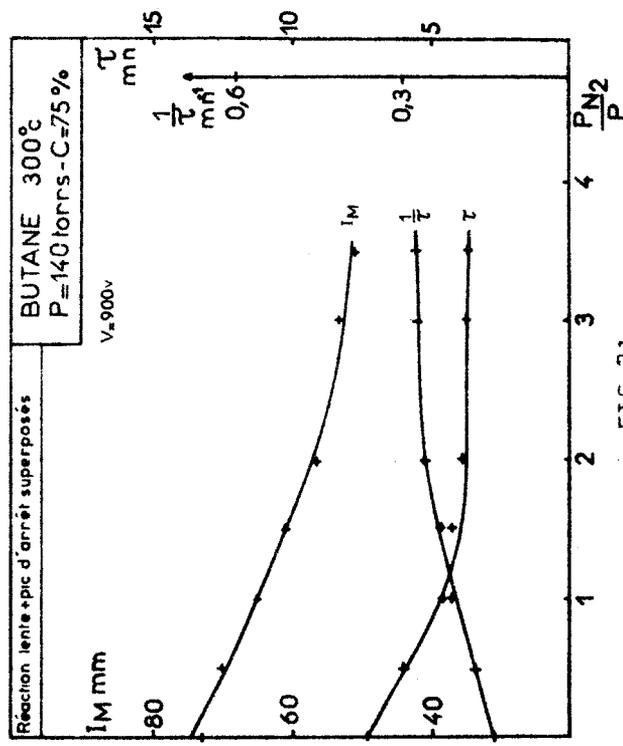


FIG.21

assez grandes, l'azote a beaucoup moins d'influence :  $I_M$  et  $I_{PA}$  diminuent.

Une série d'enregistrements (fig.20) obtenus en faisant varier la dilution d'un mélange de concentration 32 % sous une pression butane-oxygène de 150 torrs à 297°C montre le lien qui doit exister entre l'intensité du pic d'arrêt ( $I_{PA}$ ) et le temps le séparant du maximum d'intensité lumineuse ( $\Delta \tau$ ) : quand  $I_{PA}$  augmente,  $\Delta \tau$  diminue et réciproquement.

c) Réaction lente et pic d'arrêt confondus (fig.21) :

Contrairement à ce que nous avons observé précédemment, l'addition d'azote amène une diminution de l'intensité maximum. Par contre, elle raccourcit la période d'induction et la courbe  $1/\tau = f(P_{N_2}/P)$  est semblable à celle obtenue dans les domaines 1 et 2.

d) Isotherme du butane avec  $P_{N_2}/P = 1$  :

Nous avons vu plus haut que l'influence de l'azote est maximum pour des dilutions voisines de l'unité. Il nous a semblé intéressant d'évaluer dans ces conditions le déplacement des principales limites tracées sur l'isotherme 300°C du butane (fig.22).

Comme pouvait nous le laisser prévoir la série d'enregistrements représentés sur la fig.20, la limite de fusion est très décalée vers les hautes concentrations en oxygène. Quant à la limite d'apparition, elle ne l'est que faiblement (environ 1 %). Nous sommes cependant certains de ce déplacement, car nous avons pris beaucoup de soin pour le mettre en évidence. Nous avons réalisé de nombreuses séries d'expériences de la manière suivante : après avoir préparé dans un premier stade des mélanges butane-oxygène et après les avoir laissés reposer pendant deux heures pour être sûrs d'une bonne homogénéité, nous avons rempli par simple détente du mélange un autre ballon préalablement vidé ; nous sommes ainsi assurés d'avoir des mélanges de même concentration. Au contenu de l'un des deux ballons, nous avons ajouté de l'azote. Les limites d'apparition relatives à l'isotherme avec ou sans azote ont été déterminées simultanément, c'est-à-dire que l'on a toujours alterné une expérience avec azote et une sans. Ainsi sur la figure 23, on peut voir que la limite d'apparition sur l'isobare 144 torrs

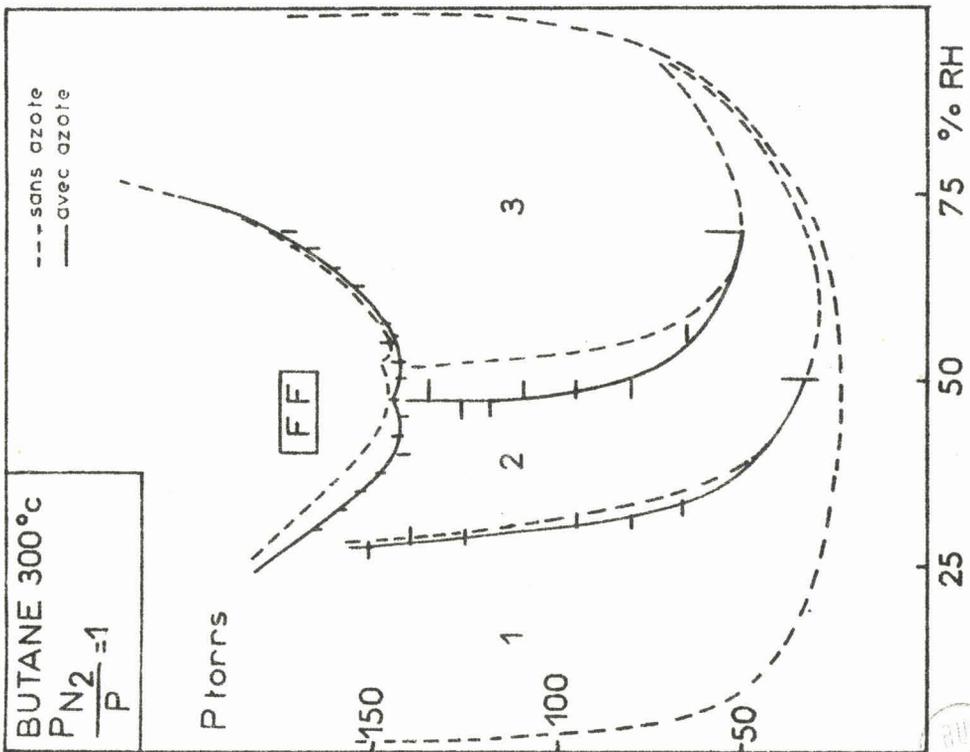


FIG.22

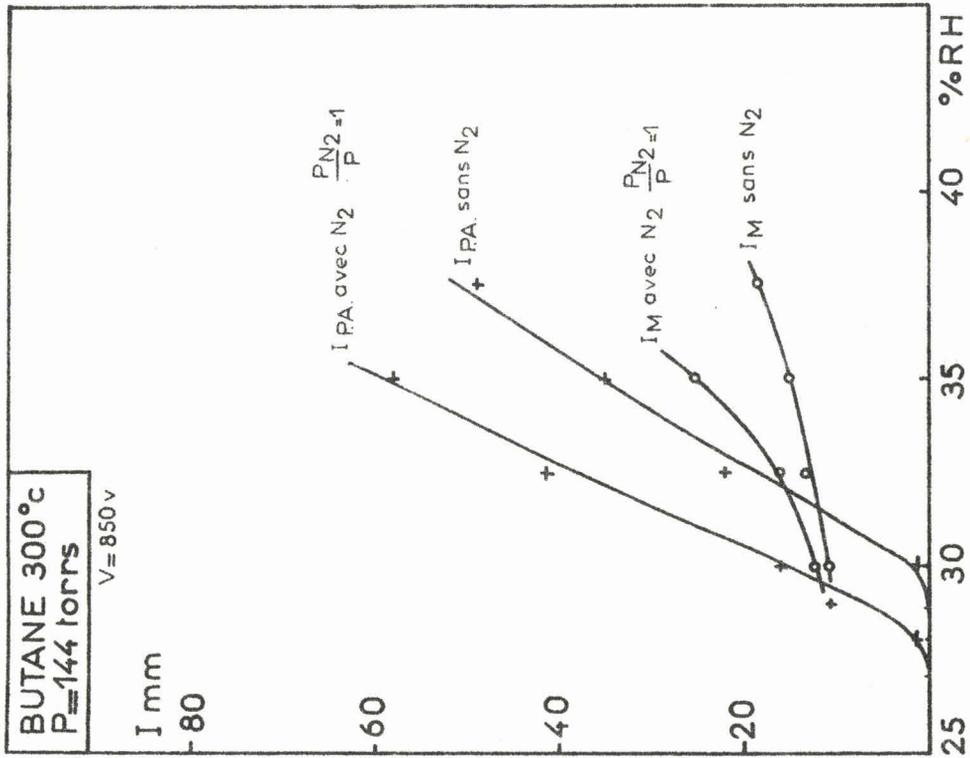


FIG.23



se situe entre 29 et 28 % pour le mélange ne contenant pas d'azote et entre 28 et 27 % si la pression partielle d'azote est de 144 torrs.

