

0.376  
1967  
5 N° d'ordre 151

50.376  
1967  
5

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

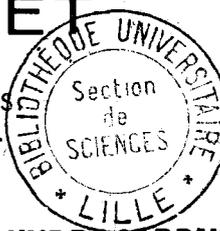
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**LOUIS-RENÉ SOCHET**

Ingénieur E.N.S.C.L.

Attaché de Recherche au C.N.R.S.



Première Thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DES HYDROCARBURES SATURES  
LE PIC D'ARRET ET LA REACTION LENTE DE HAUTE TEMPERATURE**

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

**LASERS CHIMIQUES**

soutenues le 25 Février 1967 devant la Commission d'examen

MM. LUCQUIN

Président

GLACET

DELHAYE

Examineurs

LAFFITTE

Membre Invité

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

DOYEN

M. TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESEURS

MM. DURCHON, Professeur de Zoologie

HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS

MM. Bacchus	Astronomie. Calcul numérique
Becart	Physique
Berker	Mécanique des Fluides
Bloch	Psychophysiologie
Bonneman Bemia	Chimie Industrielle
Bonte	Géologie appliquée
Boughon	Mathématiques
Bouisset	Physiologie animale
Bouriquet	Botanique
Celet	Géologie
Corsin	Paléobotanique
Decuyper	Mathématiques
Dedeker	Professeur associé de Mathématiques
Defretin	Biologie marine
Dehors	Physique industrielle
Delattre	Géologie
Deleau	Géologie
Delhayé	Chimie
Descombes	Calcul différentiel et intégral
Fouret	Physique
Gabillard	Radioélectricité et Electronique
Glacet	Chimie organique
Gontier	Mécanique des Fluides
Heim de Balzac	Zoologie
Hocquette	Botanique générale et appliquée
Lebegue	Botanique
Mme Lebegue	Physique
MM Lebrun	Radioélectricité et Electronique
Mlle Lenoble	Physique
MM Liebaert	Radioélectricité
Linder	Botanique
Lucquin	Chimie-Physique
Marion	Chimie (Amiens)
Mlle Marquet	Mathématiques
MM. Martinot Lagarde	Mécanique des Fluides
Menessier	Géologie
Montariol	Métallurgie
Montreuil	Chimie Biologique
Moriamez	Physique
Parreau	Mathématiques
Perez	Physique expérimentale
Pham Mau Quan	Mécanique rationnelle et expérimentale
Pouzet	Calcul numérique
Prouvost	Géologie

Savart	Chimie Générale
Schaller	Zoologie
Schiltz	Physique
Mme Schwartz	Analyse supérieure
MM. Tridot	Chimie Minérale Appliquée
Vivier	Biologie animale
Waterlot	Géologie et Minéralogie
Wertheimer	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. Atteia	Mathématiques
Beaufils	Chimie Générale
Bellet	Physique
Blanchard	Chimie Organique
Boillet	Physique
Bui Trong Lieu	Mathématiques
Chastrette	Chimie Générale (Amiens)
Cherruault	Mathématiques
Combet	Mathématiques
Constant	Radioelectricité et électronique
Darcourt	Géologie et Minéralogie
Devrainne	Chimie Minérale
Mme Dran	Chimie Appliquée
MM. Goudmand	Chimie Physique
Guillaume	Botanique
Henry	Physique (Amiens)
Herz	Calcul numérique
Huard de la Marre	Calcul numérique
Joly	Zoologie (Amiens)
Lacoste	Botanique
Lambert	Physique (St.Quentin)
Maes	Physique
Mettetal	Zoologie (Amiens)
Mouvier	Chimie (St.Quentin)
Nguyen Phong Chau	Mathématiques (St.Quentin)
Panet	Electromécanique
Parsy	Mathématiques (Amiens)
Rauzy	Mathématiques
Saada	Physique
Segard	Chimie Biologique
Tudo	Chimie (Amiens)
Vaillant	Mathématiques
Vazart	Botanique (Amiens)
Vidal	Physique Industrielle

SECRETARE PRINCIPAL • ATTACHE PRINCIPAL

M. Legros



... les publications scientifiques sont toujours d'une grande froideur et d'une sécheresse impersonnelle. Elles ne laissent jamais filtrer une impression subjective. Il est évidemment nécessaire de ne pas encombrer les journaux et les revues scientifiques. Si l'on se permettait de tels épanchements, il y aurait à craindre des exagérations et des abus. L'exposé que le chercheur livre au public est toujours d'une logique imperturbable, comme s'il avait suivi une voie rectiligne. Mais il serait bien intéressant de connaître les détours d'une pensée, les tâtonnements de l'expérience, les voies par lesquelles l'auteur a été amené à la découverte. On vivrait avec lui ses déceptions, ses émotions, ses joies. Ce serait une porte entrouverte sur son laboratoire, sur sa « vie » scientifique.

*Etienne Wolff*

A MA FEMME  
A CARINE ET A JEAN - BERNARD  
A MES PARENTS

En témoignage d'affection.

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 nous soit permis de lui exprimer ici nos vifs remerciements pour nous avoir accueilli dans son Service et communiqué l'enthousiasme pour la recherche.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur GLACET et Monsieur le Professeur DELHAYE de l'honneur qu'ils nous font de participer à notre Jury.

Monsieur LAFFITTE, Professeur à la Sorbonne, a accepté de juger cette thèse. Nous y sommes très sensible et nous le prions de croire à notre profond respect.

Nous remercions Monsieur le Professeur PANNETIER d'avoir bien voulu nous parrainer au Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous tenons également à témoigner notre sympathie à Jean-Pierre SAWERYSYN et à le remercier pour l'aide qu'il nous a apportée à l'élaboration de ce travail, au cours de cette dernière année.

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

L'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse a lieu selon deux mécanismes distincts. Le mécanisme de basse température entre 250 et 350°C a été très étudié. Les flammes froides en particulier, ont retenu l'attention de nombreux chercheurs. Par contre le mécanisme de haute température, au-dessus de 400°C environ, a fait l'objet d'un nombre assez restreint de publications. Dans le cas du propane, on peut signaler les travaux récents effectués en système dynamique par SATTERFIELD et WILSON, SATTERFIELD et REID. En système statique les travaux principaux sont ceux de SHTERN, FALCONER et KNOX.

Nous avons entrepris une étude systématique de l'oxydation de haute température des hydrocarbures, en particulier de celle du propane, dans le but de préciser un mécanisme et de dégager les caractéristiques essentielles d'un nouveau phénomène le "pic d'arrêt".

Première Partie

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

## Chapitre I

## L'APPAREIL

Nous avons employé la méthode du "pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER (1), perfectionnée depuis, par de nombreux chercheurs. Elle consiste à envoyer le mélange gazeux dans un réacteur préalablement vidé et maintenu à une température constante.

- L'appareil (fig.1) comprend :

1°) Un réacteur cylindrique en silice de 96 mm de long et 21 mm de diamètre intérieur, situé dans un four dont la température est stabilisée par un régulateur Brion-Leroux. L'homogénéisation de cette température est assurée par un manchon en acier réfractaire. Elle est mesurée par un thermocouple chromel-alumel relié à un pyromètre potentiomètre Meci type E.S.P.M.

Avant l'utilisation le réacteur a été lavé à l'acide nitrique concentré puis rincé à l'eau ordinaire et finalement à l'eau distillée.

2°) Trois installations de vide indépendantes. L'installation principale comprend une pompe à palettes et une trompe à vapeur de mercure qui donne un vide de  $10^{-4}$  mmHg dans le réacteur, au bout d'un temps de pompage de 15 mn séparant deux manipulations. On utilise en outre deux pompes auxiliaires, l'une à la sortie du réacteur, pour évacuer les produits de la combustion, l'autre en relation avec la rampe à gaz, pour vider la canalisation entre chaque expérience, si on change la concentration du mélange.

3°) Une installation de stockage des gaz qui comprend six ballons de 10 litres et dix ballons de 2 litres constituant les réserves principales et secondaires.

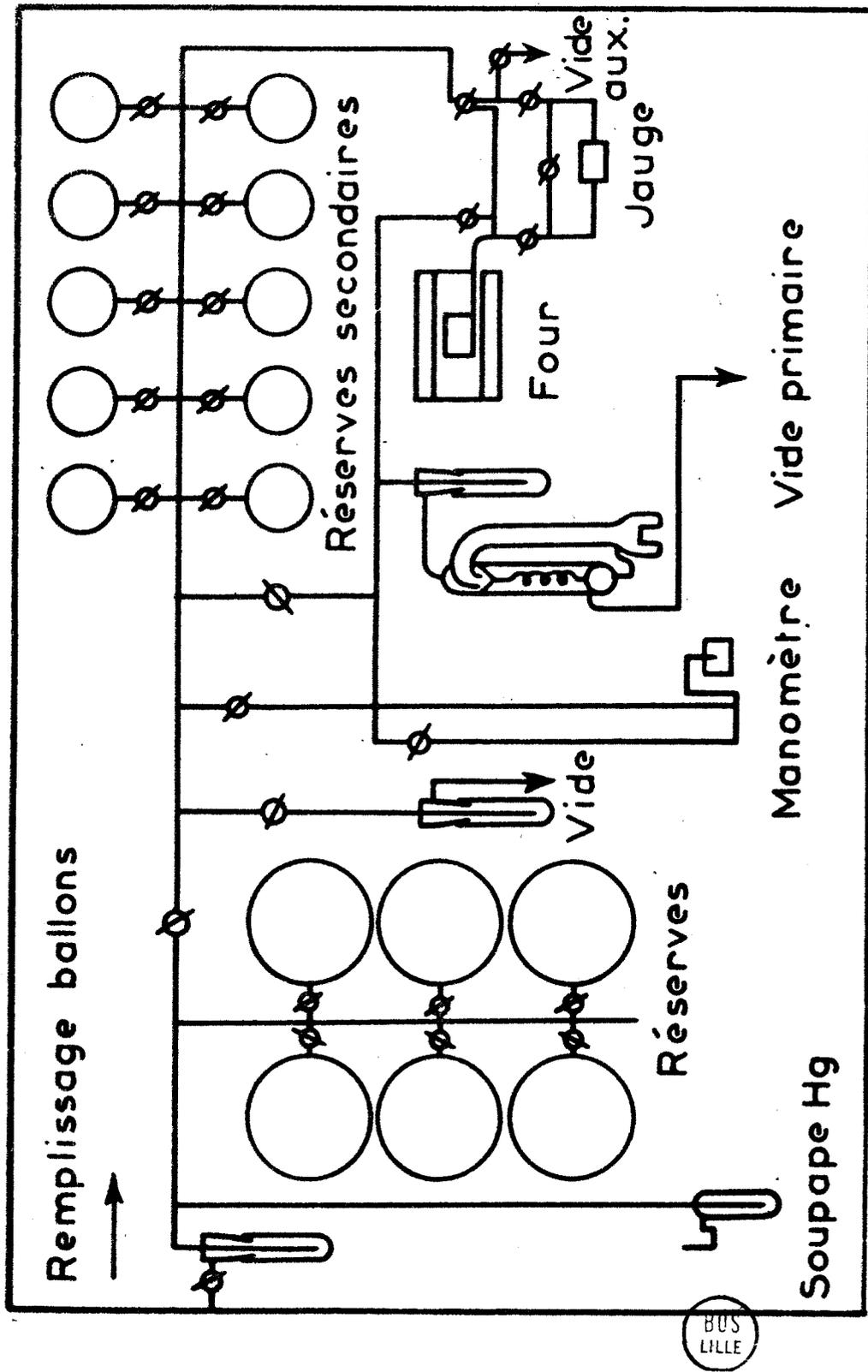


fig. 1

4°) Un manomètre à mercure permet de mesurer la pression des gaz. L'appareil comprend en outre, divers accessoires tels que pièges, pompe Töpler et jauge de MacLeod.

Les mélanges gazeux sont effectués préalablement. Les produits utilisés sont :

1°) L'oxygène de la Société "L'Air Liquide" purifié par un passage très lent dans un piège refroidi à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

2°) Les hydrocarbures (éthane, propane, butane, pentane, néopentane, et néohexane) proviennent de la Société "L'Air Liquide" ou de la "Philips Petroleum Company" et titrent de 99 à 99,9 % en hydrocarbure. Dans le cas du propane, le plus souvent utilisé, les impuretés sont l'éthane et l'isobutane ( $< 1\%$ ).

## Chapitre II

METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA  
REACTION

Le vide étant réalisé, on détend le mélange gazeux à étudier d'un ballon dans le réacteur. Par suite de l'oxydation, il y a variation du nombre de molécules donc de la pression. Conjointement, on constate une émission lumineuse. L'étude physique de la réaction est basée sur ces deux faits.

I. - VARIATION DE PRESSION  $\Delta p$  -

Elle est mesurée par une jauge différentielle 504 H de marque A.C.B.  $\pm 100$  mbar ou  $\pm 50$  mbar. On introduit à l'aide d'un robinet à deux voies simultanées, le mélange gazeux, de part et d'autre de la membrane de la jauge manométrique. L'un des côtés en relation avec le réacteur, permet de suivre la variation de pression. La jauge est alimentée sous 3 000 Hz. Le signal résultant du déplacement de la membrane redressé par un démodulateur (D), puis fractionné par un atténuateur (At) est enregistré sur un potentiomètre enregistreur Philips PR 2210 A.

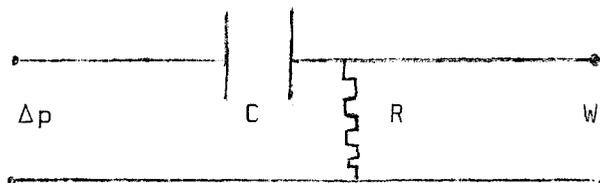
La sensibilité et la stabilité de la chaîne de mesure permet d'apprécier des variations de pression de l'ordre de 0,03 mmHg.

II. - VITESSE DE REACTION  $W$  - .

Les courbes de variation de pression en fonction du temps ont une forme en S (fig.3a). Il nous a semblé intéressant d'enregistrer la pente de la tangente en chaque point, c'est-à-dire la vitesse de réaction, définie à partir de la variation de pression  $W = \frac{d(\Delta p)}{dt}$ . Pour cela nous avons mis au point un système différentiateur capacité-résistance.

1°) Etude théorique du problème :

Considérons le schéma classique de dérivation C-R, soit  $\Delta p$  le signal primaire et  $W$  le signal résultant.



L'étude théorique des réactions d'oxydation (cf. résultats) conduit à une expression de la variation de pression en fonction du temps :

$\Delta p = \frac{A}{\varphi} \exp(\varphi t)$  où  $\varphi$ , facteur de ramification de la réaction peut être considéré comme constant dans les premiers stades de celle-ci. Ensuite il décroît.

Si  $i$  est le courant qui circule dans la résistance  $R$ , l'équation du circuit est :

$$\Delta p = R i + \frac{1}{C} \int_0^t i dt$$

ou sous la forme différentielle :

$$\frac{d \Delta p}{dt} = R \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} i$$

en remplaçant  $\frac{d \Delta p}{dt}$  par sa valeur nous avons :

$$\boxed{R \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} i = A \exp(\varphi t)} \quad (1)$$

L'intégration de cette équation conduit en supposant  $\varphi$  constant (ce qui est valable dans les premiers stades de la réaction) et en tenant compte des valeurs initiales ( $t = 0, i = 0$ ) à :

$$i = A \frac{1}{R \left( \varphi + \frac{1}{RC} \right)} \exp(\varphi t) \left[ 1 - \exp - \left( \frac{1}{RC} + \varphi \right) t \right]$$

Aux bornes de la résistance  $R$  nous avons donc une différence de potentiel  $W = Ri$

$$W = A \frac{1}{\left( \varphi + \frac{1}{RC} \right)} \exp(\varphi t) \left[ 1 - \exp - \left( \frac{1}{RC} + \varphi \right) t \right]$$

comme :  $\frac{d \Delta p}{dt} = A \exp(\varphi t)$

$$W = \frac{d \Delta p}{dt} \frac{1}{\left(\varphi + \frac{1}{RC}\right)} \left[ 1 - \exp - \left( \frac{1}{RC} + \varphi \right) t \right] \quad (2)$$

Supposons que  $\varphi \ll \frac{1}{RC}$ , on peut alors négliger  $\varphi$  devant  $\frac{1}{RC}$  et l'expression (2) devient :

$$W = \frac{d \Delta p}{dt} RC \left[ 1 - \exp - \left( \frac{1}{RC} \right) t \right]$$

Le système différencie d'autant mieux le signal primaire que la constante de temps,  $\theta = RC$ , est faible. Dans ces conditions  $W$  est sensiblement proportionnel à la dérivée de la variation de pression. Il représente donc la vitesse de la réaction :

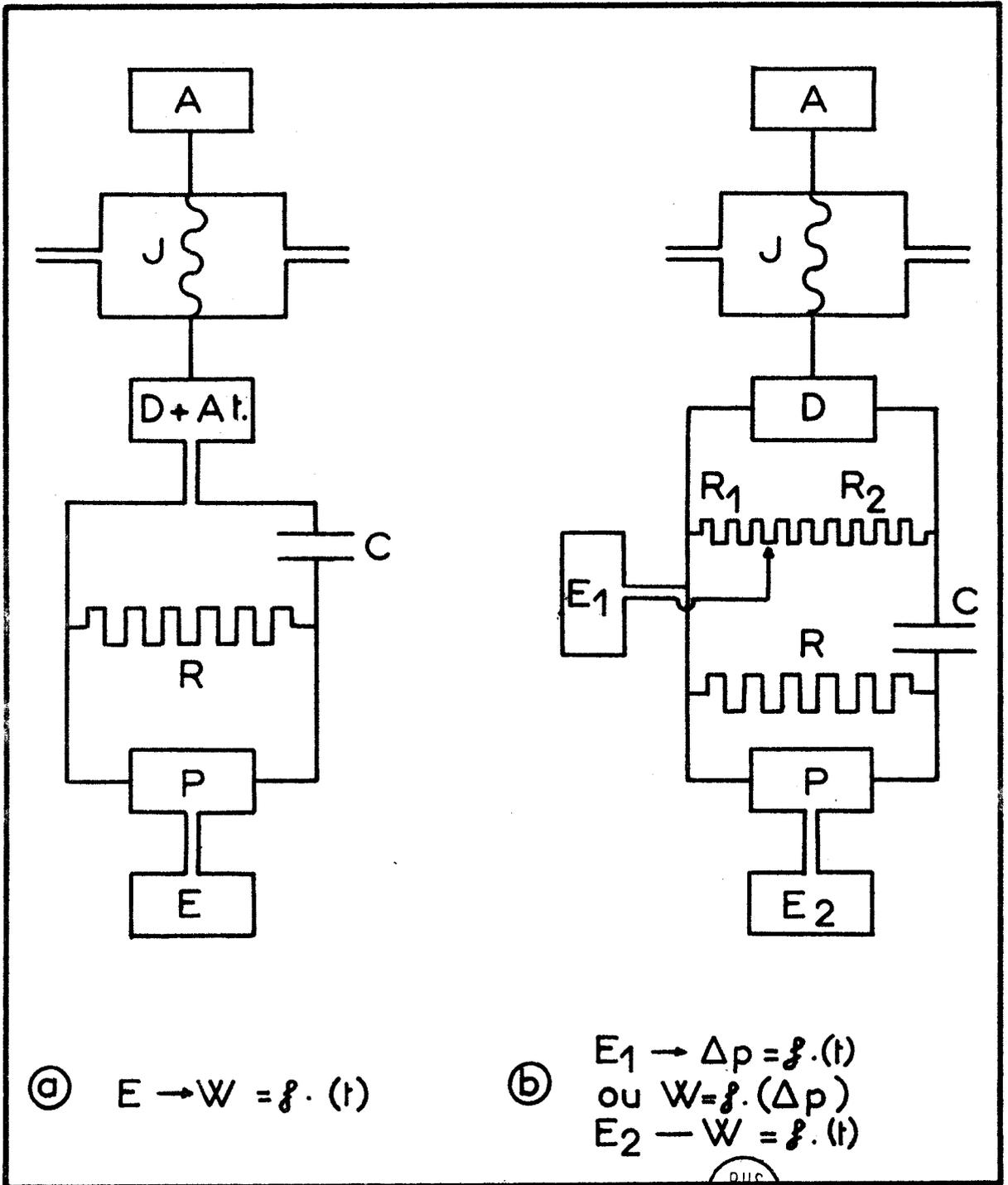
$$W \approx \frac{d \Delta p}{dt} \quad (3)$$

## 2°) Réalisation :

Les deux conditions à réaliser pour être dans de bonnes conditions expérimentales sont :

$$\varphi \ll \frac{1}{RC} \quad \text{et} \quad \theta \text{ faible} \quad (4)$$

Le signal  $W$  se rapproche d'autant plus de la "dérivée mathématique" que  $\theta$  est faible mais dans ces conditions, par suite du système CR qui fait perdre un gain important en tension, le signal n'est pas enregistrable. Nous avons donc réalisé un compromis. Le montage employé est représenté sur la figure 2a. Les valeurs choisies pour la capacité et la résistance sont  $C = 33 \mu F$  et  $R = 33 K\Omega$  ce qui donne un temps de réponse  $\theta \approx 1$  s., légèrement inférieur à celui de l'enregistreur E Philips. Entre l'enregistreur E et la résistance R on intercale un microvoltmètre pour courant continu Philips G.M.6020 qui joue le rôle à la fois d'adaptateur d'impédance et d'amplificateur.