L'addition d'azote abaisse la limite d'explosion du côté des hautes concentrations en oxygène ; du côté des concentrations plus élevées en hydrocarbure, c'est-à-dire dans le domaine où la réaction lente et le pic d'arrêt sont confondus, elle reste pratiquement au même endroit.

e) Interprétation :

Le fait que l'azote soit un promoteur de l'oxydation à 300°C des mélanges suffisamment riches en comburant montre l'importance que doit avoir la réaction de rupture hétérogène dans le processus réactionnel. On peut penser en effet que l'addition d'azote diminue la diffusion des radicaux peroxydes à la paroi, c'est-à-dire que la constante de vitesse de cette réaction de rupture ( $k_6$ ) diminue avec la dilution. Dans ce domaine de concentration, l'intensité maximum étant inversement proportionnelle à  $k_6$  (2) :

$$I_M = \frac{D k_7}{k_5^{(RH)}_M + k_7} \times \frac{k_3^{(RH)}_M}{k_6} [k_3^{(RH)}_M - k_{10}],$$

il est donc normal qu' $I_M$  augmente avec la dilution. Pour cette même raison, la limite d'explosion est abaissée.

Pour des dilutions suffisamment élevées ( $P_{N_2}/P > 1$ ),  $I_M$  varie très peu ou diminue. Ceci est vraisemblablement dû à l'augmentation de la capacité calorifique du système : l'abaissement de température du mélange amène une diminution des vitesses des réactions élémentaires.

Dans le domaine 3 où le mécanisme du pic d'arrêt se produit très tôt au cours de l'évolution de la réaction, on observe une diminution de  $I_M$  avec la dilution. Ce résultat renforce l'hypothèse que nous avons faite sur le caractère hétérogène du mécanisme du pic d'arrêt. En effet, si la réaction :



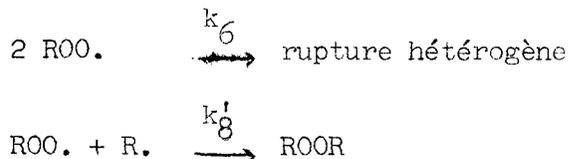
se fait à la paroi, comme on le propose souvent pour les réactions de recom-

binaison radicalaire, l'azote va diminuer la vitesse de diffusion de ces radicaux à la paroi et  $I_M$  va diminuer.

Il est évident que cet effet inhibiteur de l'azote se produit sur le pic d'arrêt même quand celui-ci est séparé du maximum de la réaction lente. Mais alors, cet effet est plus ou moins contrebalancé par l'action promotrice de l'azote sur le maximum de la réaction lente qui induit une augmentation du pic d'arrêt. (Nous verrons plus loin que l'intensité du pic d'arrêt est liée à la quantité de radicaux peroxydes formés au maximum de la réaction).

## II - COMPARAISON DES DIFFERENTS HYDROCARBURES -

Pour des dilutions inférieures à 1, nous avons vu que vraisemblablement l'influence de l'azote doit être due à la diminution de la vitesse de diffusion des centres actifs à la paroi, ceci entraînant une diminution des constantes de vitesse  $k_6$  et  $k_8'$  des réactions de rupture proposées.



En nous reportant à l'expression (XI) du coefficient de diffusion d'un centre actif dans un gaz inerte,

$$D_{oi} = \frac{k_o T^{3/2}}{\sigma^2 P_i} \left[ \frac{1}{M_o} + \frac{1}{M_i} \right]^{1/2} \quad (\text{XI})$$

$$\sigma = \frac{\sigma_o + \sigma_i}{2}$$

$\sigma_o, \sigma_i$  = diamètre du centre actif et de la molécule du gaz inerte.  
 $M_o, M_i$  = masse moléculaire du centre actif et du gaz inerte.  
 $k_o$  est une constante.

il nous a semblé intéressant de comparer l'influence de l'azote sur l'oxyda-

tion de différents hydrocarbures. Naturellement, une telle comparaison nécessiterait un calcul rigoureux des coefficients de diffusion des mélanges binaires et ternaires, mais ce calcul est très complexe (11) et en première approximation, nous nous contentons de l'expression (XI). Théoriquement, on peut alors prévoir que l'azote aura d'autant plus d'influence que les centres actifs seront plus petits et plus légers, c'est-à-dire que le rôle promoteur ou inhibiteur de l'azote doit être plus marqué pour le propane que pour le butane et le pentane. Expérimentalement, nous avons essayé de le vérifier avec des mélanges propane-oxygène 45 %, butane-oxygène 40 % et pentane-oxygène 35 %, respectivement à 310°C, 300°C et 275°C et avec des mélanges propane-oxygène 80 % et butane-oxygène 75 %, c'est-à-dire avec des mélanges de réactivité que nous pensons comparable.

Sur la figure 24, nous avons porté en ordonnée pour évaluer l'influence de l'azote le rapport intensité maximum de la réaction lente avec azote sur celle sans azote ( $I_{M_I}/I_{M_O}$ ) ou le rapport intensité du pic d'arrêt avec azote sur celle sans azote ( $I_{PA_I}/I_{PA_O}$ ) et en abscisse la dilution  $P_{N_2}/P$ . Il semble que pour le propane et le butane l'azote a une influence comparable sur l'intensité maximum des réactions des domaines 2 et 3 (fig.24 a et b) ; par contre, il a pratiquement aucun effet sur le pentane. Quant à son influence sur l'intensité du pic d'arrêt, elle est, comme nous l'avions prévue, plus grande pour le propane que pour le butane et pratiquement nulle pour le pentane.

Si les dilutions sont plus importantes, il faudrait comparer l'influence de l'azote en se basant sur les capacités calorifiques différentes des mélanges envisagés. Ceci étant très complexe, nous ne l'avons pas entrepris dans ce travail.

Bien que cette comparaison de l'influence de l'azote sur le propane, le butane et le pentane soit difficile car on ne sait pas très bien définir des mélanges de réactivité comparable, cette étude a permis de montrer le comportement différent du pentane vis à vis du propane et du butane. Ceci est peut être à rapprocher du déplacement anormal de la limite de fusion de cet hydrocarbure (fig.10). Dans la première partie de ce tra-