BUS  
LILLE

fig. 2

La constante de temps du circuit étant fixée à 1 seconde, la condition (4) implique que  $\varphi \ll 60 \text{ mn}^{-1}$ . Cette condition est très facilement réalisée, par exemple, pour un mélange Propane-Oxygène 40 % à 430°C,  $\varphi$  varie de  $5,5 \text{ mn}^{-1}$  à  $0,2 \text{ mn}^{-1}$ , quand la pression passe de 380 mmHg (près de la limite d'explosion) à 50 mmHg.

### 3°) Vérification de l'efficacité du système différentiateur :

Nous présentons fig.3a, les enregistrements de la vitesse de réaction  $W$  et de la variation de pression  $\Delta p$  obtenus dans le cas d'un mélange Propane-Oxygène 1-1, à 430°C, sous une pression de 300 mmHg. Au moment de l'introduction du mélange gazeux dans le réacteur le déséquilibre de la jauge se traduit par un pic plus ou moins étalé par suite, d'une part, du temps de réponse et d'autre part, de la vitesse initiale qui décroît lentement. Puis la vitesse augmente passe par un maximum  $W_M$  et enfin diminue. Dans certaines conditions expérimentales, réalisées ici, on observe après le maximum de vitesse une augmentation rapide et momentanée de la vitesse de réaction. Il s'agit d'un phénomène nouveau que nous avons découvert : "le pic d'arrêt" de la réaction lente de haute température. Sur la courbe de variation de pression correspondante, on observe difficilement un changement de pente de la tangente au point considéré.

Si la courbe  $W(t)$  représente, à un facteur près, la dérivée de la courbe de pression nous devons avoir :

$$\frac{d \Delta p}{dt} = K W(t) \quad d(\Delta p) = k W(t) dt$$

$$\Delta p = k \int_0^t W(t) dt$$

La courbe d'augmentation de pression s'obtient donc à partir de la courbe de vitesse, en mesurant la surface comprise entre l'axe des temps et cette courbe. En faisant la correspondance sur un point de la courbe de pression (afin de nous affranchir de la constante  $k$ ), nous obtenons (fig.3a) un ensemble de valeurs (croix +) qui se confondent avec la courbe de pression.

# PROPANE 50%

$T = 430^{\circ}\text{C} \cdot P_0 = 300\text{mmHg}$

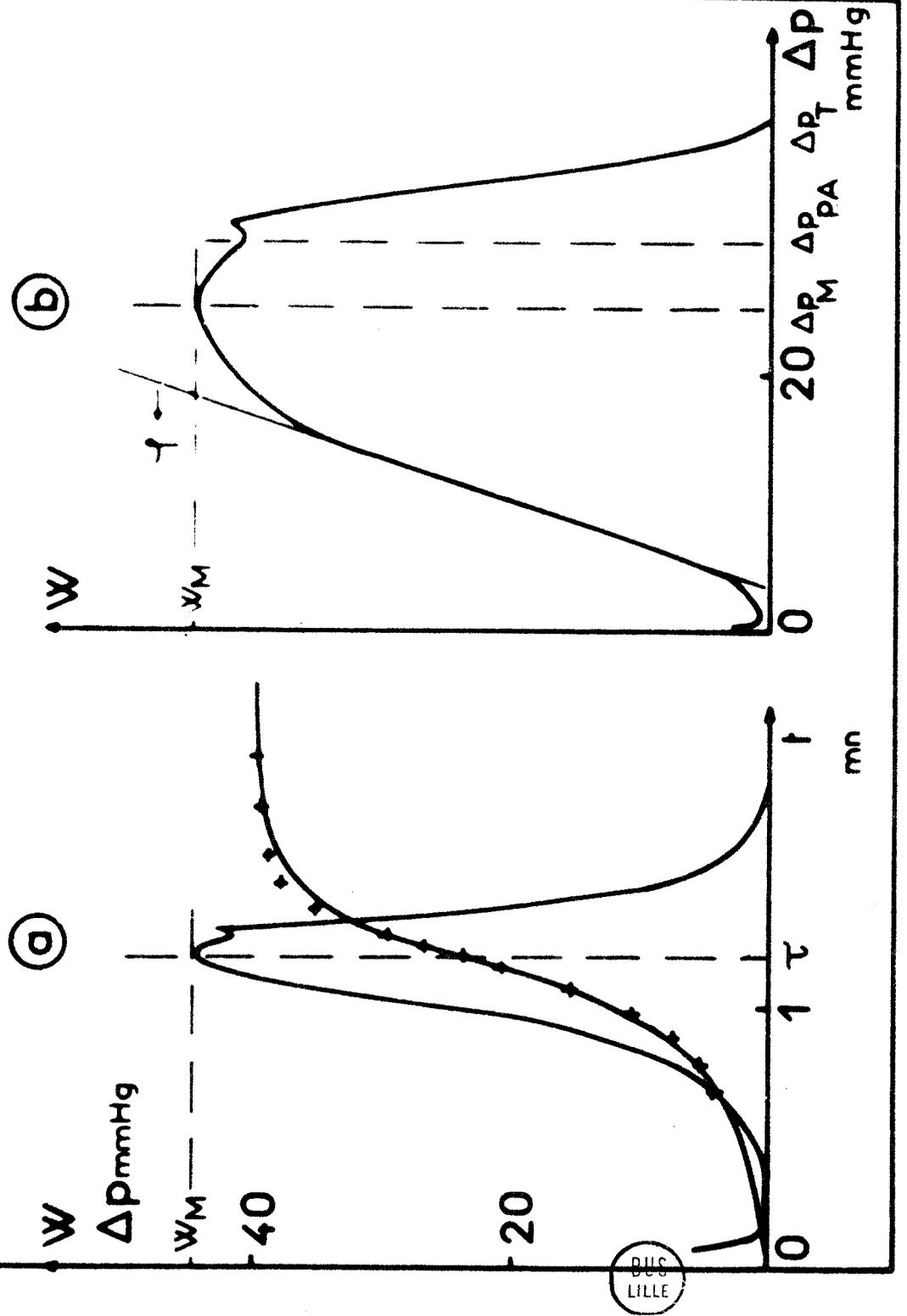


fig. 3

Notre système différentiateur fonctionne donc bien. Il permet d'enregistrer la vitesse de réaction et de mesurer très facilement sa vitesse maxima  $W_M$  ainsi que la période d'induction  $\tau$  (temps séparant l'introduction du mélange du maximum de vitesse). En outre, il transforme une variation de pente généralement peu visible sur la courbe d'augmentation de pression, en un pic bien défini. C'est pour ces raisons que nous avons employé très souvent cette méthode pour suivre la réaction.

### III. - ENREGISTREMENT SIMULTANE DE LA VITESSE DE REACTION ET DE LA VARIATION DE PRESSION . -

Il existe une relation simple qui lie la variation de pression  $\Delta p$  à la vitesse de réaction  $W$ . En effet :  $\Delta p = \frac{A}{\phi} \exp(\phi t)$  par suite :

$$W = \phi \Delta p \quad (5)$$

Cette relation n'est valable que dans les premiers stades de la réaction, mais elle est très importante. Si l'on connaît  $W$  et  $\Delta p$  simultanément, on peut en déduire le facteur de ramification qui est une grandeur caractéristique d'une réaction en chaînes ramifiées.

A partir de l'enregistrement  $W = f(t)$  on peut déduire  $\Delta p = f(t)$  par la méthode des surfaces indiquée précédemment, mais cette méthode est longue et fastidieuse. Nous avons modifié notre installation (fig.2b) afin d'enregistrer, à partir d'un seul signal primaire, la variation de pression  $\Delta p$  et la vitesse de réaction  $W$ . L'atténuateur (At) de l'alimentation 3000 Hz est débranché et remplacé par un potentiomètre extérieur dont la résistance totale  $R_1 + R_2$  est de 1000  $\Omega$ . Aux bornes de cette résistance est connecté le système différentiateur qui permet d'enregistrer sur  $E_2$  la vitesse de réaction  $W$ . La variation de pression  $\Delta p$  est détectée aux bornes de  $R_1$  et enregistrée sur  $E_1$ . On dispose donc des deux enregistrements  $W(t)$  et  $\Delta p(t)$ . L'utilisation d'un enregistreur X-Y Varian F.80 permet d'éliminer le temps et conduit à la courbe  $W = f(\Delta p)$  (fig.3b). On constate,



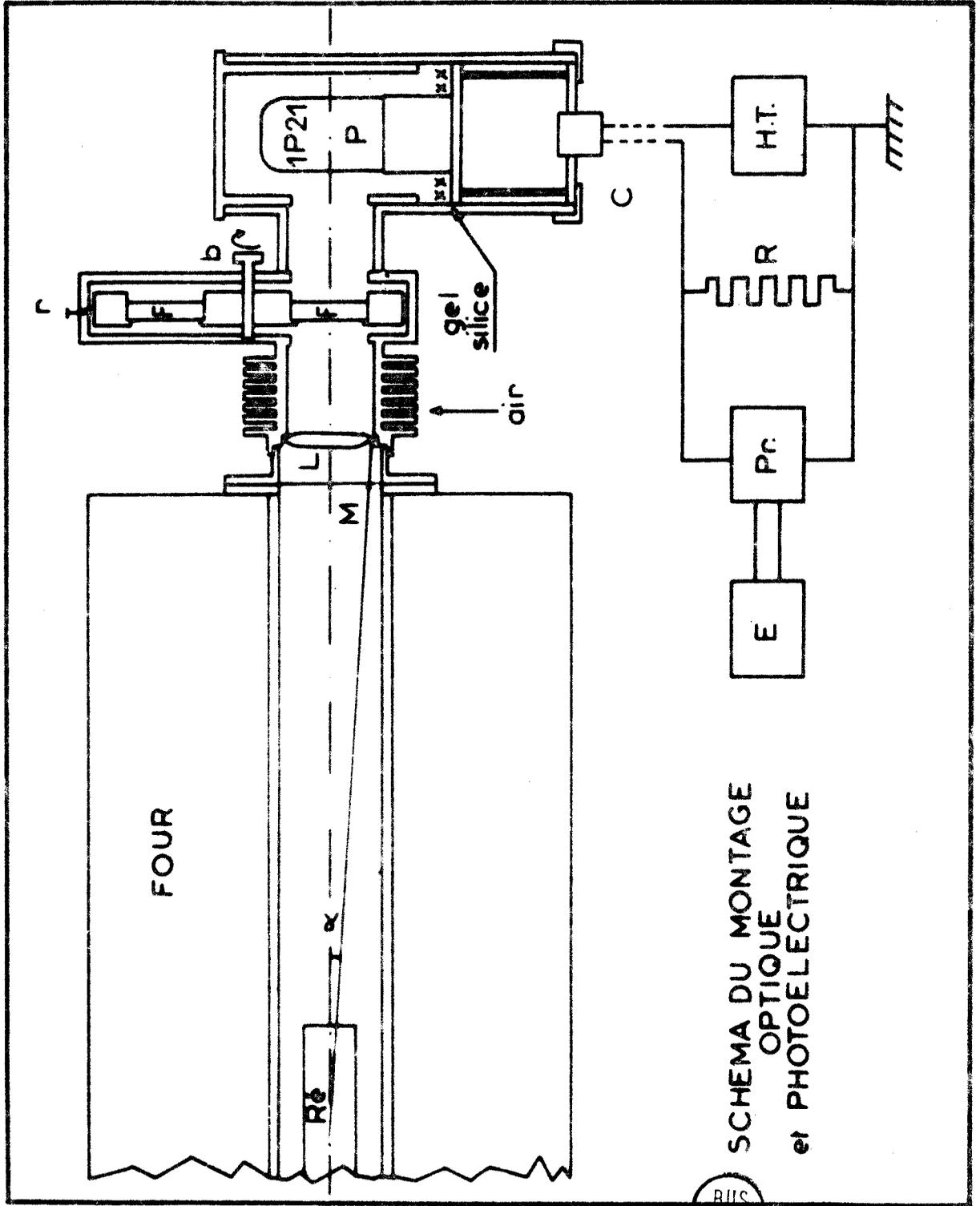


Fig. 4

possède un maximum de sensibilité à 4000 Å. Nous indiquons (fig.5) la sensibilité relative du phototube dans le domaine 3000 - 7000 Å.

Trois filtres ont été utilisés (fig.5) . Un filtre ordinaire (f.o) à bande large, de transmission 0,7 - 0,8 entre 3750 et 4500 Å permet de s'affranchir en partie du flux lumineux émis par le four entre 350 et 600°C. Deux filtres interférentiels (f.i) centrés sur les longueurs d'onde 3960 Å et 5050 Å possèdent des largeurs de bande respective de 140 Å et 100 Å et des transmissions  $T = 0,33$  et  $0,36$ . Ces filtres sont utilisés pour localiser l'émission lumineuse dans la zone spectrale explorée par le photomultiplicateur et pour tenter d'identifier la nature des émetteurs. Nous verrons plus loin quelles informations on peut retenir de l'utilisation de ces filtres. Disons tout de suite que le filtre interférentiel 3960 Å a été centré sur cette longueur d'onde, car elle fait partie d'une bande très intense du spectre de fluorescence du formaldéhyde (3). Quant au filtre 5050 Å, il correspond à une zone où le formaldéhyde n'émet pas, mais où  $\text{CO}_2$  pourrait émettre (3) et pour laquelle la sensibilité du phototube est encore importante. Nous indiquons (fig.5) l'intensité relative d'après PEARSE et GAYDON (3), des bandes de fluorescence du formaldéhyde ainsi que les positions de certaines bandes d'émission de  $\text{CO}_2$ .

## 2°) Le photomultiplicateur (fig.4) :

Le phototube 1P21 est alimenté par une haute tension HT, chaque dynode est portée à un potentiel décroissant négatif par rapport à la terre, grâce à un diviseur de tension dont les résistances sont sélectionnées de manière à avoir une chute constante de tension entre les dynodes. Les photons reçus par le tube sont transformés en électrons puis amplifiés. On recueille sur la plaque un courant électrique donc une différence de potentiel aux bornes de la résistance  $R = 220 \text{ K}\Omega$ . Cette tension variable est enregistrée soit directement sur un enregistreur de marque Varien G.10, soit par l'intermédiaire d'un préamplificateur Philips G.M.6020. Cette dernière solution est particulièrement intéressante, d'une part quand on veut étudier de faibles flux lumineux, d'autre part quand on enregistre l'émission au cours d'une même expérience sur les trois filtres. En effet, on conserve la tension d'alimentation du phototube constante (donc une

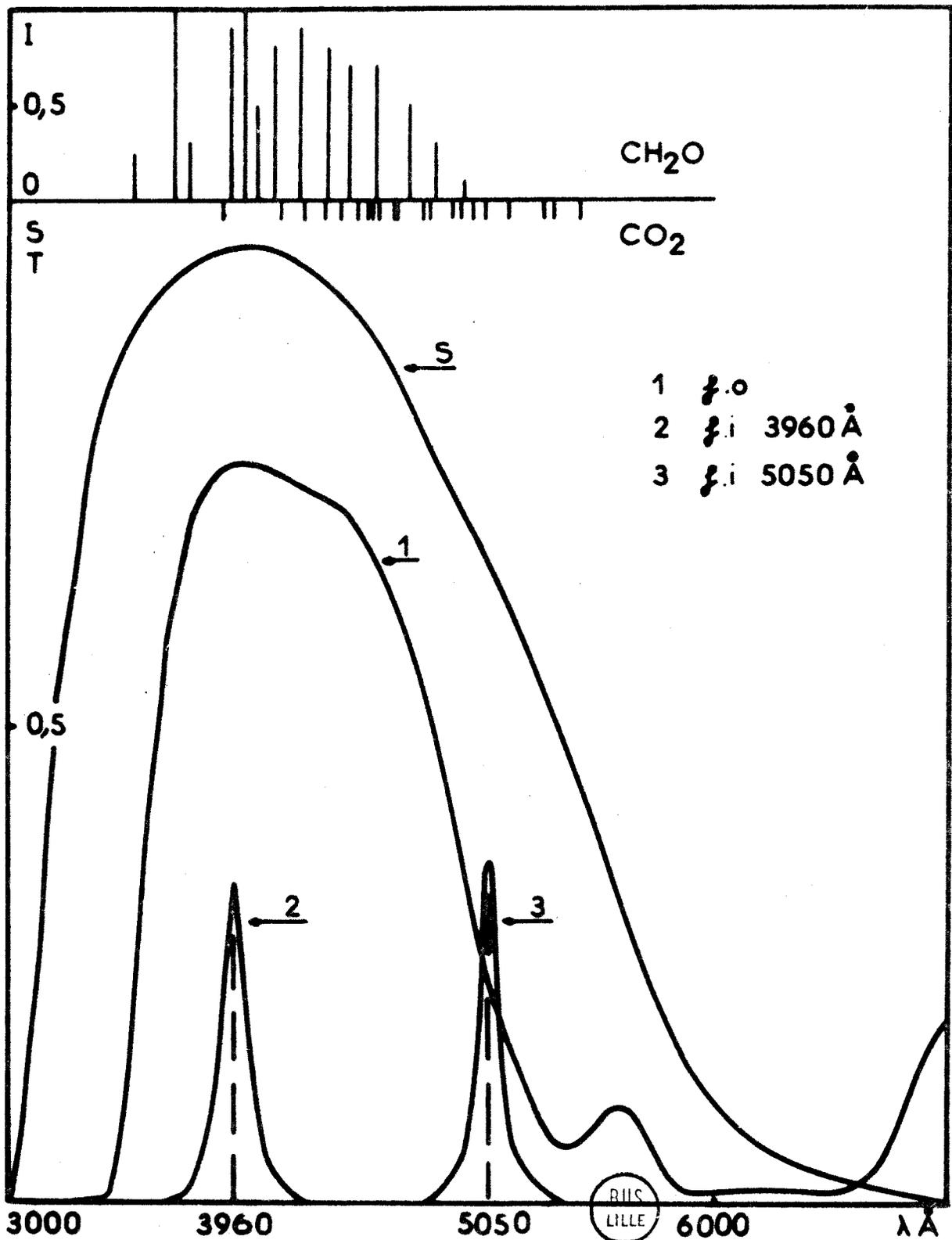


fig. 5

détection identique) mais on amplifie plus ou moins suivant que le flux lumineux à la sortie des filtres est important ou non.

L'emploi de gel de silice qui dessèche l'atmosphère environnante améliore le rendement du photomultiplicateur en diminuant le bruit de fond. Il faut aussi veiller à la qualité du contacteur C qui doit avoir une résistance d'isolement entre "l'électrode haute tension" et "l'électrode mesure" d'au moins  $10^{14} \Omega$  si on veut limiter à  $2,6 \cdot 10^{-3}$  mV la différence de potentiel additionnelle aux bornes de la résistance R, quand le phototube est alimenté sous 1200 V.

Le constructeur indique pour la longueur d'onde  $4000 \text{ \AA}$ , une sensibilité de la photocathode de 40 mA/W et un coefficient d'amplification du tube de  $2 \cdot 10^6$  ce qui donne une sensibilité totale de  $80 \cdot 10^6$  mA/W. Supposons que nous ayons n photons d'énergie  $W = h\nu$  qui frappent la photocathode par seconde. Ceci correspond à une puissance  $n h\nu$  égale à :

$$n \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{4 \cdot 10^{-7}} \text{ soit } n \cdot 5 \cdot 10^{-19} \text{ Watt.}$$

Il en résulte un courant  $i$  qui produit une différence de potentiel  $V = Ri$  aux bornes de la résistance R.

$$V = R \cdot n \cdot 5 \cdot 10^{-19} \cdot 80 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} \text{ d'où : } n = \frac{V}{R} 2,5 \cdot 10^{13}$$

Expérimentalement, on constate que si le phototube est alimenté sous 1250 V, on peut estimer un signal de 0,3 mV avec un bruit de fond correspondant à 0,1 mV. Le nombre de photons par seconde détecté par le photomultiplicateur est donc :

$$n = \frac{0,3 \cdot 10^{-3}}{220 \cdot 10^{-3}} 2,5 \cdot 10^{13} \text{ soit } 30 \cdot 10^3 \text{ photons/s.}$$

Il ne correspond seulement qu'à la fraction des photons émis, par la réaction, dans l'angle solide qui a pour sommet le centre O du réacteur et s'appuie sur la lentille L. Cet angle solide vaut  $2\pi(1 - \cos \alpha) \neq 0,2 \pi$  stéradian (fig.4), l'angle solide correspondant à tout l'espace valant  $4 \pi$  stéradians.

Par conséquent, le nombre de photons par seconde émis par la réaction détectable par notre installation est voisin de  $60 \cdot 10^4$  photons/s. Ce calcul a été fait dans le cas le plus favorable pour la longueur d'onde  $4.000 \text{ \AA}$  et sans faire intervenir ni la transmission du mica, ni celle de la lentille et du filtre. On voit que l'on est encore loin de "compter les photons".

Nous disposons donc d'un certain nombre de méthodes pour suivre l'évolution de la réaction. Ces méthodes purement physiques sont complétées par des méthodes analytiques que nous allons examiner maintenant.

## Chapitre III

## METHODES D'ANALYSE

Les produits formés lors de l'oxydation des hydrocarbures sont extrêmement nombreux et cela pose un problème analytique difficile à résoudre. En fait, il ne s'agit pas de mettre en évidence tous les produits. Nous nous contenterons de doser ceux qui semblent jouer un rôle important dans la réaction ou ceux dont l'évolution est caractéristique. Etant donnée la faible quantité de matière mise en jeu, les méthodes purement chimiques sont délicates, par contre les méthodes physicochimiques se trouvent parfaitement justifiées. Ainsi avons-nous utilisé la polarographie et la chromatographie en phase gazeuse. Le problème qui se pose est alors celui de la récupération des produits de la réaction. On stoppe celle-ci à différents stades d'avancement par des systèmes de piègeages variés.

## I. - METHODES DE PIEGEAGE - .

Nous avons employé plusieurs méthodes suivant la nature du dosage envisagé.

Pour la détermination des hydrocarbures et éventuellement de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique, on détend pendant 30 s les gaz du réacteur dans une pompe Töpler de 1 litre, puis les produits sont comprimés à un degré voulu dans une éprouvette en U avant d'être injectés dans un chromatographe.

Pour le dosage des produits oxygénés deux cas sont à considérer :

1°) Si on envisage une étude par polarographie (peroxydes, aldéhydes) la réaction est stoppée en faisant le vide dans le réacteur. Les produits entraînés se condensent dans deux pièges en série, refroidis par de l'azote liquide, puis ils sont repris par de l'eau distillée. L'expérience montre que 94 % des produits sont condensés dans le premier piège.

2°) Si on envisage un dosage chromatographique (alcools), on opère initialement de la même façon, mais les produits sont condensés dans une éprouvette capillaire en U plongée dans l'azote liquide. On réchauffe l'éprouvette à  $-80^{\circ}\text{C}$  et on élimine la fraction la plus volatile par un vide partiel. Portés à la température ambiante durant 5 mn, les produits sont ensuite préchauffés ( $100^{\circ}\text{C}$  environ) durant 3 mn dans un four avant leur injection gazeuse dans le chromatographe.

Toutes ces manoeuvres sont standardisées au maximum et dans ces conditions les résultats sont généralement reproductibles. Nous n'avons pas cherché à doser les produits initiaux (oxygène et propane), sauf dans des cas très particuliers. En effet, le "volume mort" de l'ajutage par rapport au volume du réacteur est important et cela a pour conséquence, d'amortir et de fausser les variations de concentration.

## II. - ANALYSE POLAROGRAPHIQUE (fig.6) - .

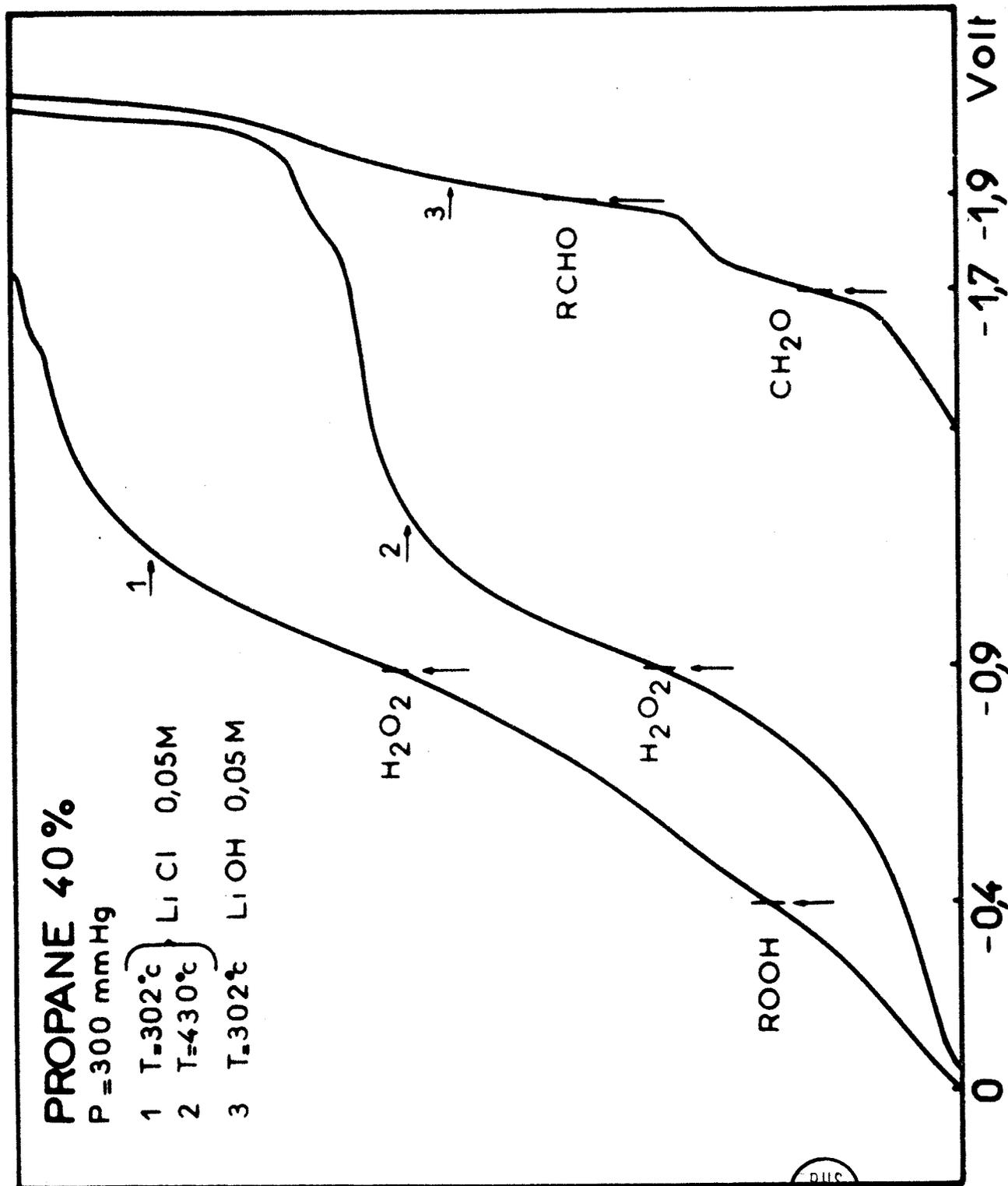
La méthode utilisée dérive de celles employées par MAC NEVIN (4) et SANDLER (5). Les échantillons sont soigneusement débarrassés de l'oxygène dissous par un barbotage d'azote de 15 mn. En milieu acide en prenant comme électrolyte de base LiCl, on dose facilement l'eau oxygénée et éventuellement les peroxydes ; en milieu basique avec LiOH comme support électrolytique, le formaldéhyde et les aldéhydes supérieurs. Ces composés sont caractérisés par leur potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$ . Le peroxyde d'hydrogène ( $E_{1/2} = -0,9 \text{ V}$ ) se dose très facilement surtout dans le domaine de réaction lente de haute température ( $430^{\circ}\text{C}$ ), (fig.6 - courbe 2), car il n'existe pas de peroxydes organiques dont les vagues interfèrent plus ou moins avec celle de l'eau oxygénée. Par contre à basse température,  $302^{\circ}\text{C}$  par exemple, (fig.6 - courbe 1) l'interférence est très nette et les peroxydes organiques qui se forment ( $E_{1/2} = -0,4 \text{ V}$ ) masquent en partie la vague due à l'eau oxygénée.

Le dosage des aldéhydes par polarographie (fig.6 - courbe 3) permet uniquement de séparer le formaldéhyde ( $E_{1/2} \approx -1,7 \text{ V}$ ) des aldéhydes supérieurs ( $E_{1/2} = -1,9 \text{ V}$ ). D'autre part, la détermination des hauteurs de vague, proportionnelles à la concentration des aldéhydes est assez délicate car l'ion  $\text{Li}^+$  de

# PROPANE 40%

P = 300 mmHg

- 1 T = 302°C
  - 2 T = 430°C
  - 3 T = 302°C
- LiCl 0,05M  
LiOH 0,05M



DUC  
LILLE

fig. 6

l'électrolyte, également réductible à l'électrode à goutte de mercure, donne une vague ( $E_{1/2} = - 2,1 \text{ V}$ ).

### III . - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE (fig.7) - .

Nous avons généralement utilisé un chromatographe muni d'un détecteur à ionisation de flamme de marque "Aerograph, modèle 600 C" avec deux sortes de colonnes de diamètre intérieur 3 mm.

1°) Une colonne d'adsorption de 3 m de long remplie d'alumine activée de granulométrie 60/80. Cette colonne, chauffée à 75°C, dans laquelle circule un courant d'azote de 35 cm<sup>3</sup>/ma, permet la séparation des composés suivants : méthane, éthane, éthylène, propane, propylène et isobutane (fig.7a).

2°) Une colonne de même dimension que la précédente mais garnie d'une phase stationnaire 15 % Hallcomid sur Chromosorb 60/80, lavé acide, est maintenue à 55°C. Cette colonne couplée avec une autre de 25 cm de long à 10 % de Glycérol sur "firebrick" 60/80, permet une meilleure séparation du méthanol dont le pic présente une queue vraisemblablement due au formaldéhyde (6). Nous reproduisons (fig.7b) un chromatogramme type, obtenu en fin de réaction lors de l'oxydation d'un mélange Propane-Oxygène 40 %, à une température de 430°C, et sous une pression de 300 mmHg.

Tout d'abord apparaît un groupe de pics mal définis correspondant aux aldéhydes, cétones et autres produits oxygénés. Par contre, les pics des alcools; méthanol, éthanol, iso et n propanol ainsi que le propénol sont relativement bien séparés.

L'identification des divers pics a été effectuée d'une part par comparaison de leur temps de rétention avec ceux d'échantillons connus et d'autre part par la méthode de renforcement des pics . Nous avons tenté sans succès, à cause de la faible quantité de matière mise en jeu, d'obtenir les spectres infra-rouge des alcools.

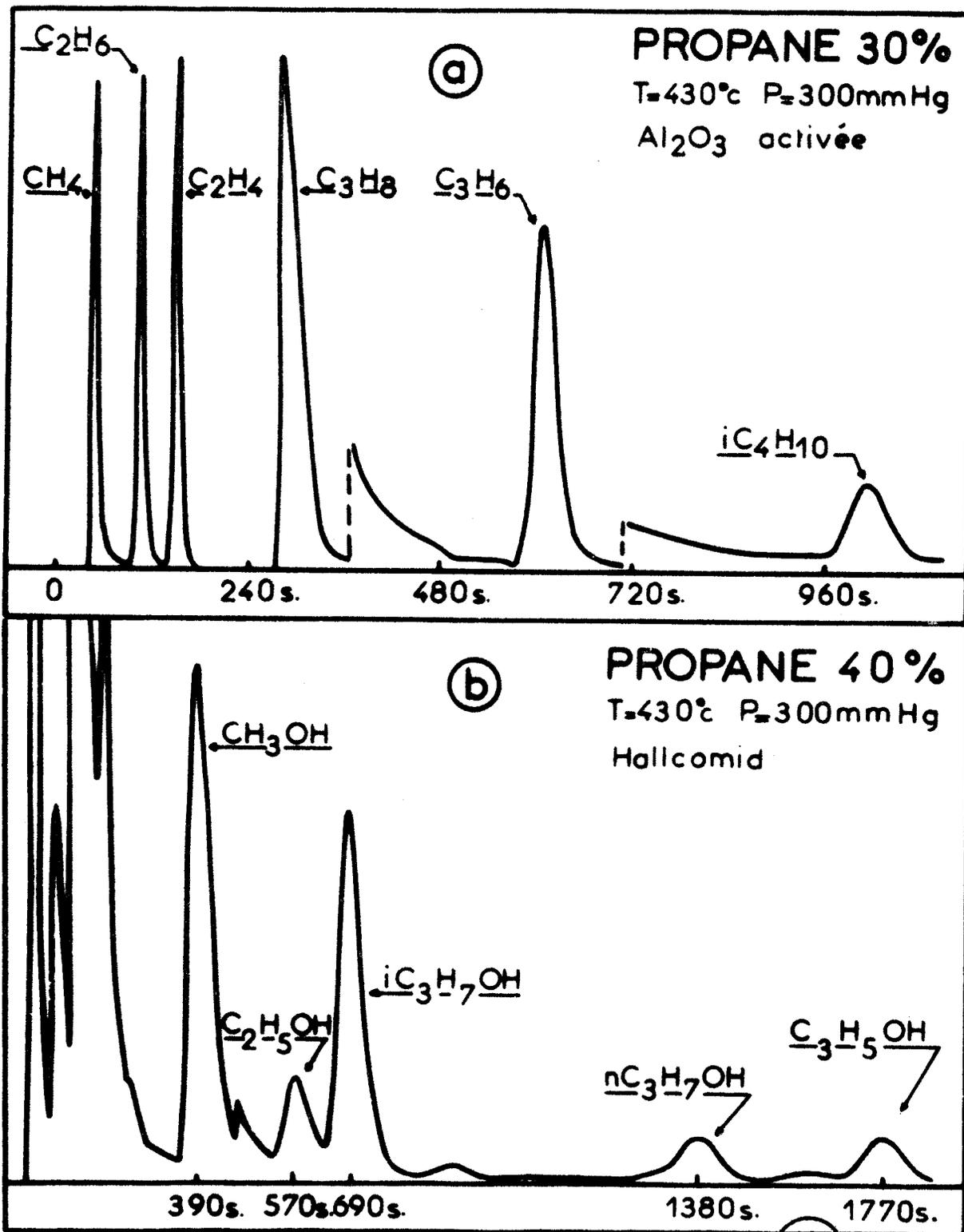


fig. 7

BUS  
LILLE

Au cours d'une série d'essais nous avons été amenés à doser l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique. Nous avons alors employé un chromatographe "Aerograph P<sub>4</sub>" muni d'un détecteur à conductibilité thermique. La séparation oxygène et oxyde de carbone des autres hydrocarbures a pu être faite en combinant les possibilités de deux colonnes, l'une à hexadécane, l'autre à tamis moléculaire. Nous tenons à remercier ici Déchaux qui a mis son appareil à notre disposition pour la réalisation de ces expériences.

-oOo-

En conclusion à cette première partie de notre travail nous voulons insister sur la nécessité qu'il y a, d'utiliser un grand nombre de méthodes physico-chimiques conjointement ou successivement, si on veut arriver à progresser dans la connaissance des réactions d'oxydation.

Nous pensons qu'une telle concentration en méthodes a rarement été réalisée avant nous. Il est certain que dans notre domaine, un peu délicat, seules des équipes dotées de moyens importants pourraient en même temps effectuer toutes les mesures cinétiques et analytiques.

-oOo-

Seconde Partie

R E S U L T A T S

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

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures sont des réactions en chaînes ramifiées et dégénérées dont la théorie a été formulée dès les années 30 par SEMENOV (7).

Rappelons quelques définitions et résultats :

Dans une réaction en chaînes linéaires, un centre actif peut donner naissance à un autre centre actif qui propage la chaîne, ou disparaître dans le milieu sans continuer celle-ci. Si on appelle  $\beta$  la probabilité pour que ce centre actif ne donne pas naissance à un autre centre actif, la longueur moyenne de la chaîne  $\bar{V}$  (c'est-à-dire le nombre de réactions élémentaires la constituant) est :

$$\bar{V} = \frac{1}{\beta}$$

Si  $n$  est la concentration en centres actifs à l'instant  $t$  et si  $\Delta\tau$  est le temps requis pour former un maillon, la vitesse de la réaction est représentée par :

$$W = \frac{n}{\Delta\tau}$$

A un stade du développement de la réaction en chaînes linéaires, un centre actif peut éventuellement donner naissance à plusieurs centres actifs qui vont, à leur tour, propager la chaîne. Il s'agit alors d'une réaction en chaînes ramifiées. Désignons par  $\beta$  la probabilité pour que la chaîne se ramifie à un maillon donné. La ramification de la chaîne agit dans un sens opposé à celui de la rupture. On conçoit facilement que dans certaines conditions le nombre des centres actifs augmente très rapidement et que la réaction conduise alors à une explosion. L'existence de réactions possédant de longues périodes d'induction, (quelquefois plusieurs heures) a amené SEMENOV au concept de réaction en chaînes ramifiées et dégénérées.

Imaginons que la chaîne primaire engendre un composé intermédiaire  $I$  relativement stable. Ce composé donne généralement des produits finals mais il peut

quelquefois produire des centres actifs qui prennent part à la réaction primaire. Il s'agit bien d'une ramification mais elle est dégénérée car elle n'est pas aussi efficace que celle définie précédemment.

Si  $\bar{V}$  représente toujours la longueur de la chaîne primaire, le développement de cette chaîne conduit à  $\bar{V}$  molécules du composé intermédiaire I et il existe une probabilité  $\sqrt{f}_1$  pour que ces molécules de I créent après un temps  $\theta$  une chaîne secondaire.  $\theta$  représente la durée de vie du composé intermédiaire. Etant donné que la chaîne primaire se développe très rapidement,  $\theta$  est pratiquement le temps séparant le démarrage de la chaîne primaire de celui de la chaîne secondaire et correspond donc à  $\bar{V} \Delta \tau$  dans les réactions en chaîne ramifiées.

Quelle sera l'évolution au cours du temps de ces réactions ?

L'équation générale donnant la variation des centres actifs en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = n_0 + (f - g) n + (f' - g') n^2 + D \cdot \Delta n \quad (6)$$

où  $n_0$  = vitesse d'initiation des centres actifs supposée homogène et uniforme,

$fn$  = vitesse de ramification linéaire,

$gn$  = vitesse de rupture linéaire,

$f'n^2$  = vitesse de ramification quadratique,

$g'n^2$  = vitesse de rupture quadratique,

$D$  = coefficient de diffusion des centres actifs à la paroi,

$\Delta$  = Laplacien.