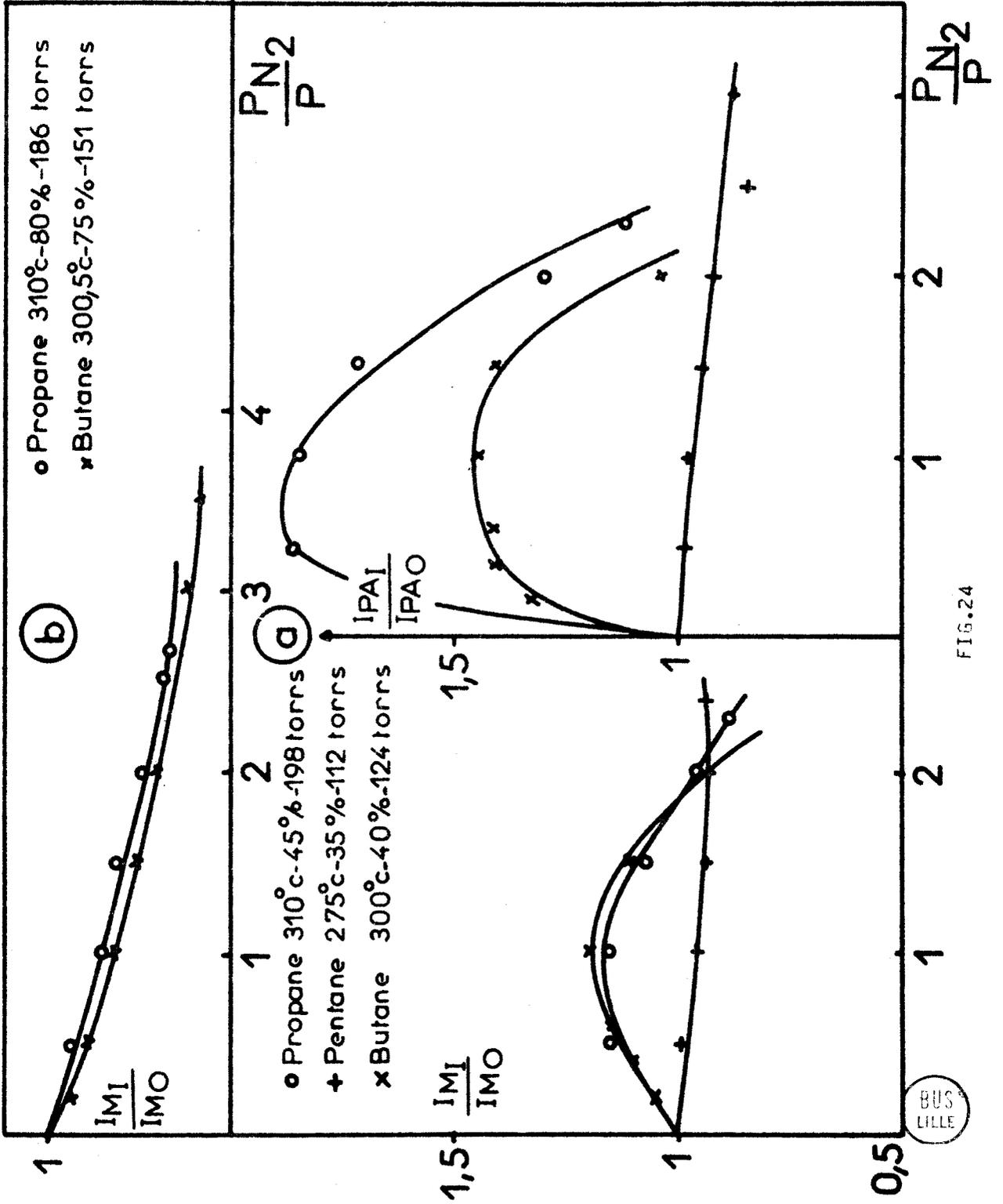


FIG. 24

BUS  
LILLE

vail, nous avons émis l'hypothèse qu'il pouvait être dû à la diffusion plus lente des radicaux peroxy et alkyles à la paroi, étant donné leurs dimensions et leur poids plus importants. Cette faible vitesse de diffusion des radicaux vers la paroi lors de l'oxydation du pentane peut expliquer que la présence d'azote ne diminue pratiquement pas le coefficient de diffusion, qui est dans ce cas déjà petit.

RELATION ENTRE L'INTENSITE DU PIC D'ARRET  
ET LE TEMPS LE SEPARANT  
DU MAXIMUM D'INTENSITE LUMINEUSE

La série d'enregistrements obtenus pour différentes dilutions par l'azote d'un mélange contenant 32 % de butane, que nous avons représentée sur la figure 20, montre que lorsque le pic d'arrêt se rapproche du maximum de vitesse de la réaction lente, il devient de plus en plus intense et réciproquement. Cette constatation nous a amenés à faire une étude systématique de l'intensité du pic d'arrêt ( $I_{PA}$ ) en fonction du temps qui le sépare du maximum d'intensité lumineuse ( $\Delta \tau$ ) (fig.3).

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

A 300°C et pour différentes pressions (147, 136, 120 torrs), nous avons fait varier la concentration de 40 à 29 % en butane, c'est-à-dire jusqu'au voisinage de la limite d'apparition. Au delà de 40 %, les mesures sont imprécises car le pic d'arrêt est peu séparé du maximum d'intensité lumineuse de la réaction lente. Quelle que soit la pression, on obtient la même valeur de  $I_{PA}$  pour un  $\Delta \tau$  donné (fig.25).

D'autre part, de nombreuses séries d'expériences effectuées à concentration constante (40 %, 37,5 %, 35 %, 32,5 %) en abaissant la pression, montrent que les points expérimentaux d'ordonnée  $I_{PA}$  et d'abscisse  $\Delta \tau$  se trouvent sur la même courbe (fig.25).

En ajoutant à un mélange contenant 30 % de butane, sous une pression de 132 torrs diverses quantités d'azote telles que la dilution  $P_{N_2}/P$  soit comprise entre 0 et 2, on obtient aussi des valeurs de  $I_{PA}$  et de  $\Delta \tau$ , qui semblent liées par la même relation que précédemment.