Si on néglige les termes de ramification et de rupture quadratique l'équation (6) devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = n_0 + (f - g) n + D \cdot \Delta n \quad (7)$$

Envisageons successivement les trois types de réaction :

1) - Cas d'une réaction en chaîne linéaire :

Ici par définition le terme correspondant à la ramification est nul.

Négligeons de plus, la diffusion des centres actifs à la paroi, l'équation se réduit à :

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - g n$$

qui sous sa forme intégrée donne, si on suppose que  $g$  ne varie pas en fonction du temps :

$$n = \frac{n_0}{g} \left[ 1 - \exp(-g t) \right]$$

On relie facilement  $g$  à la durée de vie du centre actif  $\Delta\tau$  et à  $\beta$  :

$$g\Delta\tau = \beta$$

Ce qui nous donne pour la vitesse de réaction :

$$w = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{\beta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\beta t}{\Delta\tau}\right) \right]$$

On voit que l'on ne peut atteindre un état stationnaire qu'au bout d'un temps infini. A ce moment la vitesse de la réaction est égale à  $\frac{n_0}{\beta}$

## 2) Cas d'une réaction en chaînes ramifiées :

BURSIAN et SORDKIN (8) ont montré que la résolution de l'équation (7) se ramenait à la résolution de l'équation.

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \varphi n$$

où  $\varphi$  est le facteur global de ramification qui se compose de deux termes : l'un homogène  $\varphi_h$ , l'autre hétérogène  $\varphi_d$  représentant la rupture des chaînes à la paroi :  $\varphi = \varphi_h - \varphi_d$ .

Etudions le cas où l'on ne considère que la rupture en phase homogène. L'équation (7) devient :

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g) n = n_0 + \varphi n \quad (8)$$

Si on néglige la consommation des réactifs nous avons :

$$n = \frac{n_0}{f-g} \left[ \exp (f-g) t - 1 \right] = \frac{n_0}{\varphi} \exp (\varphi t - 1)$$

D'autre part  $f\Delta\tau = \gamma$  et  $g\Delta\tau = \beta$

Pour le calcul de la vitesse de réaction deux cas sont à envisager :

a)  $\varphi < 0$  : la vitesse de réaction sera :

$$W = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{\beta-\gamma} \left[ 1 - \exp (-(\beta-\gamma) t/\Delta\tau) \right]$$

Elle tend vers une valeur stationnaire  $W = \frac{n_0}{\beta-\gamma}$  quand le temps devient suffisamment important.

b)  $\varphi > 0$  : la vitesse de réaction s'écrit :

$$W = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{\gamma-\beta} \left[ \exp ((\gamma-\beta) t/\Delta\tau) - 1 \right]$$

ou

$$W = A (\exp \varphi t - 1)$$

Si  $t$  est grand on peut négliger 1 devant l'exponentielle et nous avons :

$$W = A \exp \varphi t$$

où :

$$A = \frac{n_0}{\gamma-\beta} = \frac{n_0 \gamma}{\gamma\gamma-1}$$

$$\varphi = \frac{\gamma-\beta}{\Delta\tau} = \frac{\gamma\gamma-1}{\gamma\Delta\tau}$$

3) - Cas d'une réaction en chaîne ramifiée dégénérée :

Les résultats précédents sont encore valables, il suffit de remplacer  $\nu$  probabilité de ramification à un maillon donné par  $\nu_1$  probabilité de création d'une chaîne secondaire à partir d'une molécule du composé intermédiaire I et  $\nu \Delta \tau$  temps de développement de la chaîne primaire par  $\theta$ .

a) Si  $\varphi < 0$  c'est-à-dire dans le cas où le nombre de chaînes primaires qui se rompt est plus grand que le nombre de chaînes secondaires qui se crée, nous avons finalement un état stationnaire dont la vitesse est :

$$W = \frac{n_0 \nu}{1 - \nu_1 \nu}$$

b) si  $\varphi > 0$  il y a autoaccélération de la réaction et la vitesse tend vers l'infini selon la loi :

$$W = \frac{n_0 \nu}{1 - \nu_1 \nu} \exp \left( \frac{\nu \nu_1 - 1}{\theta} t \right)$$

que l'on peut écrire :

$$W = A \exp(\varphi t) \quad (9)$$

où :

$$A = \frac{n_0 \nu}{1 - \nu_1 \nu} \quad \text{et} \quad \varphi = \frac{\nu \nu_1 - 1}{\theta}$$

Notons que tous ces résultats ne sont valables que dans les premiers stades de l'oxydation là où l'on peut négliger la consommation des réactifs.

La théorie des réactions en chaînes a été reprise par BEN-AIM et LUCQUIN (9) dans une optique différente (introduction du facteur de multiplication des centres actifs, non dissociation entre la chaîne primaire et la ramification...). Ces auteurs ont par ailleurs commencé une étude analogique entre les réactions en chaînes chimiques et les réactions en chaînes nucléaires (10).

Nous avons envisagé l'étude de la réaction d'oxydation de haute température de deux manières.

Dans les chapitres I, II, III, la réaction est étudiée d'un point de vue macroscopique en suivant un certain nombre de paramètres (période d'induction  $\tau$ , vitesse de réaction  $W$  ..) en fonction des variables pression, température et concentration.

Dans le chapitre IV nous nous sommes placés d'un point de vue chimique en postulant un mécanisme réactionnel simplifié. A partir de ce mécanisme un certain nombre de calculs ont été effectués, en se basant sur la théorie des réactions en chaînes, que nous venons de rappeler, ou par la méthode de l'état quasi-stationnaire. Ces calculs sont ensuite confrontés à l'expérience. Enfin le chapitre V est consacré à l'étude d'un nouveau phénomène que nous avons découvert, le "pic d'arrêt" de haute température.

## Chapitre I

## M O R P H O L O G I E

L'étude de la morphologie de l'oxydation des hydrocarbures, c'est-à-dire, de l'ensemble des limites critiques (limites d'explosion, limites réactionnelles etc...) apporte des renseignements intéressants sur la cinétique et le mécanisme des réactions de combustion. Envisageons tout d'abord les limites d'inflammation de haute température de divers hydrocarbures. Ensuite nous ferons une étude complète de la morphologie de l'oxydation du propane.

## I. - L'INFLAMMATION NORMALE ET DE DEUXIEME STADE DES HYDROCARBURES . -

Une explosion est l'aboutissement d'une réaction lente qui a atteint un état critique. L'étude des limites d'explosion renseigne donc sur le mécanisme de la réaction lente. Toute perturbation de la limite d'explosion est la matérialisation d'une évolution différente de la réaction lente. L'oxydation des hydrocarbures a lieu suivant deux mécanismes, l'un de basse température entre 250 et 350°C, l'autre de haute température au-dessus de 400°C. Le domaine intermédiaire se caractérise par un coefficient négatif de température, de mécanisme encore mal défini. Au domaine de basse température est associée la présence de flammes froides ou explosions de basse température. Dans cette zone de température se produisent également les explosions en deux stades. Une explosion en deux stades est caractérisée par deux phénomènes successifs : la flamme froide se produit d'abord et c'est elle qui allume l'explosion normale et la favorise. Il en résulte que la limite d'explosion est abaissée vers les basses températures, en-dessous de 400°C, par l'existence des flammes froides.

LUEQUIN (11) a observé que la limite d'explosion de deuxième stade du pentane entre 250 et 400°C était formée de deux maxima et deux minima, et que ce résultat semblait général pour les hydrocarbures. Dans une étude ultérieure (12) cet auteur a montré que, dans le cas du néopentane (2-2 diméthyl-propane) cette

limite ne présentait qu'un seul minimum et un seul maximum dans la même zone de température et que le minimum observé correspondait au deuxième minimum du pentane. L'étude de la limite d'explosion du néopentane avait été effectuée dans un réacteur en pyrex qui limitait la température d'utilisation à 450°C.

Nous avons repris cette étude dans un réacteur en silice et avons montré l'existence d'un deuxième minimum vers 550°C (fig.8). Ce minimum n'existe pas dans le cas de l'éthane, du propane, du pentane et du néohexane (2-2 diméthyl-butane). Les limites d'explosion de ces hydrocarbures sont en effet tout à fait régulières (fig.8) et obéissent à la loi classique :  $\log \frac{P}{T} = A \frac{1}{T} + B$ , où P est la pression à laquelle se produit l'explosion du mélange à la température T et où A et B sont des constantes.

Depuis les travaux de VANPEE (13) (14) le mécanisme de basse température du méthane est connu, il est également associé à la présence de flammes froides, mais qui se situent entre 450° et 600°C. EGRET (15) a montré qu'il y avait une continuité entre le mécanisme de combustion de basse température du méthane et le deuxième minimum observé sur la limite d'explosion normale du néopentane. En reprenant la terminologie de WALSH (16) habituellement utilisée : L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> pour les différents minima ou lobes nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus au Laboratoire .

CH <sub>4</sub>			L <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	L <sub>1</sub> ?	L <sub>2</sub> ?	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	
néo C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>
néo C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	

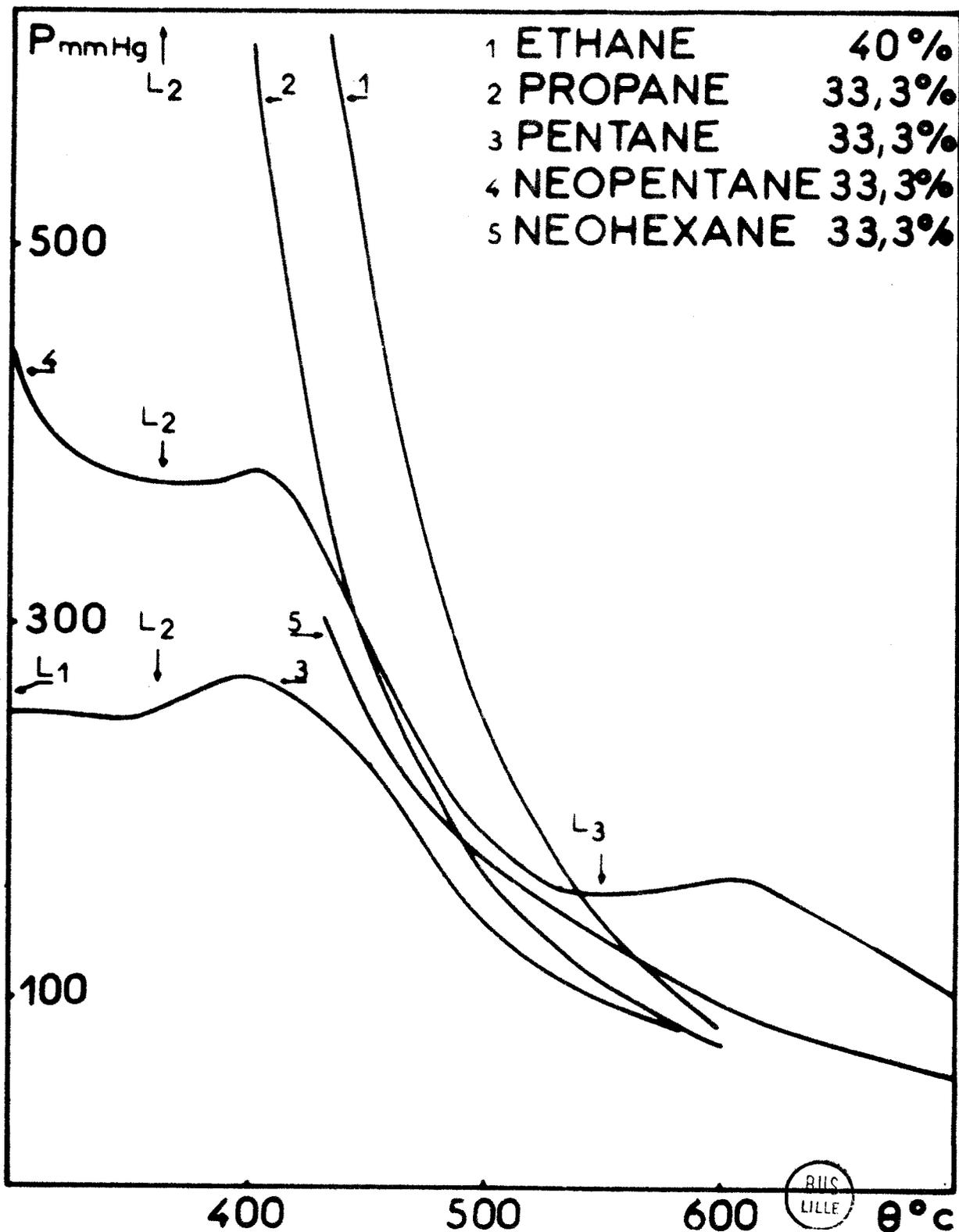


fig. 8

BILS  
LILLE

WALSH et ses Collaborateurs sont pratiquement les seuls à avoir essayé de donner une interprétation chimique des lobes. L'idée de base est que ces lobes sont dûs à la variation du mécanisme chimique et du facteur de ramification  $\phi$  avec la température. Trois hypothèses ont été successivement proposées (17) (16) mais aucune ne rend compte suffisamment des faits expérimentaux.

Le lobe  $L_3$  perturbe le mécanisme d'oxydation de haute température. Aussi avons-nous étudié l'oxydation d'un hydrocarbure dont la morphologie de basse température est bien connue (18) et pour lequel le lobe  $L_3$  n'existe pas. Il s'agit du propane.

## II. - ETUDE DETAILLEE DE LA MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION DU PROPANE . -

Nous avons établi deux diagrammes Pression-Température pour les mélanges Propane-Oxygène 1-1 et 1-2 et un diagramme isotherme Pression-Concentration à 429° 430°C.

### 1°) - Diagramme pression-température 50 et 33,3 % (fig. 9 - 10) :

Sur ces diagrammes nous pouvons mettre en évidence un certain nombre de régions qui correspondent chacune à un aspect différent de la réaction. Les zones 1, 2, 3 de 400 à 600°C correspondent au mécanisme de haute température ; les zones 4, 5 et 6 de 250 à 350°C à celui de basse température. Entre 350 et 400°C, les phénomènes ne sont plus à l'état pur ; c'est le domaine d'interaction des deux mécanismes.

#### - Zone 1 -

La réaction lente de haute température se trouve ici seule. Cette zone est limitée vers les basses pressions par la limite réactionnelle de haute température a' - b'. En-dessous de cette limite les courbes d'augmentation de pression n'ont plus leur forme en S et l'intensité lumineuse associée à la courbe en S est nulle. Il subsiste la réaction initiale dont la vitesse est pratiquement maxima au

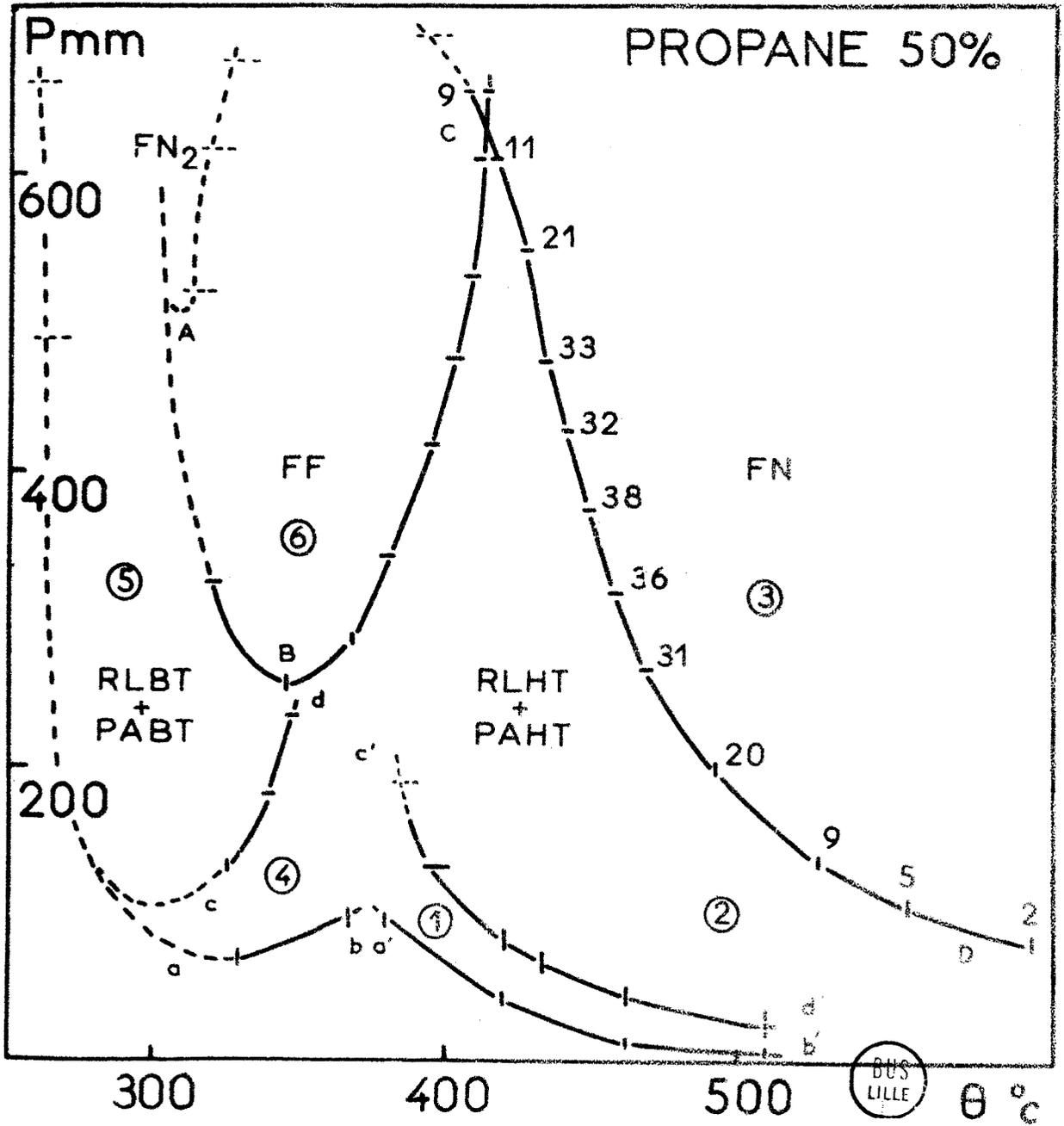


fig. 9

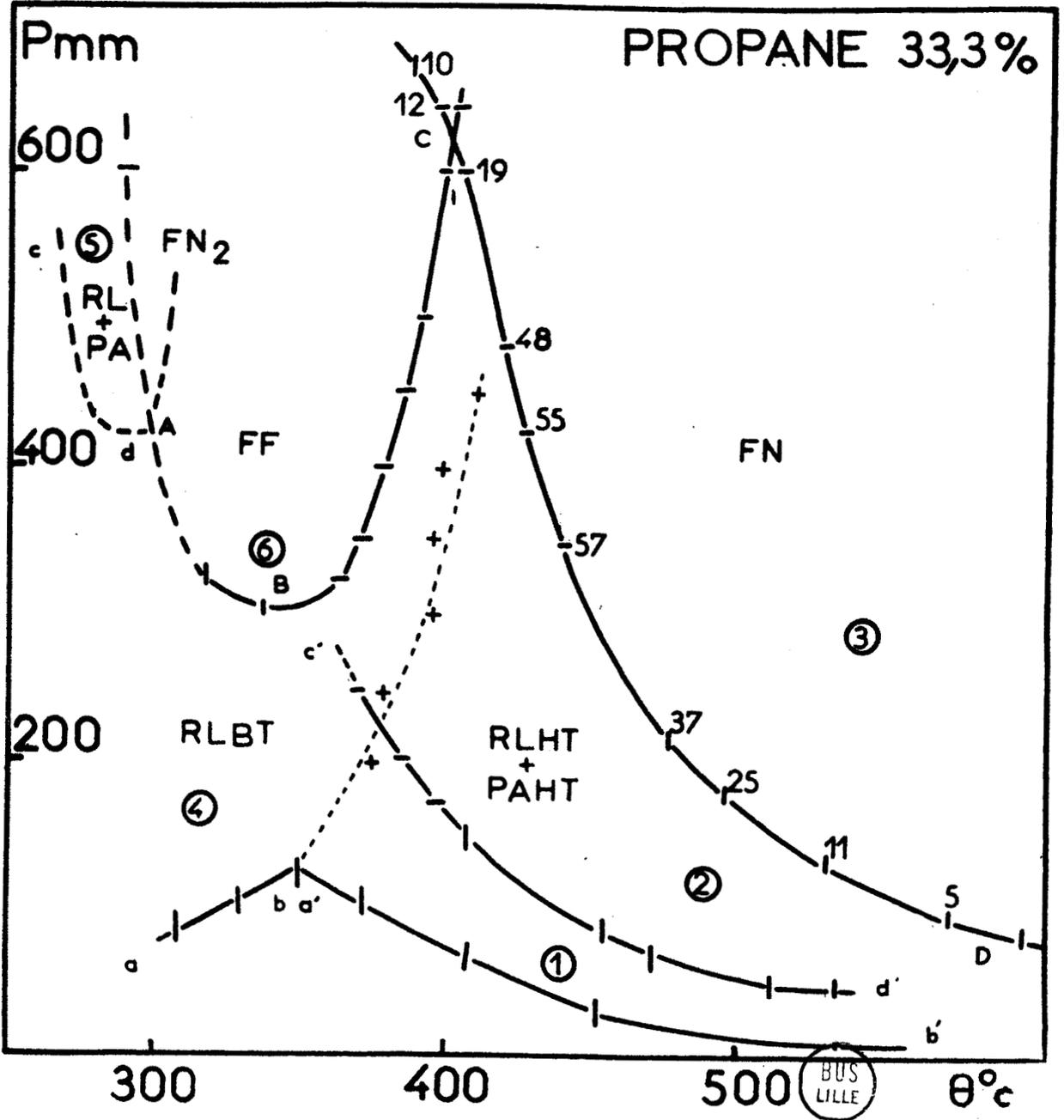


fig. 10

début de la réaction et qui peut être considérée comme une réaction en chaîne ramifiées dont le facteur de ramification serait négatif. Contrairement aux résultats obtenus à basse température (18), nous avons montré que cette réaction était également le siège d'une émission lumineuse. La limite réactionnelle a été tracée au moyen de l'effet de pression en retenant, comme critère, la disparition de la courbe en S.

### - Zone 2 -

Dans la zone 2 entre les limites  $c' - d'$  et CD apparaît un phénomène nouveau, passé inaperçu jusqu'à maintenant. Ce phénomène est tout à fait analogue au point de vue morphologique au pic d'arrêt de la réaction lente de basse température (2). Pour cette raison, nous proposons de le nommer : pic d'arrêt de la réaction lente de haute température (P.A.H.T.). Ce pic d'arrêt se manifeste par une brusque émission lumineuse après le maximum de vitesse et une accélération de la vitesse de réaction. Il est particulièrement visible sur les courbes de la dérivée de la variation de pression, où il se manifeste également par un pic (fig.14a).

### - Zone 3 -

C'est la zone des flammes normales. La réaction lente de haute température atteint un état critique et se transforme en explosion. L'explosion se manifeste par une émission lumineuse beaucoup plus intense, une pulsation de pression et un effet thermique important. Ce domaine est limité par la limite d'explosion CD sur laquelle nous avons noté, en secondes, les périodes d'induction des explosions.

### - Zones 4 - 5 - 6 -

Ce sont les zones de réaction lente de basse température avec ou sans pic d'arrêt et des flammes froides. Ces domaines ont été étudiés en détail par LEFEBVRE et LUCQUIN (18). Nous n'avons déterminé les limites critiques que du côté "haute température" et indiqué en pointillé, celles établies précédemment. D'autre part nous n'avons pas cherché à établir les limites des flammes froides multiples. La limite de la première flamme froide, qui possède un coefficient négatif de température très

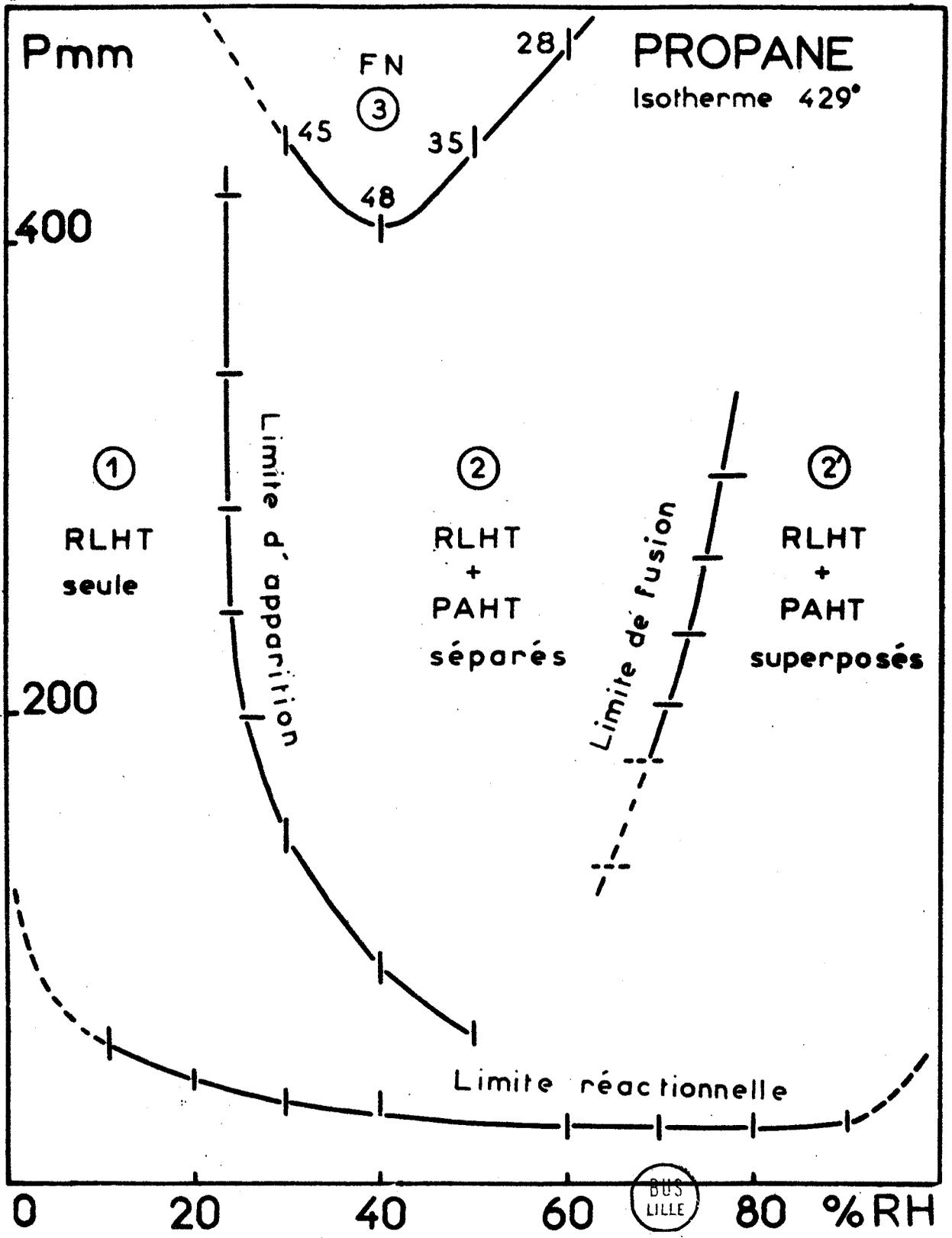


fig. 11

important, est difficile à tracer du côté haute température. La flamme froide meurt à sa limite, contrairement à ce qui se passe du côté basse température où elle atteint un maximum d'intensité précisément à sa limite. Nous avons cherché si la limite de la première flamme froide présentait deux lobes. Contrairement aux résultats de MALHERBE et WALSH (17) nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence de ces lobes.

2°)- Diagramme isotherme 429 -430°C : (fig.11)

Nous avons choisi d'étudier l'isotherme 429 - 430°C, car elle correspond au domaine de haute température pur, dans une zone où le pic d'arrêt est particulièrement important. Nous retrouvons les mêmes régions que celles précédemment décrites pour le mécanisme de haute température : zones 1, 2, 3. La zone 2' correspond à la réaction lente superposée avec le pic d'arrêt, elle est située entre la limite réactionnelle et la limite de fusion. Cette dernière limite a été définie d'une manière légèrement différente de celle de basse température (18). Nous disons qu'il y a fusion quand il n'est plus possible de distinguer, sur les courbes de vitesse de réaction, le pic d'arrêt, du maximum de vitesse.

Par exemple pour l'isobare 301 mm à la température de 429°C (fig.13), il y a fusion entre les concentrations de 70 à 80 % en hydrocarbure. Contrairement à ce qui se passe pour la réaction de basse température, la limite de fusion a sa concavité tournée vers les faibles concentrations en hydrocarbure. Nous n'avons pas pu prolonger cette limite vers les basses et hautes pressions, car les phénomènes ne sont plus très nets. Nous préciserons d'ailleurs ultérieurement la validité d'une étude des limites de fusion et d'apparition du pic d'arrêt vers les basses pressions.

Nous venons de décrire la morphologie de l'oxydation du propane en fonction des paramètres, Pression, Température et Concentration. Cette étude est indispensable à une bonne compréhension des phénomènes observés, et sert de base à toute investigation de détail de la réaction. L'analyse des produits formés en particulier, ne saurait s'envisager sans cette étude préalable.

## Chapitre II

LA REACTION LENTE ET LE PIC D'ARRÊT DE  
HAUTE TEMPERATURE (Généralités)

## I. - EVOLUTION EN FONCTION DES PARAMETRES TEMPERATURE, CONCENTRATION, PRESSION.

1°) - Influence de la température :

Quand on élève la température, à pression et concentration constantes, la vitesse maxima de la réaction  $W_M$  croît, par contre  $\Delta\tau$ , temps séparant le maximum de vitesse du pic d'arrêt, décroît. Le pic d'arrêt devient de moins en moins visible, si bien que nous n'avons pas pu prolonger la limite c' d' du pic d'arrêt au-delà de 500 - 540°C (fig.9 et 10).

2°) - Influence de la concentration :

En faisant varier la concentration à pression et température constantes, par exemple quand on décrit l'isobare 301 mm à 429°C, la vitesse  $W_M$  de la réaction augmente et passe par un maximum entre 40 et 50 % (fig.12). Ce maximum correspond au minimum sur la limite d'explosion de la flamme normale (fig.11). Il faut noter que même à 429°C le maximum de réactivité de la réaction Propane-Oxygène ne se trouve pas encore au stoechiométrique ( $S \approx 17\%$ ). Sur cette même isobare (fig.13) on traverse la limite d'apparition du pic d'arrêt entre 20 et 30 % ( $\Delta\tau \approx 50$  s) puis celle de fusion entre 70 et 80 % ( $\Delta\tau = 0$ ).

La période d'induction de la réaction lente présente un comportement différent vis-à-vis du propène et de l'oxygène (fig.12). Elevée pour des pourcentages en hydrocarbure faible, elle diminue progressivement quand la concentration en hydrocarbure augmente et cette diminution s'accélère au moment de la fusion. Cette limite se traduit alors par un point d'inflexion sur la courbe  $\tau = f(\% RH)$ . Ce résultat a été également observé dans le cas de l'éthane dans des conditions expérimentales semblables.

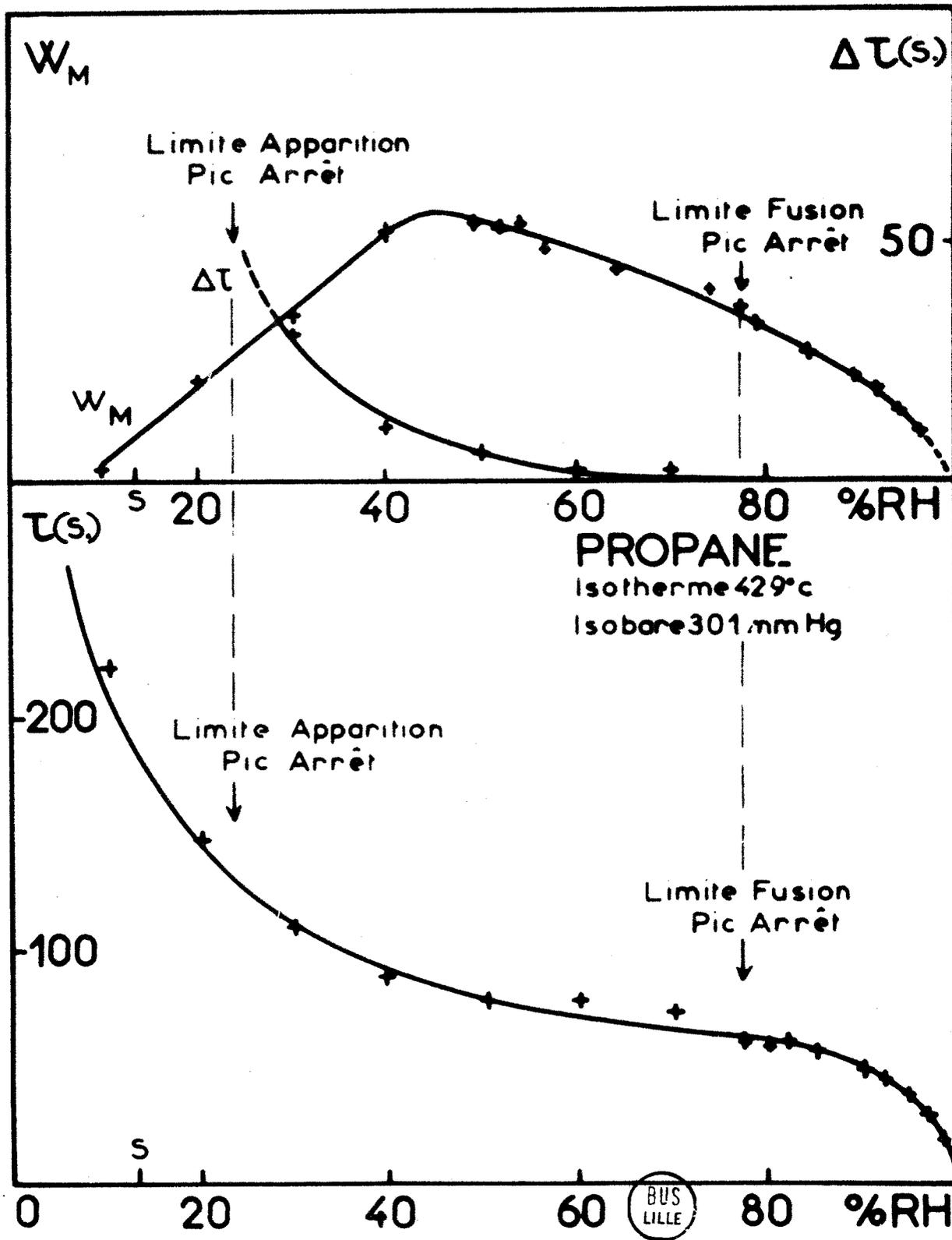
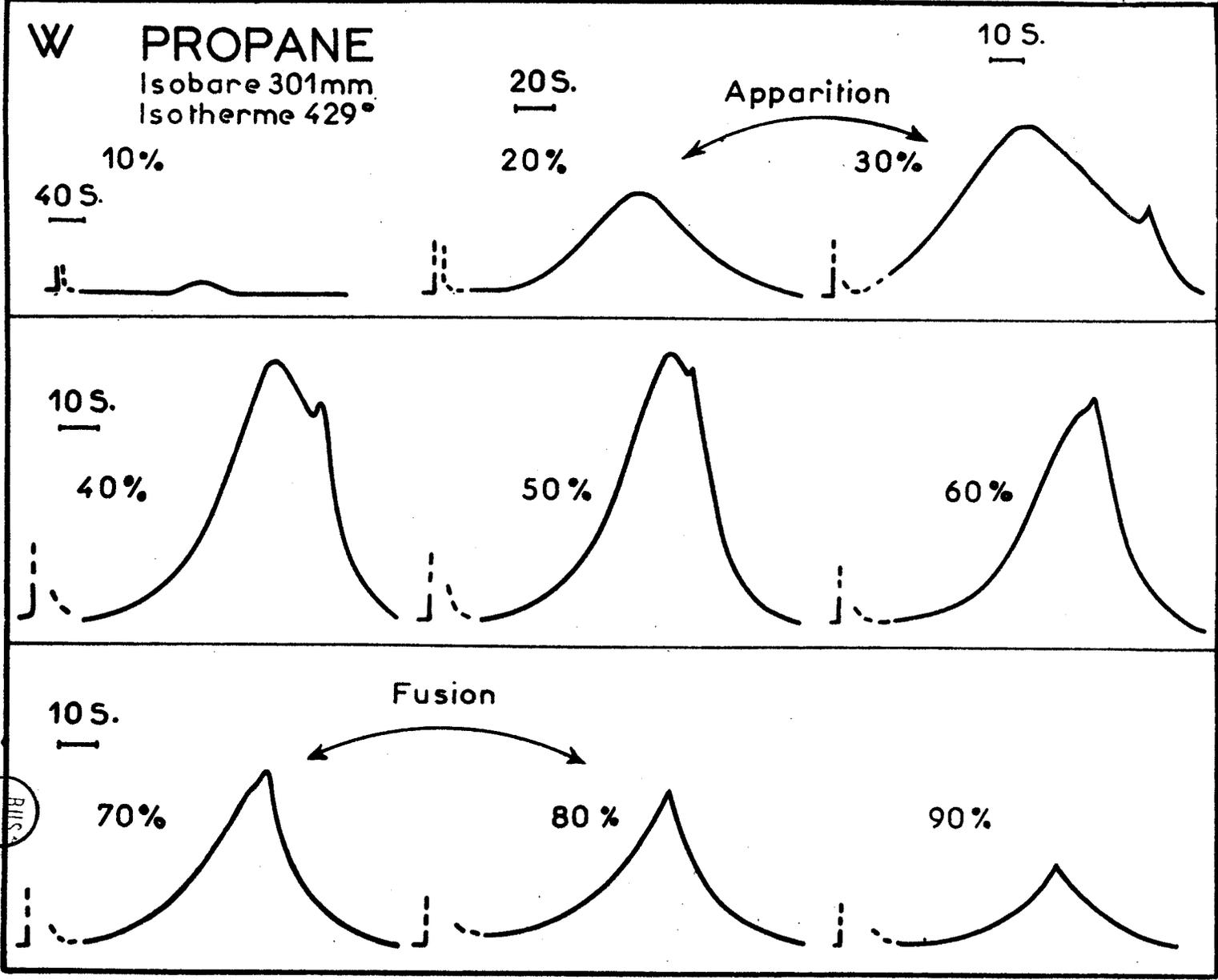


fig. 12





Temps

fig. 13

Pour des mélanges très pauvres en oxygène ( $99,8 < C < 1 \%$ ) qui sont obtenus en enrichissant progressivement en hydrocarbure, un mélange à concentration plus faible, la réaction présente encore une période d'induction de l'ordre de 5s. Par contre la pyrolyse du propane pur, qui est une réaction en chaîne linéaire, a lieu sans période d'induction avec une vitesse initiale maxima.