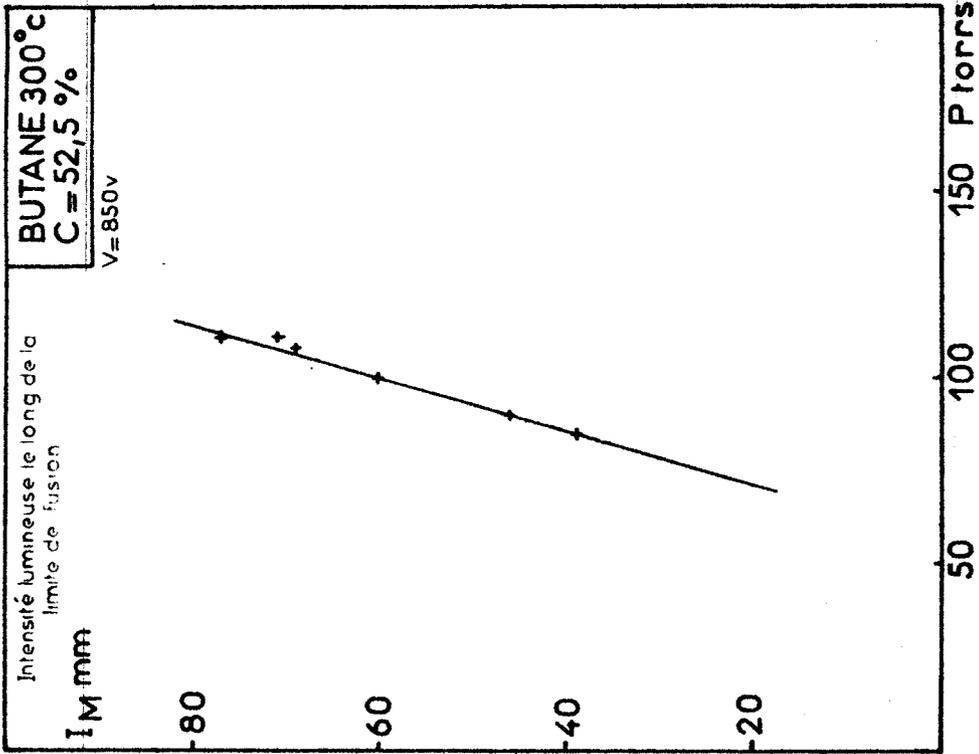


FIG. 26

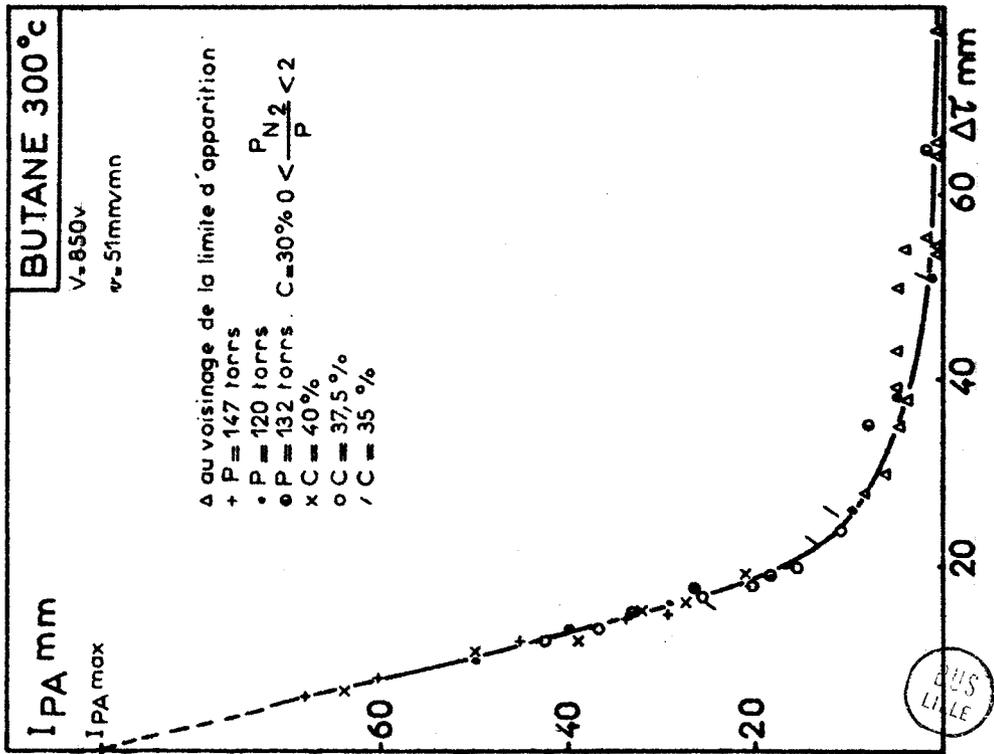


FIG. 25

BUS  
 LILLE

La relation  $I_{PA} = f(\Delta \tau)$  est linéaire pour des  $\Delta \tau$  inférieurs à 15 secondes (fig.25). L'extrapolation de cette droite pour  $\Delta \tau = 0$ , c'est-à-dire jusqu'à la limite de fusion ne semble pas valable. En effet, l'intensité du pic d'arrêt ne pouvant pratiquement plus être évaluée au-delà de 40 %, nous avons mesuré l'intensité maximum le long de la limite de fusion, à 52,5 %, c'est-à-dire lorsque le maximum de la réaction lente et le pic d'arrêt sont confondus (fig.26) ; celle-ci diminue linéairement avec la pression. Il est donc difficile de concevoir que l'intensité du pic d'arrêt ait une valeur constante ( $I_{PA} \text{ max.}$ ) lorsque celui-ci se superpose à la réaction lente.

A partir des résultats précédents, nous avons pu tracer sur le diagramme isotherme 300°C du butane (fig.14) une zone hachurée dans laquelle quelles que soient la pression et la concentration, l'intensité du pic d'arrêt est liée au temps le séparant du maximum d'intensité lumineuse par la même relation linéaire.

Quand on se rapproche de la limite d'apparition, la diminution de  $I_{PA}$  en fonction de  $\Delta \tau$  est moins rapide, Après avoir réalisé de nombreuses séries d'expériences au voisinage de la limite d'apparition, nous espérons pouvoir répondre aux questions suivantes :

- Dans ce domaine paramétrique,  $I_{PA}$  et  $\Delta \tau$  sont-ils toujours liés par une même relation mathématique ne dépendant ni de la pression, ni de la concentration ?

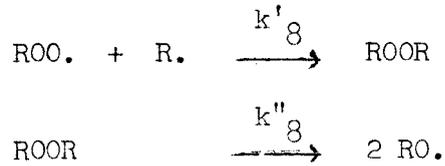
- Peut-on extrapoler la courbe  $I_{PA} = f(\Delta \tau)$  pour  $I_{PA} = 0$ , c'est-à-dire jusqu'à la limite d'apparition ?

Malheureusement, étant donné la dispersion de nos points expérimentaux, il est difficile de répondre à ces questions. Notons cependant que toutes ces expériences ont été standardisées au maximum et que nous avons refait plusieurs fois les mêmes expériences.

## II - INTERPRETATION -

Nous avons trouvé expérimentalement que  $I_{PA}$  augmente quand  $\Delta \tau$  diminue, c'est-à-dire quand on se rapproche de la limite de fusion. Ceci

peut s'expliquer qualitativement si l'on se réfère au mécanisme du pic d'arrêt qui nous paraît actuellement le plus probable :



Dans ce travail, nous avons émis l'hypothèse que pour la réaction 8' se produise, il faut que la concentration en radicaux peroxyes soit sensiblement la même que celle en radicaux alkyles.

Les concentrations de ces radicaux sont maximums au moment du maximum de vitesse et leurs valeurs au maximum sont respectivement (2) :

$$\begin{aligned} (\text{ROO.})_M &= \frac{k_3 (\text{RH})_M - k_{10}}{k_6} \\ (\text{R.})_M &= \frac{2 k_3 (\text{RH})_M}{k_2 k_6 (O_2)_M} (k_3 (\text{RH})_M - k_{10}) \end{aligned}$$

A concentration constante, le rapport  $(\text{RH})_M / (O_2)_M$  étant pratiquement constant et égal à  $C'$  (8), on a donc :

$$\boxed{\frac{(\text{ROO.})_M}{(\text{R.})_M} = \frac{k_2 (O_2)_M}{2 k_3 (\text{RH})_M} = \frac{k_2}{2 k_3 C'}} \quad (\text{XII})$$

Comme  $k_2$  est plus grande que  $k_3$  et que dans ce domaine de concentrations  $C'$  est inférieur à 1, on en déduit l'inégalité :

$$\boxed{(\text{ROO.})_M > (\text{R.})_M}$$

D'autre part, LEFEBVRE (2) a trouvé que dans nos conditions expérimentales, le rapport  $(\text{RH})_M / (\text{RH})_0$  est approximativement constant et égal à 0,75.

$$(\text{RH})_M = 0,75 (\text{RH})_0$$

$$(\text{RH})_0 = P \times C$$

P = pression et C = concentration.

$$\begin{aligned} (\text{ROO.})_M &= \frac{0,75 k_3 C P - k_{10}}{k_6} \\ (\text{R.})_M &= \frac{2 k_3 C'}{k_2 k_6} (0,75 k_3 C P - k_{10}) \end{aligned}$$

Donc  $(\text{ROO.})_M$  et  $(\text{R.})_M$  varient linéairement avec la pression et sont proportionnelles d'après la réaction (XII).

Soient  $(\text{ROO.})_{M1}$  et  $(\text{R.})_{M1}$  les concentrations en radicaux peroxy-les et alkyles au maximum de vitesse à une pression  $P_1$  et  $(\text{ROO.})_{M2}$  et  $(\text{R.})_{M2}$  celles à une pression  $P_2$  inférieure à  $P_1$ .

Sur les enregistrements d'émission lumineuse, on remarque que plus  $I_M$  est grand et plus le temps de réaction est court, c'est-à-dire plus l'intensité lumineuse décroît rapidement. Nous avons supposé qu'il en est de même pour la variation des concentrations en radicaux peroxy-les et alkyles et nous avons ainsi tracé le schéma fig.27.

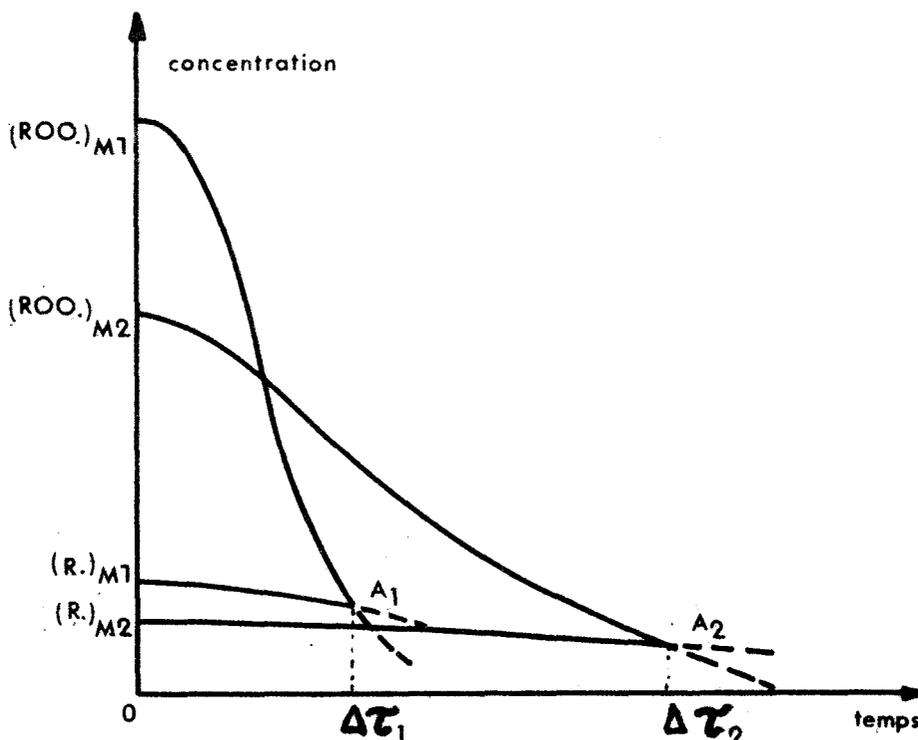


FIG.27

Comme la condition d'apparition du pic d'arrêt est :

$$(ROO.)_A = (R.)_A$$

l'abscisse du point d'intersection  $A_1$  des courbes  $(ROO.)_1 = f_1(t)$  et  $(R.)_1 = f_1'(t)$  correspond à  $\Delta\tau_1$ , et celle du point  $A_2$  relatif à la pression  $P_2$  à  $\Delta\tau_2$ . On a donc :

$$\Delta\tau_1 < \Delta\tau_2$$

En première approximation, d'après le mécanisme proposé pour le pic d'arrêt, on peut considérer que l'intensité de celui-ci est proportionnelle à l'ordonnée de ce point d'intersection ; on a donc :

$$I_{PA1} > I_{PA2}$$

Donc quand  $\Delta\tau$  diminue,  $I_{PA}$  augmente.