Dans le cas de la réaction lente de basse température (19), la période d'induction varie de la même façon entre 15 et 75 % en propane, dans un réacteur analogue au nôtre, mais en "pyrex". Cependant au-delà de 75 % la période d'induction de la réaction lente augmente et aucune particularité n'est associée à la limite de fusion. On constate donc que dans le domaine de haute température, des traces d'oxygène sont capables d'initier une réaction en chaîne ramifiée avec une période d'induction particulièrement faible. Ce résultat est manifestement lié à la pyrolyse du propane. NICLAUSE et MARTIN (20)(21) en étudiant la vitesse initiale de pyrolyse du propane entre 540 et 610°C, à des pressions comprises entre 12 et 150 mmHg, ont montré que l'oxygène jouait suivant la valeur du rapport surface sur volume du réacteur ( $S/V$ ) un double rôle : accélérateur et inhibiteur. Leurs mesures sont effectuées à l'aide d'un manomètre à liquide et débutent au maximum 5s après l'introduction des gaz dans le réacteur. Lorsque la réaction est rapide, cas d'un rapport  $S/V$  faible, la vitesse mesurée peut ne pas correspondre à la vitesse initiale de la réaction et l'effet accélérateur observé n'est peut-être qu'apparent.

### 3°) - Influence de la pression :

Théoriquement on peut relier les variations de la vitesse maxima  $w_M$  et de la période d'induction  $\tau$  aux valeurs initiales des paramètres qui définissent l'état de la réaction (pression initiale  $p_0$ , facteur de ramification  $\phi_0$ ). Les formules rappelées dans l'introduction ne sont valables que si on néglige la consommation des réactifs. On a vu que si le facteur de ramification est positif ( $\phi > 0$ ), on a un développement exponentiel de la réaction et la vitesse tend vers l'infini. Or expérimentalement, on observe que la vitesse passe par un maximum  $w_M$  au bout d'un temps  $\tau$ .

Si on considère que la réaction évolue d'une façon isotherme, sa vitesse est :

$$W = \frac{n}{\Delta\tau} = - \frac{dp}{dt} \quad (10)$$

où  $p$  est la pression caractérisant la quantité de mélange initial non encore consommée (théorie de SEMENOV et BLANQUET) ou la pression partielle d'un des réactants (théorie de BEN AIM).

La combinaison des équations 8 et 10 donne :

$$W = - \frac{1}{\Delta\tau} \int \varphi \Delta\tau dp + \frac{n_0}{\Delta\tau} t \quad (11)$$

Dès que la réaction en chaîne, ramifiée, démarre, la vitesse d'initiation des centres actifs devient négligeable par rapport à celle de ramification et l'équation (11) se réduit à :

$$W = - \frac{1}{\Delta\tau} \int_{p_0}^p \varphi \Delta\tau dp \quad (12)$$

Ce sont les hypothèses sur la variation du facteur de ramification et sur la durée de vie des centres actifs en fonction de la pression qui divisent les auteurs.

SEMENOV (7) postule un certain nombre de conditions qui se ramènent à :

$$\varphi = k p \exp \left[ \frac{-E}{RT} \right] \quad \text{et} \quad \Delta\tau = k' \frac{1}{p}$$

où  $E$  = énergie d'activation de la réaction.

La vitesse maxima de la réaction se calcule alors aisément, elle est de la forme :

$$W_M = k p_0^2 \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right] \quad (13)$$

BLANQUET (22) pose :

$$\varphi = k p^n \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right] \quad \text{et} \quad \Delta\tau = k' \frac{1}{p}$$

où  $n$  = ordre apparent de la réaction

La résolution de l'équation conduit à :

$$W_M = k (n+1) \left[ \frac{1}{n} + 1 \right] p_0^{n+1} \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right] \quad (14)$$

Si en conservant les hypothèses de BLANQUET, on cherche une relation entre le facteur de ramification dont la valeur initiale est  $\varphi_0$  et la période d'induction  $\tau$ , on peut montrer que le produit  $\varphi_0 \tau$  est une fonction de la pression initiale  $p_0$ . Ceci est contraire à l'expérience ce qui rend les hypothèses de BLANQUET insuffisantes.

Dans la théorie développée par BEN AIM et LUCQUIN (9) le facteur de ramification et la durée de vie des centres actifs  $\Delta\tau$  sont de la forme :

$$\varphi = k p^n \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right]$$

$$\Delta\tau = k' \frac{1}{p^n}$$

BEN AIM (23) en a déduit les relations suivantes :

$$W_M = k \frac{p^n}{(n+1)^{n+1}} \cdot p_0^{n+1} \cdot \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right] \quad (15)$$

$$\varphi_0 \tau = \text{Cst}^e \quad (16)$$

Cette dernière équation vient étendre au cas des réactions lentes la relation  $\varphi\tau = \text{Cst}^e$  établie assez approximativement par SEMENOV, pour les explosions (7).

Remarquons que les formules (13) , (14) et (15) sont identiques dans le cas particulier où  $n = 1$  et que les équations (14) et (15) conduisent

à une évolution identique, à un facteur près, de la vitesse maxima vis-à-vis de la pression.

Les équations 15 et 16 se réduisent pour une concentration et une température données aux formes suivantes :

$$W_M = K^v P_0^{n+1} \quad (17)$$

$$\tau = K'' P_0^{-n} \quad (18)$$

L'enregistrement de la vitesse de réaction en fonction du temps nous permet de mesurer  $W_M$  et  $\tau$ . Expérimentalement on constate que les courbes  $\log W_M = f(\log P_0)$  et  $\log \tau = f(\log P_0)$  sont effectivement des droites, ce qui vérifie les équations 17 et 18. On peut donc déterminer l'ordre global de la réaction de deux manières différentes pour chaque concentration C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$n(W_M)$			1,45	1,36	1,3	1	0,85	0,9	1,08
$n(\tau)$	1,50	1,52	1,51	1,46	1,59	1,33	1,26	1,18	1,12

L'ordre global de la réaction obtenu à partir de la mesure de la vitesse maxima est toujours inférieur à celui déterminé à partir de la période d'induction, ce qui est en légère contradiction avec la théorie. D'autre part, on constate une diminution de l'ordre quand la concentration en hydrocarbure augmente.

## II. - VITESSE DE REACTION ET EMISSION LUMINEUSE . -

### 1°) - Comparaison des courbes d'intensité lumineuse et de vitesse de réaction :

Sur la figure 14a sont représentés les enregistrements de la vitesse de réaction et de l'intensité lumineuse obtenus dans les mêmes conditions. Nous avons reporté le maximum de vitesse  $W_M$  observé sur la courbe de vitesse de réaction, sur la courbe d'intensité lumineuse. Nous désignerons par  $I_M$ , l'intensité lumineuse correspondante. Il est facile de constater que ces courbes sont assez différentes. Le pic d'arrêt se traduit dans les deux cas, au même instant, par un pic. Le maximum de vitesse toujours très bien marqué sur la courbe de vitesse de réaction ne l'est pas sur la courbe d'intensité lumineuse où il se distingue assez mal du pic d'arrêt. D'autre part, en fin de réaction, alors que la vitesse de réaction est pratiquement nulle, nous constatons que l'émission lumineuse ne l'est pas : il existe ce que nous appelons "une queue de luminescence"  $I_q$ .

L'intensité lumineuse émise par la réaction lente de haute température ne suit donc pas la vitesse de la réaction. Par contre dans le domaine de réaction lente de basse température (18), on peut admettre en première approximation, que la courbe d'intensité lumineuse peut être considérée comme la dérivée de la courbe de variation de pression.

### 2°) - Importance de la queue de luminescence en fonction de la pression :

Quand on fait varier la pression à concentration et température constantes, par exemple (fig.14b) pour un mélange propane-oxygène 40 % à une température de 430°C, l'intensité lumineuse correspondant au maximum de vitesse  $I_M$  évolue différemment de celle de la queue de luminescence  $I_q$ .  $I_M$  varie comme la vitesse maxima  $W_M$  alors que  $I_q$  varie très peu, et reste pratiquement constante. Pour des pressions peu élevées, 80 mm par exemple,  $I_q$  devient

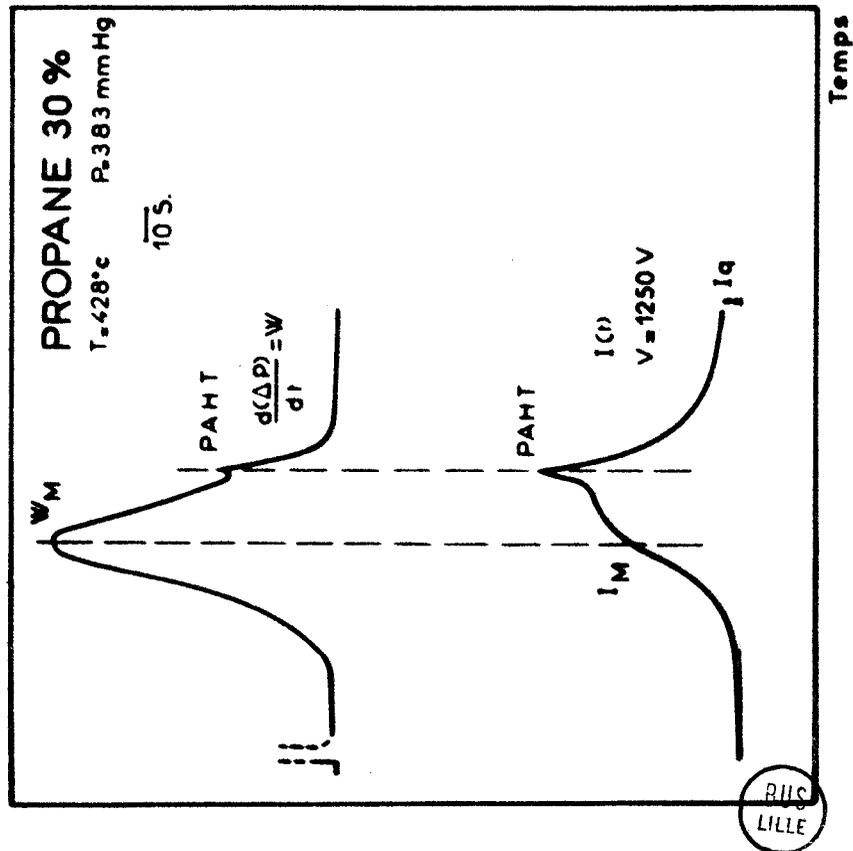


fig. 14 a

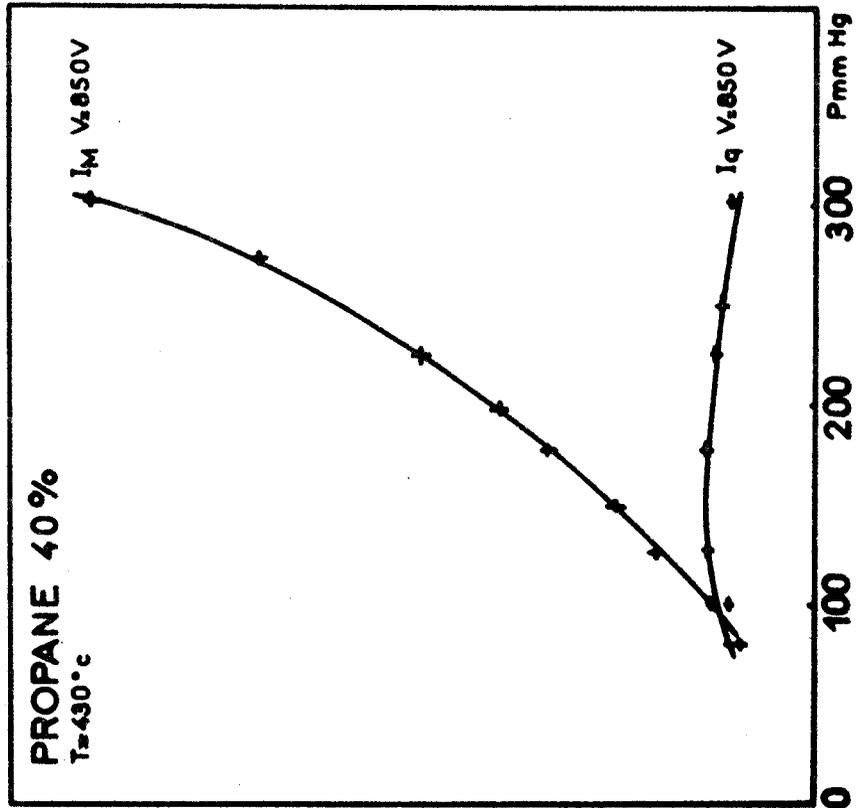


fig. 14 b

supérieur à  $I_M$ , ce qui donne un aspect très dissymétrique aux courbes d'émission lumineuse (fig.15a). On peut observer une queue de luminescence dans tout le domaine paramétrique. D'ailleurs cette queue de luminescence ne semble pas liée directement à la cinétique de la réaction.

3°) - Recherche d'une relation entre la vitesse de réaction W et l'intensité lumineuse I :

Postulons que l'intensité lumineuse globale émise par la réaction est la résultante de deux émissions différentes dont l'une est proportionnelle à la vitesse de la réaction en chaîne ramifiée. Supposons d'autre part, que la répartition spectrale de chaque émission ne varie pas au cours du temps. Enregistrons alors simultanément sur deux filtres (voir méthode expérimentale), l'émission lumineuse émise par la réaction, ainsi que la variation de pression correspondante (fig.15a). L'un des filtres (f.o) donne une courbe d'émission lumineuse ( $I_1$ ), l'autre qui est le filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde 3960 Å, une courbe  $I_2$ . Selon les hypothèses précédentes nous avons :

$$I_1 = k W + I$$

$$I_2 = (a k W + b I) K$$

où  $k$  est la constante de proportionnalité entre la vitesse de réaction et l'émission lumineuse,  $a$  et  $b$  sont les fractions des deux émissions transmises par le filtre interférentiel,  $K$  la constante d'amplification du préamplificateur.

Faisons le rapport :  $\frac{I_2}{I_1}$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{(a k W + b I)}{k W + I} K$$

Au bout d'un temps suffisamment long la vitesse de réaction s'annule ( $\Delta P = \text{cst}^e$ ) et le rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  tend vers une constante:  $b K$

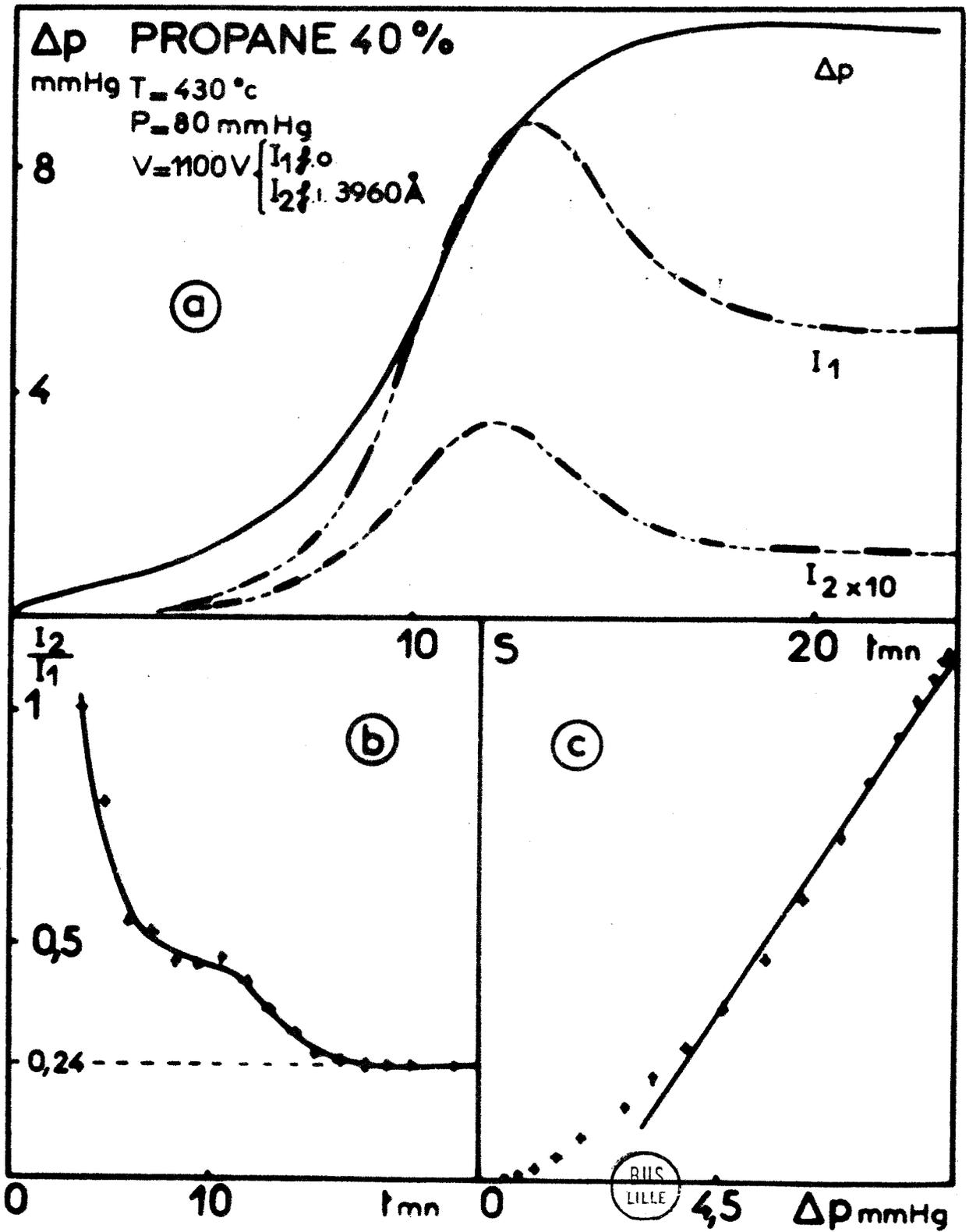


fig. 15

Expérimentalement, on constate que le rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  varie en fonction de l'avancement de la réaction mais qu'il tend vers une constante en fin de réaction (fig.15b). Si à chaque instant, on fait la différence  $I_1 - I_2$ , on obtient :

$$I_1 - I_2 = (k W + I) - (a k W + b I)K$$

et en remplaçant I par sa valeur  $I = I_1 - k W$  il vient :

$$I_1 b K - I_2 = W k K (b - a)$$

qui, sous sa forme intégrée, conduit à :

$$\int_0^t (I_1 b K - I_2) dt = k K (b - a) \Delta p$$

La résolution de cette intégrale s'effectue graphiquement en traçant la courbe  $I_1 b k - I_2 = f(t)$  et en mesurant la surface comprise entre l'axe des temps et cette courbe. Cette surface doit varier linéairement en fonction de la variation de pression. En réalité, on obtient (fig.15 c) une courbe qui présente une partie linéaire importante. Le décalage observé dans les premiers stades peut s'interpréter par le fait que la courbe de variation de pression est la résultante de la réaction de pyrolyse qui a lieu sans émission de lumière et de la réaction en chaîne ramifiée. De plus l'intensité est faible dans les premiers stades et par suite, les erreurs de lecture sont importantes.

On peut donc considérer les hypothèses de départ comme assez vraisemblables, en particulier, l'existence de plusieurs émetteurs ne semble faire aucun doute. Nous reviendrons plus loin sur ce problème .

4°) - Etude de la queue de luminescence à fort avancement de la réaction :

Que devient la queue de luminescence en fonction du temps ? Nous présentons (fig.16) l'évolution de l'émission lumineuse et de la variation de pression dans des conditions paramétriques identiques à celles de la figure 14a. (propane 40 % , T = 430°C, P = 80 mmHg). L'échelle des temps a été réduite, d'où l'aspect ramassé de la première partie des enregistrements. La réaction a lieu en effet selon deux stades de durée très inégale.

- a) - Pendant les 20 premières minutes l'émission lumineuse augmente, passe par un maximum puis décroît et se stabilise pendant un certain temps (queue de luminescence I<sub>q</sub>). Conjointement, la variation de pression a lieu suivant une courbe en S caractéristique.
- b) - Dans le second stade, d'une durée de 3 heures environ, on observe une lente variation de l'émission lumineuse et de la pression. La luminescence augmente de nouveau, passe par un second maximum et diminue lentement jusqu'à extinction complète. Parallèlement, on observe une contraction de pression importante.

Nous avons dosé en même temps, un certain nombre de composés mais par suite de l'importance de notre "volume mort" nous ne pouvons mesurer que les quantités totales d'oxygène et de propane : celles correspondant au réacteur et à l'ajutage. Par contre pour les autres produits formés il n'y a pas de difficultés. On observe (fig.16) :

- a) - Une consommation totale de l'oxygène : en fin de réaction, il n'existe plus d'oxygène ni dans le réacteur, ni dans l'ajutage.
- b) - Que le propane consommé correspond à celui contenu initialement dans le réacteur, plus une partie de celui de l'ajutage.

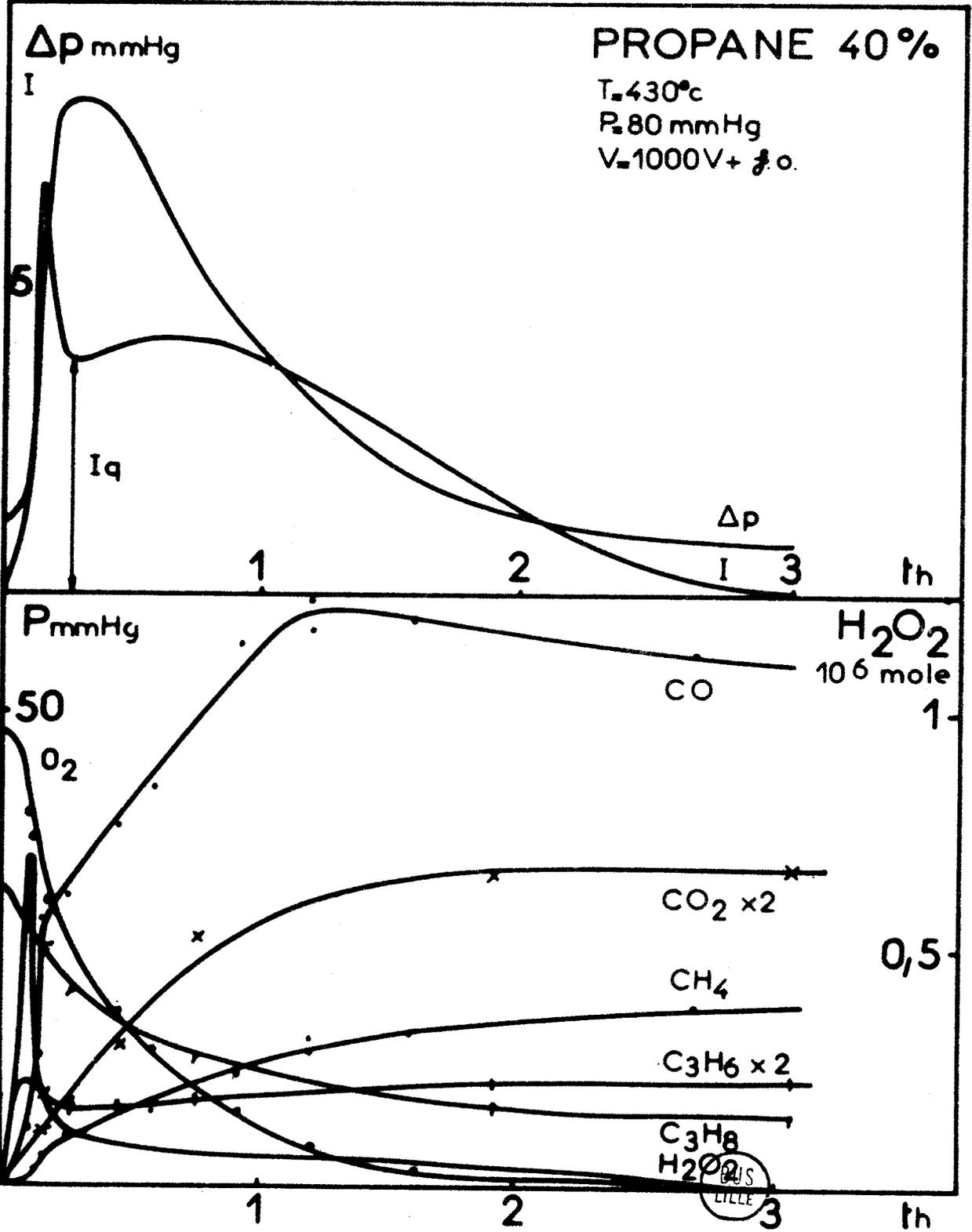


fig. 16

- c) - Une accumulation de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ .
- d) - Que le peroxyde d'hydrogène passe par un maximum, au maximum de vitesse de la réaction.

Par conséquent, l'oxydation continue en raison de la diffusion des produits initiaux de l'ajutage dans le réacteur. Il en résulte un appauvrissement dans l'ajutage, d'où une contraction de pression. D'autre part, la chimiluminescence est directement liée à l'oxygène : elle cesse quand celui-ci est consommé (réacteur et ajutage). La durée importante du second stade de la réaction s'explique par la vitesse relativement faible de diffusion des produits de l'ajutage. C'est cette vitesse qui contrôle la cinétique du deuxième stade de la réaction. En effet :

- a) - Pour un réacteur donné et dans des conditions expérimentales identiques, l'intensité du second maximum est indépendante du volume mort. Par contre, la durée de la chimiluminescence est directement liée à l'importance de celui-ci.
- b) - Pour deux réacteurs différents, 30 et 100  $\text{cm}^3$  environ, possédant des ajutages sensiblement identiques, l'importance du deuxième maximum d'intensité lumineuse est du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Ces résultats rendent compte d'un inconvénient important de la "méthode statique". Le réacteur, aussi gros soit-il, est toujours tributaire de l'ajutage. Il ne constitue pas un système fermé, mais un système dans lequel se produisent des échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur (ajutage).

- Examinons quelques conséquences -

La diffusion des produits initiaux, de l'ajutage vers le réacteur, peut entraîner dans certains cas une perturbation de la morphologie et tout

particulièrement des limites d'apparition et de fusion du pic d'arrêt. Nous verrons que le pic d'arrêt ne peut se produire que pour des pressions en oxygène faible. Considérons le milieu réactionnel constitué par le réacteur. Au cours du développement de la réaction, la concentration en oxygène diminue ; en fin de réaction, elle est particulièrement faible. La diffusion de l'ajutage augmente également au fur et à mesure de la disparition de l'oxygène du réacteur. Si la vitesse de diffusion de l'ajutage est supérieure à la vitesse de consommation de l'oxygène dans le réacteur, le pic d'arrêt ne se produit pas. Ceci peut être réalisé vers les basses pressions où les vitesses de réaction sont très faibles. On constate effectivement que les limites ne sont pas très nettes. En conséquence, toute limite de pic d'arrêt vers les basses pressions est sujette à caution et en particulier, tout calcul basé sur ces limites devient illusoire.

L'existence d'un deuxième maximum d'émission lumineuse se retrouve également dans le cas de l'oxydation de l'acétaldéhyde (24) (25) . Il est associé à une augmentation de pression alors que le premier maximum est lié à une contraction. Des résultats analytiques (26) montrent que la concentration en oxygène dans le réacteur est nulle au moment du pic d'arrêt et on peut se demander si la diffusion des produits initiaux de l'ajutage, en particulier de l'oxygène, n'est pas en relation avec l'existence de ce second maximum.

##### 5°) - Etude de la limite réactionnelle :

La limite réactionnelle sépare le domaine de réaction lente (RL) caractérisé par un facteur de ramification positif, du domaine où la réaction initiale (RI) se produit seule. Examinons de quelle manière se présentent les enregistrements de variation de pression et d'intensité lumineuse au voisinage de cette limite (fig.17). A 80 mm on retrouve les deux maxima de luminescence, la courbe de variation de pression en S, puis la contraction. Quand la pression diminue, la période d'induction augmente, le premier maximum de luminescence devient de moins en moins visible et l'augmentation de pression décroît.

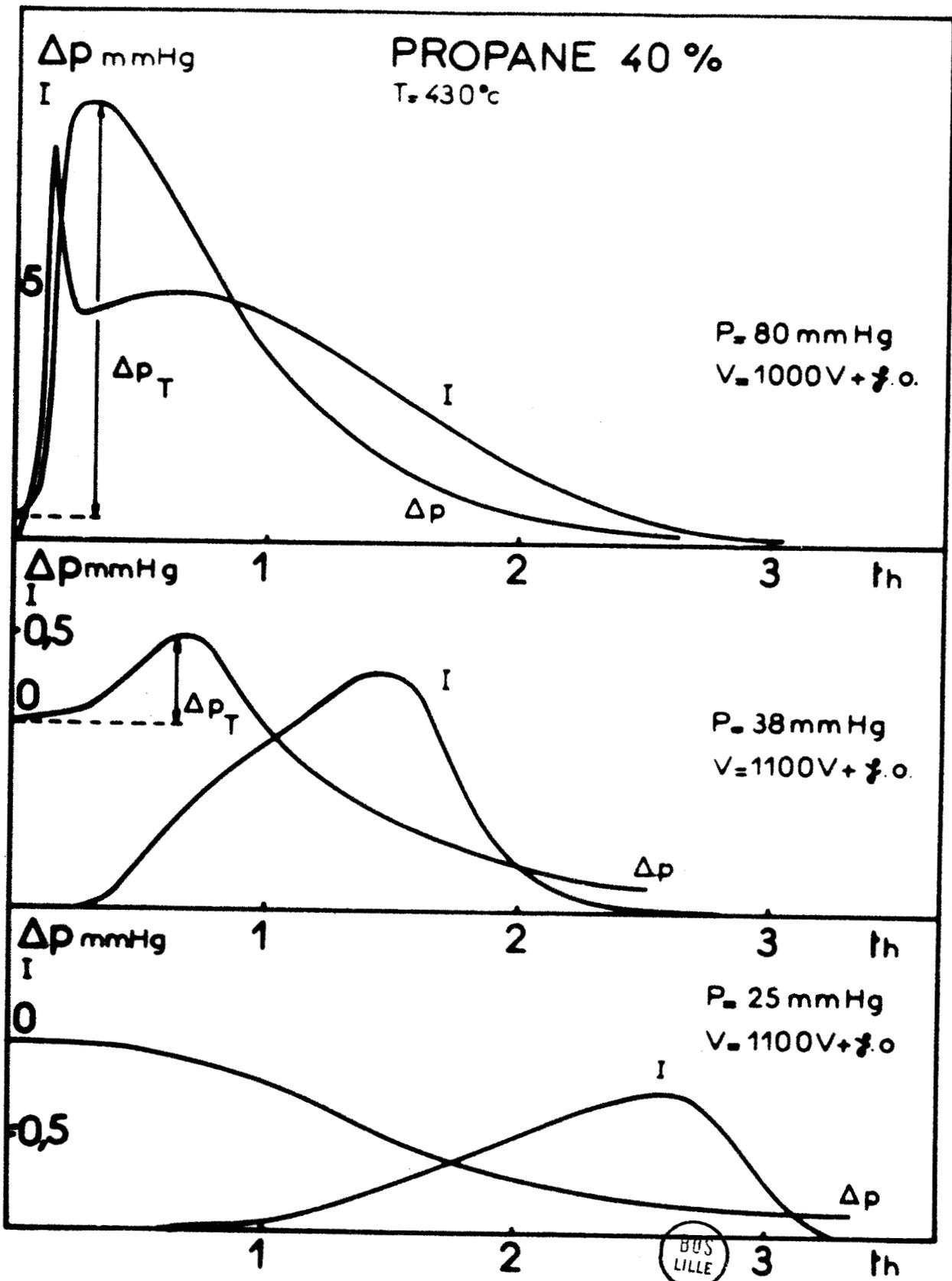


fig. 17

Entre 38 et 25 mm, on constate la disparition de la courbe en S et du premier maximum de luminescence. A 25 mm subsistent uniquement la contraction de pression et le second maximum d'émission lumineuse. A 38 mm, nous sommes dans le domaine de réaction en chaîne ramifiée avec facteur de ramification positif tandis qu'à 25 mm, il peut être considéré comme négatif. Cela signifie statistiquement que le nombre de chaînes primaires qui se rompent est plus grand que le nombre de chaînes secondaires qui se créent. L'équation de la limite réactionnelle est donc :  $\varphi = 0$ .

Remarquons que la limite réactionnelle ne peut plus être définie comme la limite de luminescence (18); c'est pour cette raison que nous avons choisi comme critère la disparition de la courbe en S. Quand la pression diminue (fig.18a), la vitesse maxima et le facteur de ramification diminuent également et tendent vers zéro. Un paramètre intéressant à considérer est la variation de pression totale  $\Delta p_T$ . La courbe  $\Delta p_T = f(P)$  a sa concavité tournée vers l'axe des abscisses, donc coupe forcément celui-ci pour une pression qui définit la limite réactionnelle. La période d'induction (fig.18b) augmente considérablement au voisinage de la limite réactionnelle mais obéit cependant à la loi  $\tau = k P^{-n}$ .

D'après cette équation, la courbe  $\tau = f(P)$  admet pour asymptote l'axe  $P = 0$ . En fait, il y a disparition de la réaction en chaîne ramifiée, avec facteur de ramification positif, pour une valeur critique de la pression donc pour une valeur finie de la période d'induction.

Des résultats analogues, mais légèrement différents selon les auteurs, ont été obtenus pour la réaction lente de basse température. Ainsi BLAT, GERBER et NEUMANN (27) proposent une loi du type  $\tau (P - P_0)^n = \text{Cst}^e$ . MALHERBE et WALSH (28) admettent une loi encore plus générale  $\tau(f(P) - A) = \text{Cst}$

Pour ces auteurs, la période d'induction de la réaction lente tend vers l'infini quand la pression tend vers une certaine valeur  $P$  égale à  $P_0$  ou qui est solution de l'équation  $f(P) = A$ .

D'après MALHERBE et WALSH, la limite réactionnelle de basse température (Low pressure limit) sépare le domaine pour lequel le facteur de

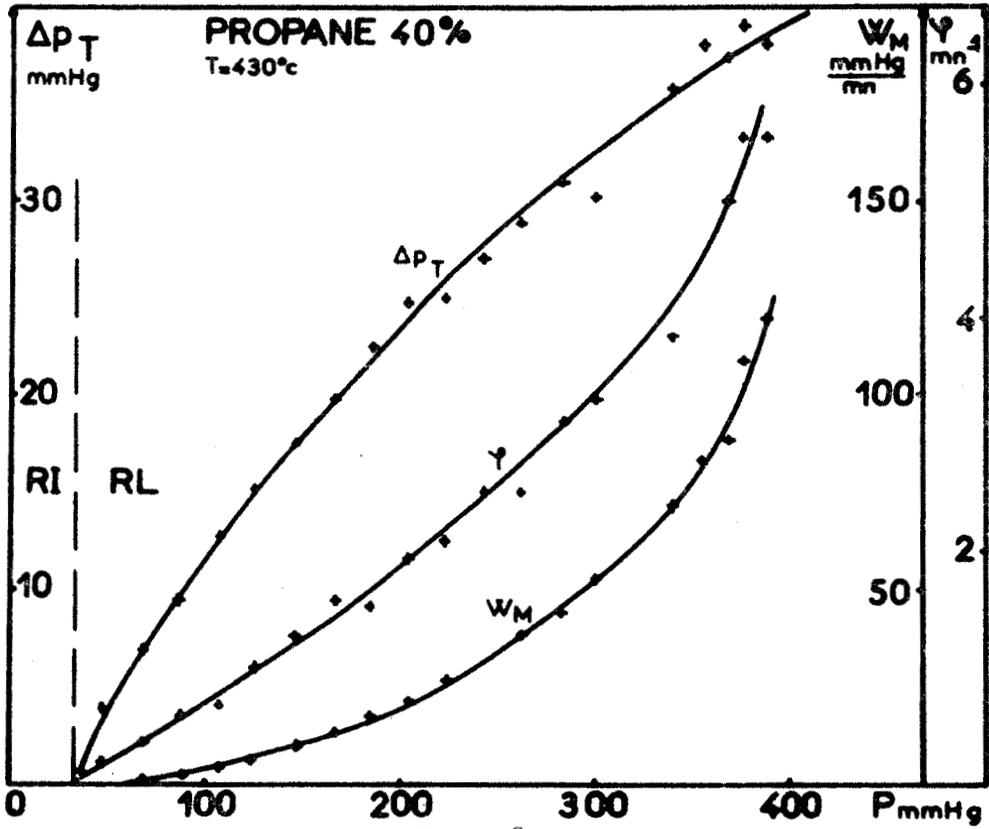


fig. 18 a

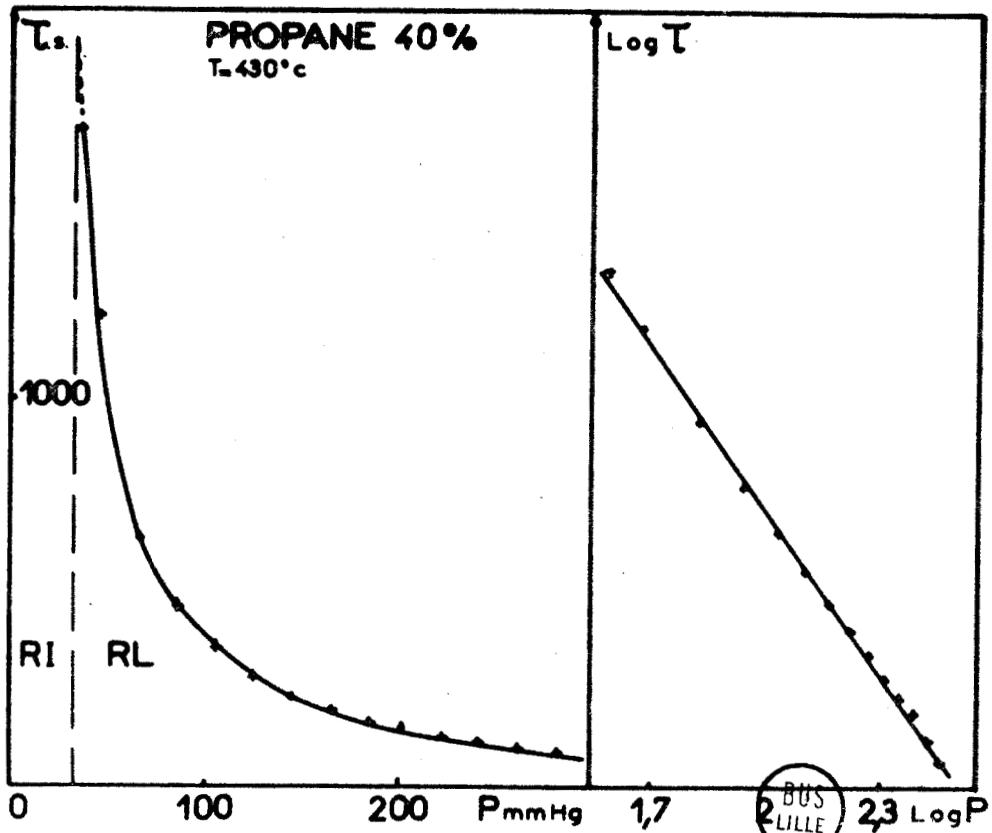


fig. 18 b

ramification est négatif, de celui où il devient positif. Par contre, SHU et BARDWELL (29) rejettent cette hypothèse et considèrent qu'en-dessous de cette limite, la ramification n'est pas effective car la vitesse d'initiation des centres actifs est nulle.

Les caractéristiques de la limite réactionnelle de la réaction lente de haute température sont donc assez voisines de celles de la réaction lente de basse température. La différence essentielle est la distinction entre la limite réactionnelle et la limite de luminescence dans le cas de la réaction lente de haute température.

### III. - NATURE DE L'EMISSION LUMINEUSE-

La chimiluminescence des réactions d'oxydation est connue depuis longtemps et de nombreux travaux ont été consacrés à la spectrographie des flammes normales, de deuxième stade ou froides. Généralement ces flammes sont stabilisées en système dynamique et leur étude spectrographique est alors particulièrement aisée. Rappelons que c'est EMELEUS en 1926 (30) qui a, pour la première fois, obtenu le spectre d'une flamme froide, identifié par PEARSE comme celui de fluorescence du formaldéhyde. Les flammes normales et de deuxième stade présentent d'autres bandes d'émission, en particulier, celles de VAIDYA (31) attribuées au radical  $\text{HCO}^\bullet$ . Par contre l'émission lumineuse de la réaction lente de haute comme de basse température a été très peu étudiée. Signalons les travaux de GAYDON et MOORE (32) qui ont spectrographié la luminescence près de la limite d'explosion d'un mélange Propane-Air, entre 600 et 700°C en système dynamique. Ils ont mis en évidence des bandes d'émission des radicaux  $\text{HCO}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{CH}^\bullet$  et de molécules excitées  $\text{CO}_2^*$  et  $\text{CH}_2\text{O}^*$ . En fait, leurs conditions paramétriques sont très mal définies et on peut se demander s'il s'agit effectivement d'un domaine de réaction lente.