Ceci montre que le pic d'arrêt dépend de l'évolution au cours de la réaction de deux facteurs qui nous semblent être les concentrations en radicaux peroxy et alkyles.

REMARQUES :

Dans la première partie, nous avons vu que lors de l'oxydation du pentane,  $I_{PA} \nearrow$  quand  $\Delta\tau \searrow$ , ceci jusqu'à 45 % en pentane (fig.13) ; ensuite,  $I_{PA} \searrow$  quand  $\Delta\tau \searrow$ .

Pour le butane, à 300°C, il semble que  $I_{PA}$  soit liée dans un certain domaine paramétrique à  $\Delta\tau$  par une relation linéaire indépendante de la pression et de la concentration (fig.25 et 14) ; ceci n'est pas vrai pour le pentane (fig.13).

DOSAGES DES PRODUITS OXYGENES FORMES  
LORS DE L' OXYDATION DU PENTANE  
PAR POLAROGRAPHIE

Les polarogrammes représentés sur la figure 28 montrent qu'on peut doser facilement les acides en prenant comme électrolyte  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , le formaldéhyde et les aldéhydes supérieurs si le milieu est basique ( $\text{LiOH}$ ). Ces composés sont caractérisés par leur potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$ .

$$E_{1/2} = - 1,6 \text{ V} \quad \text{pour RCOOH}$$

$$E_{1/2} = - 1,7 \text{ V} \quad \text{pour HCHO}$$

$$E_{1/2} = - 1,9 \text{ V} \quad \text{pour RCHO}$$

En superposant le polarogramme (1) et celui obtenu pour  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  seul, on peut voir qu'il existe plusieurs vagues entre + 0,05 et - 1,25 V. Malheureusement, aucune n'est mesurable. D'autre part, l'enregistrement de la courbe  $\frac{dI}{dE} = f(E)$  montre la présence d'au moins six composés dans cette zone de potentiels dont les  $E_{1/2}$  sont très voisins et qui correspondent tous à des composés peroxydiques. Leur dosage est donc impossible. Néanmoins, le peroxyde d'hydrogène a pu être dosé dans les produits formés lors d'une flamme froide.

L'étalonnage de l'appareil a permis d'obtenir des mesures quantitatives du formaldéhyde, des aldéhydes supérieurs, des acides et du peroxyde d'hydrogène.

Afin d'avoir toujours le même état de paroi et afin de vérifier que la réaction pendant laquelle nous faisons les piégeages est toujours la même, nous avons alterné une réaction complète et une réaction arrêtée

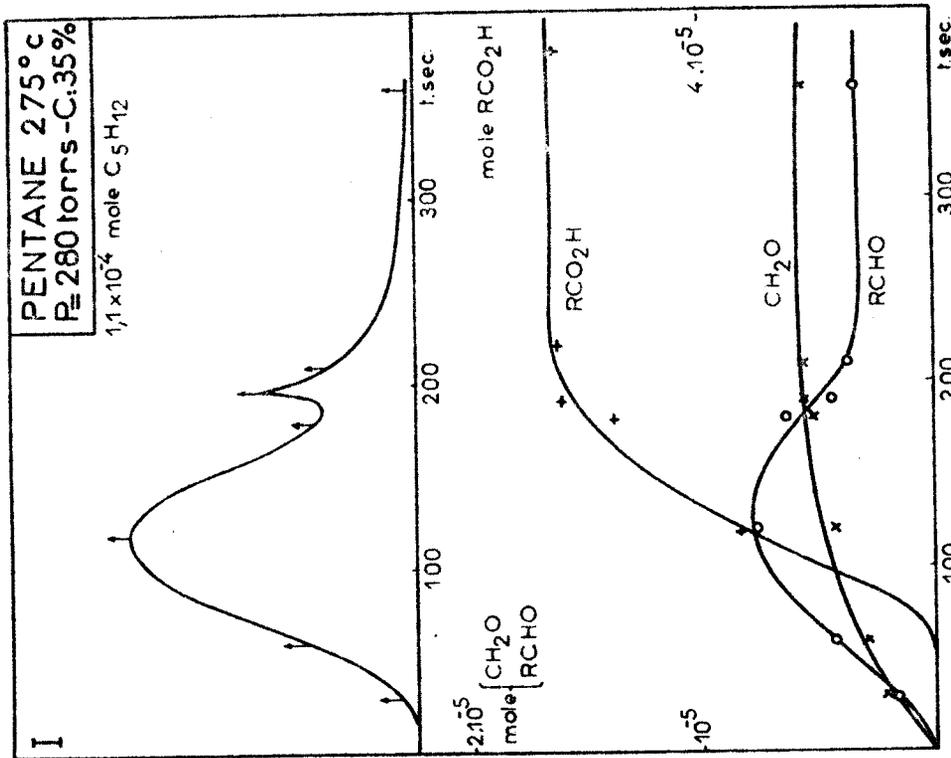


FIG.29

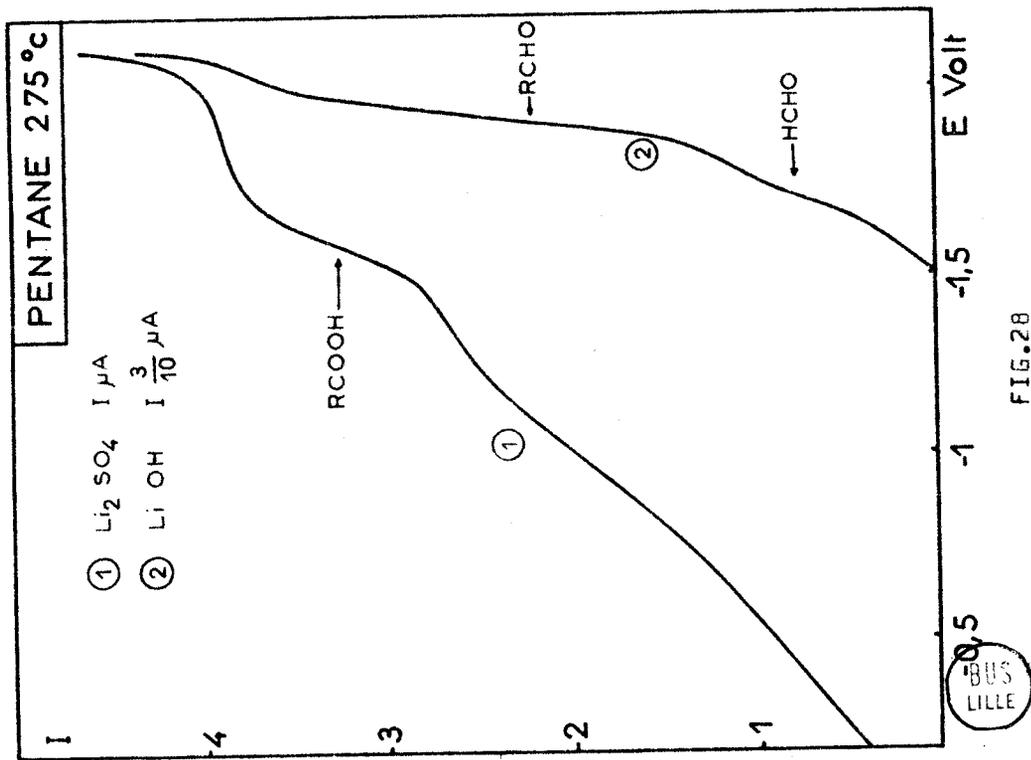


FIG.28

à divers stades d'avancement. Ayant constaté que les courbes de produits formés sont semblables quel que soit le sens dans lequel sont effectués les piégeages, nous avons commencé les séries de dosages en piégeant à la fin de la réaction, car il est alors plus facile d'établir les polarogrammes à la bonne sensibilité.

## I - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Après avoir établi la limite d'explosion froide des mélanges butane-oxygène-azote, nous avons obtenu pour des mélanges pentane-oxygène suffisamment riches en comburant des enregistrements d'émission lumineuse différents de ceux obtenus habituellement dans les mêmes conditions (fig.30 (a)) : deux maximums sont observables. De plus, la limite d'explosion froide se trouvait très abaissée. Tout ceci doit être dû à la modification de la paroi du réacteur plus ou moins sali par les explosions froides. Avant de nettoyer le réacteur, il nous a paru intéressant de faire quelques séries de dosages pour essayer de préciser le mécanisme de ces deux maximums, car il faut noter que ce dédoublement de la réaction lente, bien que nous ne l'ayons pas observé avec un réacteur propre, a déjà été signalé et étudié par LUCQUIN (1). Une étude morphologique nous a amenés à faire les mêmes remarques que lui : les deux maximums sont surtout observables pour les mélanges riches en oxygène et c'est le premier maximum qui se transforme en explosion froide ; ce dernier, le plus important vers les hautes pressions diminue avec la pression alors que le second maximum prend de l'importance. Ce même phénomène se produit quand on augmente la concentration : le second maximum existe seul vers les hautes concentrations en hydrocarbure.

Les dosages effectués lors de l'oxydation lente des mélanges contenant respectivement 35 et 80 % de pentane (fig.30 (a) et 30 (b) ) montrent un comportement différent des aldéhydes suivant la concentration : à 35 %, ils s'oxydent alors qu'à 80 %, ils s'accumulent. D'autre part,

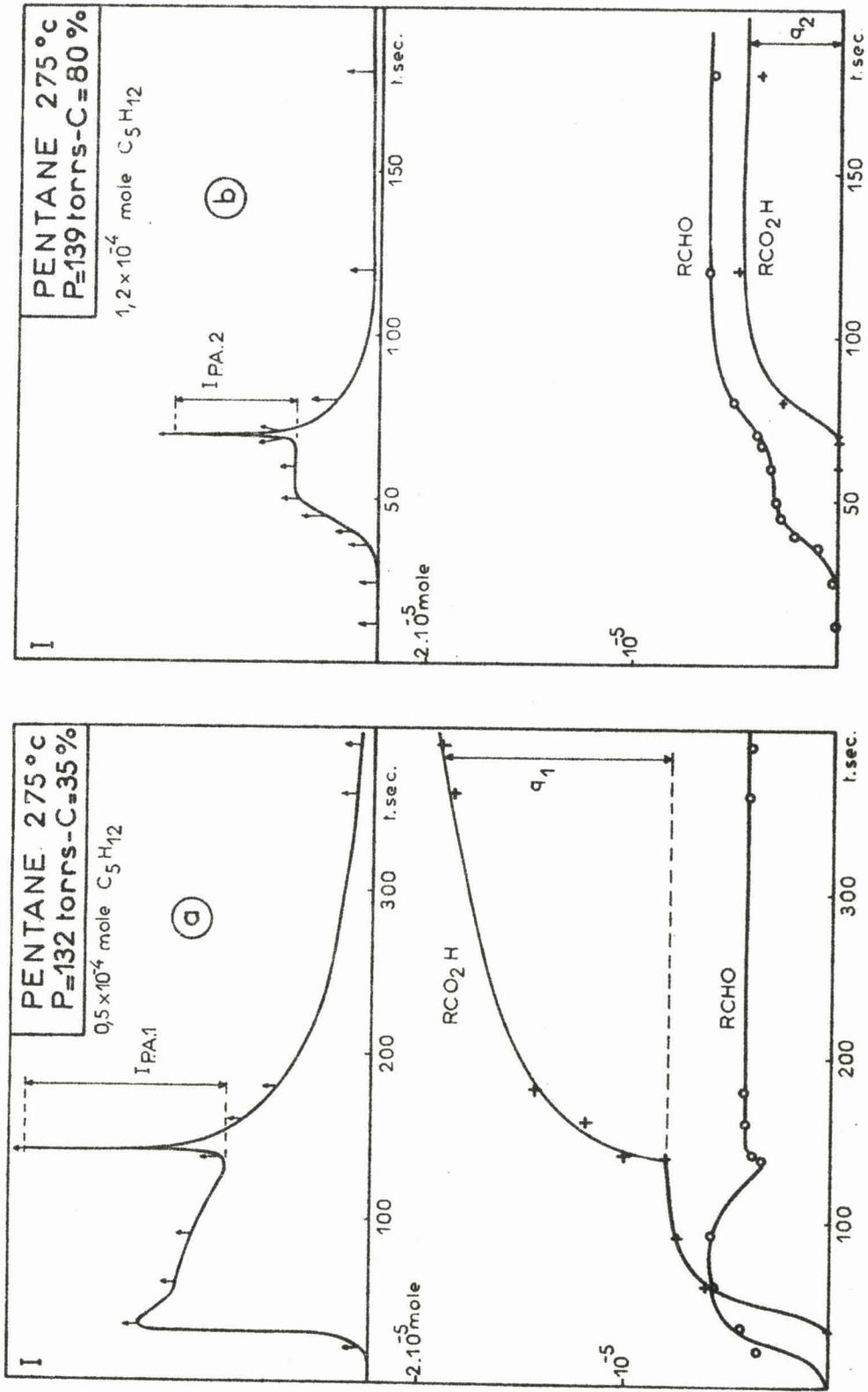


FIG. 30

jusqu'au moment où le pic d'arrêt apparaît, ils ne se forment des acides qu'à 35 %. A 80 %, il semble que les peroxydes passent par un maximum au moment du maximum de vitesse. Malheureusement, de tels résultats ne permettent pas de préciser les mécanismes responsables du dédoublement de la réaction lente.

Le pic d'arrêt se manifeste ici par une accélération de la formation d'aldéhydes et par une production importante d'acides. Les figures 30 (a) et (b) étant reproduites à la même échelle, on peut voir que les quantités d'acides formés à 35 et 80 % ( $q_1$  et  $q_2$ ) sont sensiblement proportionnelles aux intensités du pic d'arrêt ( $I_{PA1}$  et  $I_{PA2}$ ), c'est-à-dire :

$$\frac{q_1}{q_2} \approx \frac{I_{PA1}}{I_{PA2}}$$

Les courbes obtenues lors d'une flamme froide à 35 et 80 % (fig.31 (a) et (b) ) sont semblables. L'examen des polarogrammes semble montrer qu'à 80 %, les peroxydes passent par un maximum avant la flamme froide, ce qui renforcerait l'hypothèse que nous avons faite à propos de l'apparition de l'explosion froide, tout au moins pour les concentrations importantes en hydrocarbure (page 12). Elle est soumise à deux conditions principales qui sont d'ailleurs liées :

- élévation critique de la température,
- concentration critique en peroxydes.

Ces séries de dosages terminées, nous avons enlevé le réacteur du four ; on a pu voir alors que ses parois étaient recouvertes par des produits graisseux. Après un lavage au mélange sulfochromique, nous l'avons rincé à l'acide nitrique, ensuite à l'eau ordinaire enfin à l'eau distillée. A 275°C, en refaisant de nombreuses expériences dans tout le domaine de réaction lente, nous n'avons plus observé de dédoublement de la réaction lente. Une série de dosages effectués à 35 % en pentane (fig.29), montre un comportement des aldéhydes et des acides comparable à celui ob-

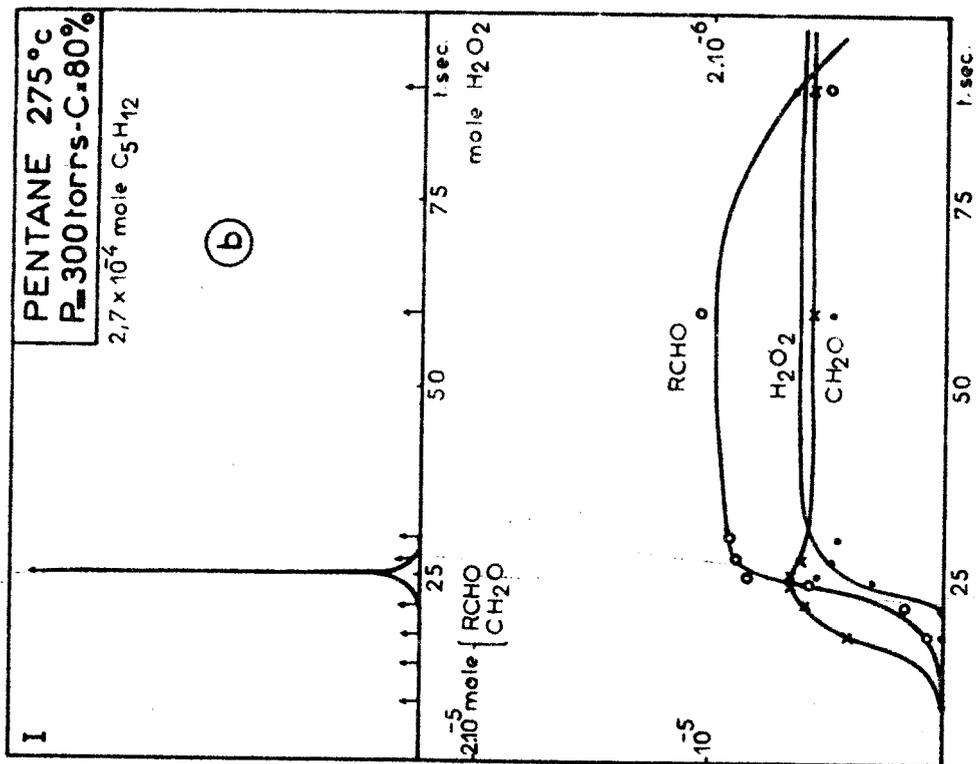
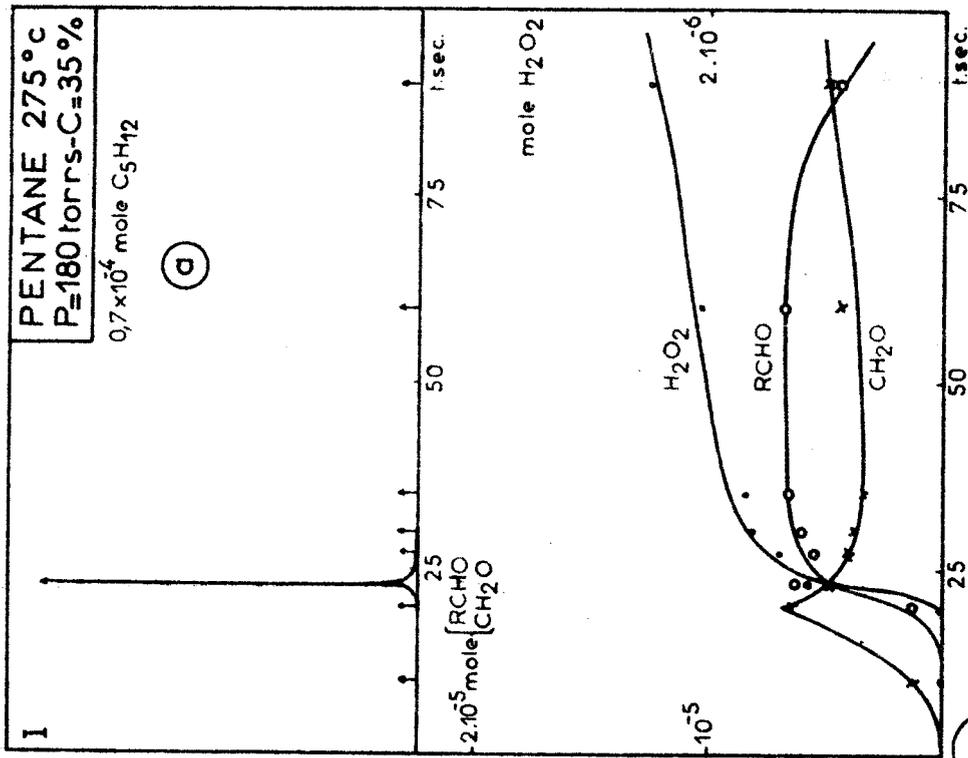


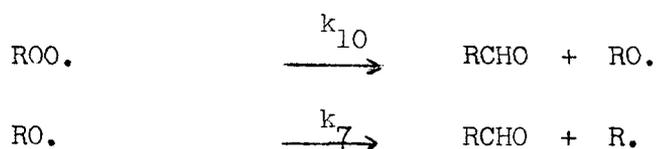
FIG. 31

SEP 1955  
 1000

servé quand il existe deux maximums. Les dosages ne révèlent pas ici la présence du pic d'arrêt. En effet, celui-ci étant assez faible, la précision de nos dosages ne permet pas de le mettre en évidence.

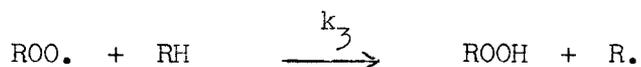
## II - INTERPRETATION -

D'après le schéma réactionnel proposé dans la première partie de ce travail (2), les aldéhydes RCHO sont formés par isomérisation et décomposition des radicaux peroxy et alkoxy suivant les réactions :

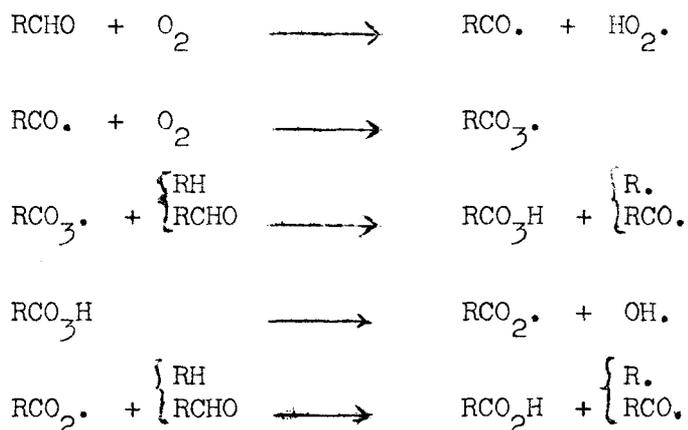


Notons que dans ce schéma, nous ne les avons pas différenciés des hydrocarbures afin de réduire au maximum le nombre des réactions élémentaires pour faire des calculs cinétiques.

La réaction 10 doit être surtout importante vers les hautes concentrations en oxygène car elle est compétitive de la réaction 3 :

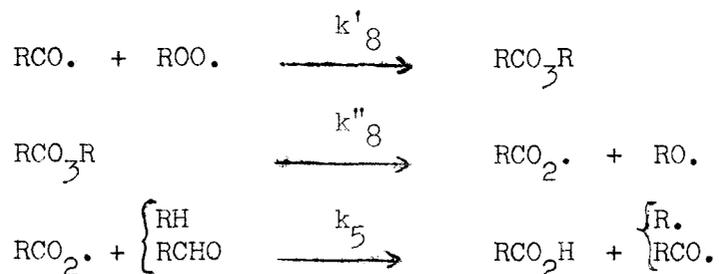


Dans ce même domaine de concentrations, les aldéhydes s'oxydent et la formation d'acides peut s'expliquer par le schéma réactionnel suivant (12) :

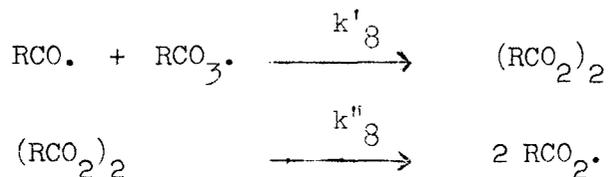


On peut observer sur les courbes expérimentales que les acides ne se forment pas tout de suite ; par conséquent, toutes ces réactions n'ont lieu que lorsqu'il y a déjà une certaine quantité d'aldéhydes.

Vers les hautes concentrations en hydrocarbure, les aldéhydes s'accumulent et il n'y a pas d'acides jusqu'au pic d'arrêt. Cependant, au moment du pic d'arrêt, il se forme même à 80 % une quantité importante d'acides. Ceci s'explique aussi par une "cooxydation aldéhyde-hydrocarbure". Il suffit en effet qu'il y ait dans le milieu réactionnel au moment où le mécanisme du pic d'arrêt se produit, des radicaux acyles ; ceux-ci peuvent être formés par abstraction d'hydrogène aux aldéhydes par les radicaux peroxydes ou alkoxy. On a alors la réaction 8' entre un radical acyle et un radical peroxyde suivie des réactions 8'' et 5.

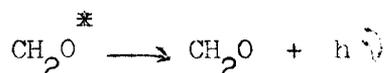
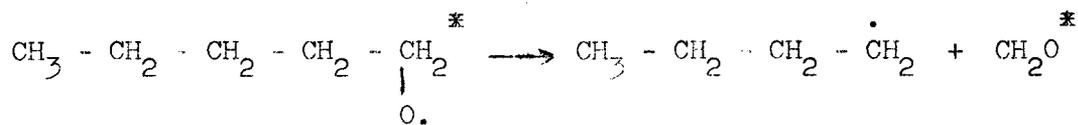


A 35 %, les aldéhydes s'oxydent durant la réaction lente, on peut donc penser que la réaction 8' peut être aussi une recombinaison des radicaux  $\text{RCO}\cdot$  et  $\text{RCO}_3\cdot$ , à savoir :



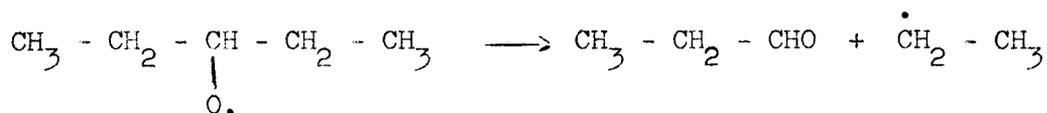
La brusque augmentation d'aldéhydes supérieurs au moment du pic d'arrêt s'interprète bien si l'on considère le mécanisme du pic d'arrêt. Ce dernier produit une quantité importante de radicaux alkoxy qui se décomposent (réaction 7)

- soit en produisant de la lumière si le radical alkoxy est primaire et s'il formé dans un état excité :

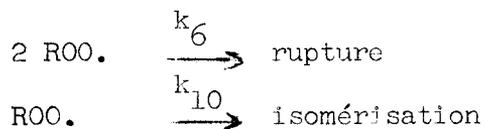


Au moment du pic d'arrêt, on observe effectivement un pic d'émission lumineuse. Notons que la formation du formaldéhyde excité est faible. En effet, TOPPS et TOWNEND (13) signalent qu'il y a moins de 10 molécules de formaldéhyde excité pour  $10^6$  molécules de propane ayant réagi.

- soit en produisant des aldéhydes supérieurs si le radical alkoxy est secondaire :



Le fait que nous ayons un dédoublement de la réaction lente uniquement lorsque le réacteur a été sali par des explosions froides, c'est-à-dire lorsque des produits restent adsorbés à la paroi, peut s'expliquer par la compétition entre les réactions 6 et 10.



En effet, la recombinaison de deux radicaux peroxytes étant au moins partiellement hétérogène, celle-ci sera surtout négligeable vis à vis

de la réaction d'isomérisation si le réacteur est sale car la paroi est alors saturée et elle ne rompt plus les chaînes. Ceci expliquerait aussi l'abaissement de la limite d'explosion froide observé avec un réacteur sale. La réaction d'isomérisation étant importante, il se forme des aldéhydes qui, dans ce domaine de concentrations s'oxydent et contribuent ainsi à la ramification. Le premier maximum serait donc dû à une oxydation des aldéhydes et ce mécanisme serait surtout important vers les hautes concentrations en oxygène. Signalons qu'une étude précise du dédoublement de la réaction lente du néopentane est poursuivie actuellement au Laboratoire par ANTONIK (9). Quand le réacteur est propre, les réactions de rupture deviennent importantes, ce qui minimise le mécanisme aldéhydique.

## C O N C L U S I O N

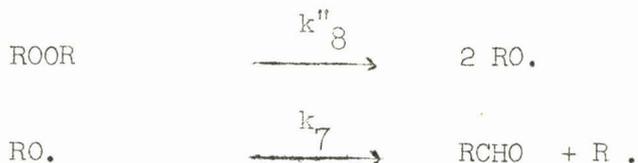
Les diverses expériences effectuées dans la seconde partie de ce travail, nous ont permis de confirmer le mécanisme réactionnel du pic qui avait été proposé par LEFEBVRE et LUCQUIN (2), et de préciser certaines étapes du schéma réactionnel de la réaction lente.

Nous avons vérifié que le pic d'arrêt n'est pas dû aux échanges qui existent entre le réacteur et l'ajutage.

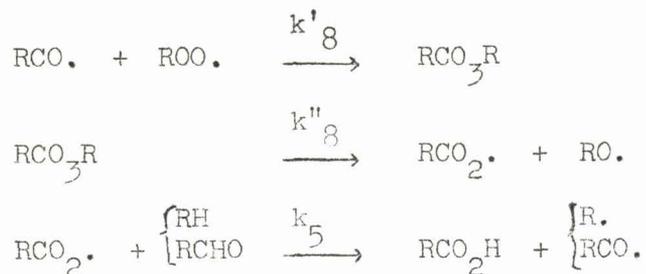
L'effet inhibiteur de l'azote observé dans le domaine 3 de l'isotherme 300°C du butane montre le caractère hétérogène du pic d'arrêt. D'autre part, l'étude de l'intensité du pic d'arrêt en fonction du temps qui le sépare du maximum de la réaction lente semble prouver que le pic d'arrêt dépend de deux facteurs. Par conséquent, ces deux résultats confirment la réaction 8', recombinaison hétérogène de deux radicaux :



Le pic d'arrêt s'est révélé lors des dosages polarographiques des produits oxygénés par la formation d'aldéhydes supérieurs et d'acides. Les aldéhydes sont formés à partir des radicaux alkoxy produits par la réaction 8'' :



Comme il y a une "cooxydation aldéhydes-hydrocarbures", les réactions 8' et 8'' contribuent à la formation d'acides :



Grâce à l'addition d'azote, on a pu mettre en évidence l'importance qu'a la rupture hétérogène dans l'oxydation à 300°C du butane.

Le comportement différent des aldéhydes vers les hautes concentrations en oxygène et vers les hautes concentrations en hydrocarbure montre qu'il existe deux mécanismes différents de ramification à partir des radicaux peroxydes :

- un mécanisme d'hydroperoxydation simple prépondérant vers les hautes concentrations en hydrocarbure.

- et un mécanisme d'isomérisation suivi de l'oxydation des aldéhydes formés, se produisant surtout aux faibles concentrations en hydrocarbure.



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

- (1) M. LUCQUIN J.Chim.Phys. 1958 - 66 - 827.
- (2) M. LEFEBVRE et M. LUCQUIN J.Chim.Phys. 1965 - 62 - 775.  
M. LEFEBVRE J.Chim.Phys. 1965 - 62 - 784.  
Thèse PARIS Rev.Inst.Franç. du  
Pétrole - 1964 - XIX - 10 - 38.
- (3) P. GRAY et M.W.T. PRATT. Congreso Internacional de Quimica  
Industrial 1955.
- (4) R. BEN AIM et M. LUCQUIN J.Chim.Phys. 1959 - 41 - 649.
- (5) F. LANGRAND D.E.S. LILLE 1964.
- (6) E. MALLARD et LE CHATELIER Ann. des Mines 1885 - 4 - 274.
- (7) M. LUCQUIN Thèse PARIS - Rev.Inst.Franç. du  
Pétrole - 1957 - XII - 10 - 1079  
et 11 - 1168.
- (8) J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN Résultats à paraître.
- (9) S. ANTONIK et M. LUCQUIN Résultats à paraître.
- (10) M.J. RIDGE Trans. Faraday Soc. 1956 - 52 - 858.
- (11) J.D. HIRSCHFELDER - C.F. CURTIS NEW YORK 1954 - 441 - 668.  
et C.F. BIRD.
- (12) J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN J.Chim.Phys. 1963 - 60 - 523.
- (13) J.E. TOPPS et D.T.A. TOWNSEND Trans.Far.Soc. 1946 - 42 - 345.