En système statique, la spectroscopie est difficile à mettre en oeuvre et on se contente généralement d'utiliser des filtres (33) ou des monochromateurs (34). Ainsi LOREK (35) utilisant en monochromateur un spectro-

graphe construit par DELHAYE, a pu obtenir dans le domaine 4000 - 4800 Å un spectre comportant les bandes de fluorescence du formaldéhyde. Il s'agit de la réaction lente de haute température du propane.

Pour notre part nous avons utilisé deux filtres interférentiels (f.i) et un filtre à bande large (f.o) (voir méthode expérimentale). Examinons (fig.19) la déformation des enregistrements lumineux suivant ces différents filtres. Décrivons l'isotherme isochore 430°- 40 %.

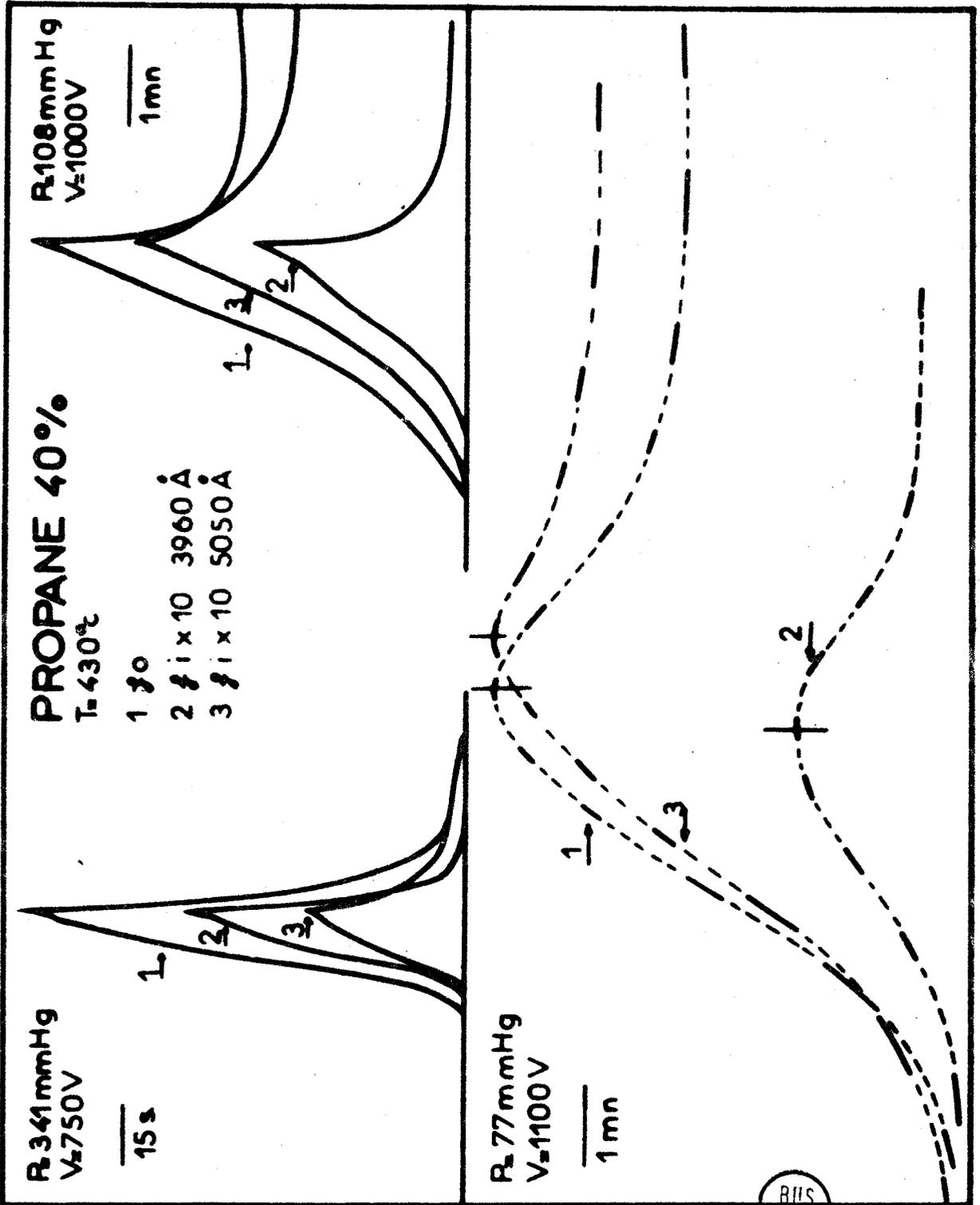
Dans le domaine de réaction lente avec pic d'arrêt et à pression assez élevée (P = 341 mm), là où l'on peut négliger la queue de luminescence par rapport à l'émission lumineuse de la réaction en chaîne ramifiée, on ne constate pas de déformation spectaculaire des enregistrements. Dans la première partie jusqu'au pic d'arrêt, le rapport entre les intensités lumineuses est conservé. L'émetteur du pic d'arrêt semble donc, en première approximation, être le même que celui de la réaction lente; il s'agit sans doute du formaldéhyde excité.

A plus basse pression (P = 108 mm), toujours dans le domaine de réaction lente avec pic d'arrêt mais près de sa limite, la queue de luminescence est beaucoup plus atténuée que la première partie de la courbe, alors qu'avec le filtre 5050 Å c'est le contraire.

On retrouve les mêmes résultats, dans le domaine de réaction lente seule, à 77 mm par exemple. La réaction est moins rapide et nous pouvons alors enregistrer l'émission, simultanément sur les trois filtres (voir méthode expérimentale). On observe par ailleurs, un déplacement des maxima.

Manifestement, l'émission lumineuse de la queue de luminescence est différente de celle de la réaction lente. Pour la réaction lente et le pic d'arrêt, la fluorescence du formaldéhyde semble assez vraisemblable (encore faudrait-il montrer qu'il n'existe pas d'autre émetteur). Par contre, la queue de luminescence pourrait être due à  $\text{CO}_2^*$  excité qui émet vers 5050 Å dans une zone où le formaldéhyde se manifeste très peu (fig.5).

Des dosages (fig.16) montrent que la quantité de  $\text{CO}_2$  formé augmente considérablement et que celle de CO passe approximativement par un maximum pendant la queue de luminescence. De plus, dans nos conditions expérimentales, l'oxyde de carbone s'oxyde. Nous avons enregistré, en effet, une luminescence



BIIS  
LILLE

fig. 19

sans période d'induction lors de l'oxydation d'un mélange oxyde de carbone oxygène (I-2) dans notre réacteur à 430°C et sous une pression de 16 mm. L'expérience montre, d'autre part, que pour une tension d'alimentation du phototube identique et un coefficient d'amplification de 10 pour les filtres interférentiels, la luminescence décroît dans le sens suivant: "filtre ordinaire", "filtre 3960 Å", "filtre 5050 Å". Lors de l'oxydation d'un mélange propane-oxygène-oxyde de carbone (de composition 4-6-1), sous la pression de 80 mm, on observe une luminescence dès l'introduction du mélange dans le réacteur. Cette luminescence n'existe pas pour un mélange propane-oxygène 40%. Elle est liée à la présence d'oxyde de carbone et l'ordre de décroissance est alors le suivant: "filtre 5050 Å", "filtre ordinaire", "filtre 3960 Å", c'est à dire une répartition identique à celle obtenue pour la queue de luminescence (fig. 19).

La luminescence de la réaction d'oxydation du propane à haute température apparaît donc plus complexe qu'on l'estimait précédemment. Nous avons prouvé l'existence d'au moins deux émetteurs différents qui pourraient être le formaldéhyde et l'anhydride carbonique. Cependant une étude spectrographique plus poussée serait nécessaire pour résoudre complètement ce problème.

## Chapitre III

LE DOMAINE D'INTERACTION DES MECANISMES  
DE BASSE ET HAUTE TEMPERATURE

Entre 300 - 350 et 400°C (fig.9 et 10) se situe la zone du coefficient négatif de température : la vitesse de la réaction diminue quand la température s'élève, passe par un minimum et augmente de nouveau. Ce coefficient négatif de température a été signalé par de nombreux auteurs pour tous les corps présentant une inflammation de basse température ou flamme froide. LUCQUIN (2) a montré, dans le cas du pentane, que dans la zone du coefficient négatif de température, il y avait succession dans le temps des mécanismes de basse et haute température. Il a été amené à prolonger la limite réactionnelle de basse température dans le domaine de réaction lente de haute température, définissant ainsi une zone de superposition partielle des mécanismes d'oxydation de basse et haute température.

Dans le cas du propane, le problème est plus compliqué. Observons tout d'abord, ce qui se passe quand on se déplace (fig.10) du domaine de flammes froides (zone 6) vers le domaine de réaction lente de haute température (zone 2), en décrivant l'isobare 450 mm. Sur les enregistrements d'intensité lumineuse (fig.20a), nous observons une flamme froide à 372,5°. Cette flamme froide diminue d'intensité quand la température s'élève. A 383°, elle est suivie par la réaction lente et le pic d'arrêt de haute température. A 388°, la flamme froide n'existe plus. Il subsiste uniquement la réaction lente et le pic d'arrêt de haute température. Cette réaction lente prend de l'importance et se transforme en explosion à 425° (enregistrement non représenté). Il y a donc discontinuité entre la flamme froide et la réaction lente de haute température. Sur la figure 21a, nous avons représenté en fonction de la

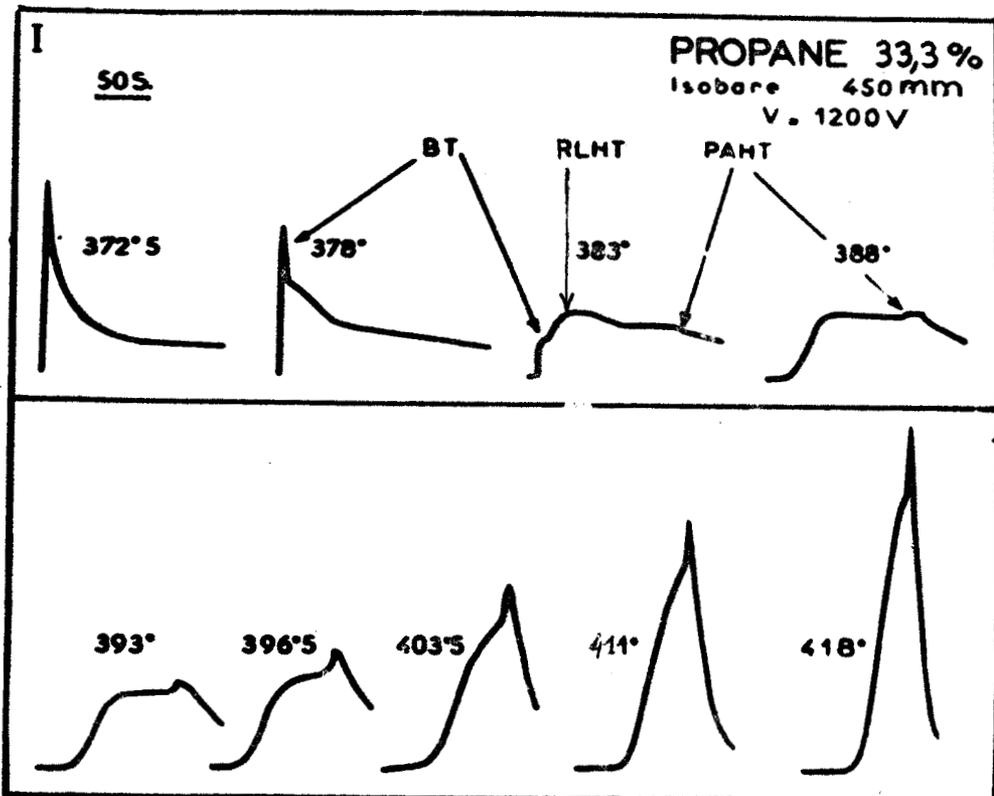


fig. 20 a

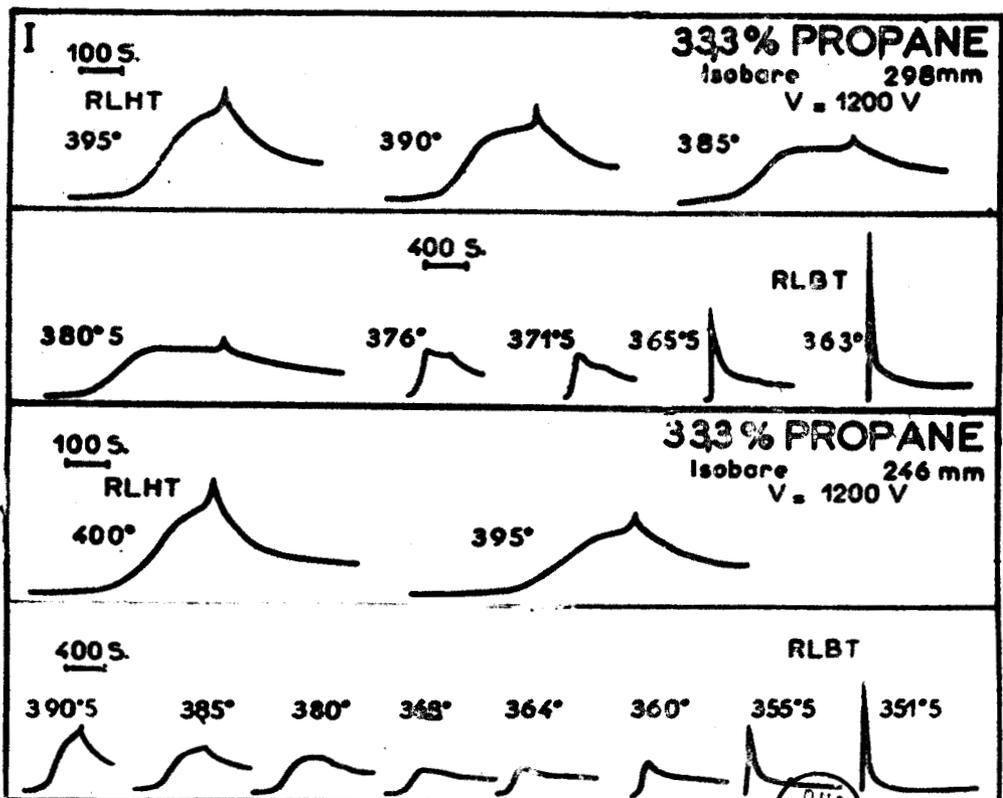


fig. 20 b

DUS  
LILLE

température l'intensité lumineuse  $I_M$ , la période d'induction  $\tau$  et la vitesse  $W_M$  des phénomènes de basse et haute température. Notons que la période d'induction de la réaction lente passe par un maximum vers  $410^\circ$ , alors que la vitesse de la réaction croît.

Par contre, le passage du domaine 5 de réaction lente de basse température, au domaine 2 de réaction lente de haute température, se fait avec une continuité apparente. Sur la figure 20b sont reproduits à titre d'exemple, les enregistrements lumineux des isobares 246 et 298 mm. Si on représente la variation de la période d'induction en fonction de la température (fig.21b), on trouve une forme en S ; la période d'induction diminue puis augmente et passe par un maximum. Un résultat semblable a été obtenu précédemment par NEWITT et THORNES (36).

Nous avons indiqué par des croix sur le diagramme 33,3 % (fig.10) les maxima des périodes d'induction observés sur les diverses isobares étudiées. L'ensemble de ces points se place sur une courbe en pointillé qui, extrapolée, rejoint et prolonge la limite réactionnelle a-b de basse température. Cette courbe, matérialise la perturbation apportée par le mécanisme de basse température au mécanisme de haute température. A droite de cette courbe, le mécanisme de haute température se trouve à l'état pur. A gauche, il est perturbé, et fait place peu à peu à la réaction lente de basse température ou brutalement à la flamme froide.

Il nous a semblé intéressant de présenter sur une même série d'enregistrements (fig.22) les pics d'arrêt de basse et de haute température. Les expériences relatives à ces figures correspondent à l'isobare 246 mm du mélange 50 % (fig.9) quand on passe des domaines 5, 4 et 1, au domaine 2. On observe d'abord l'existence puis la disparition du pic d'arrêt de basse température entre  $326$  et  $334,5^\circ$ , ensuite une zone sans pic d'arrêt  $334,5^\circ$ ,  $381^\circ$  et finalement l'apparition du pic d'arrêt de haute température entre  $381$  et  $404^\circ$ . Dans cette région la limite du pic d'arrêt de haute température n'est pas très nette, nous l'avons tracée en pointillé (fig.9). Ceci se comprend aisément car nous sommes dans le domaine d'interaction des mécanismes de basse et haute

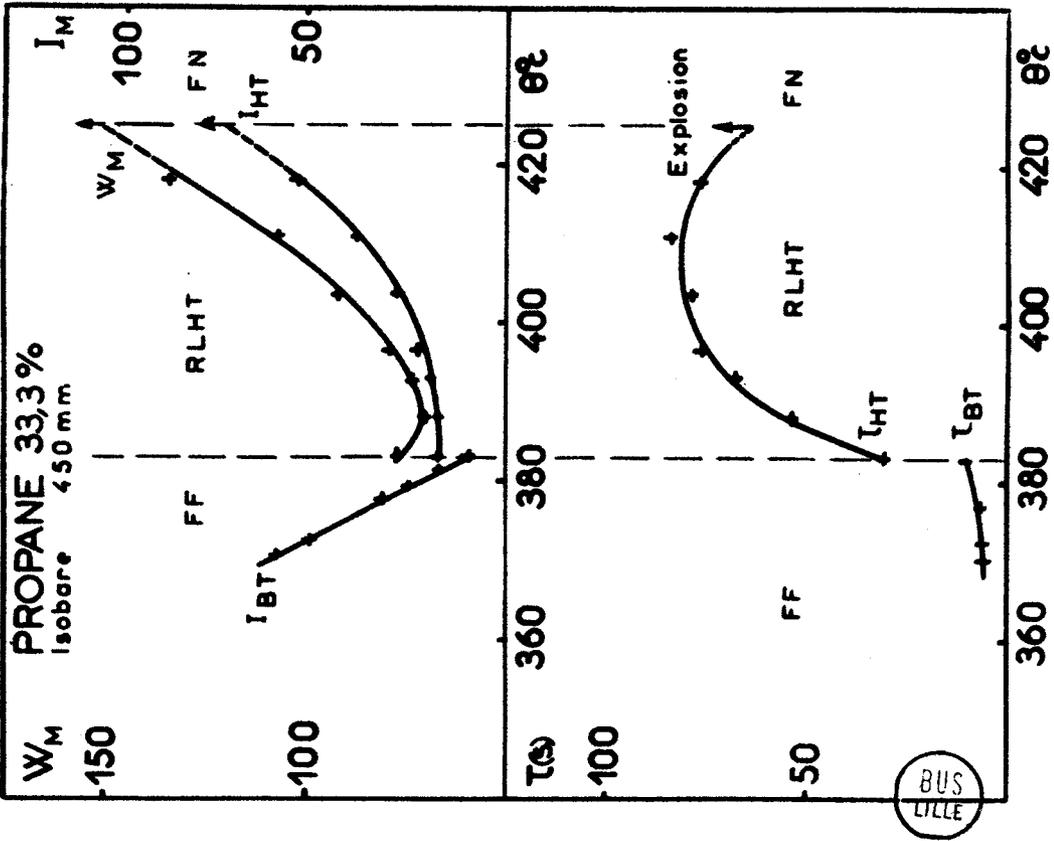


fig. 21 a

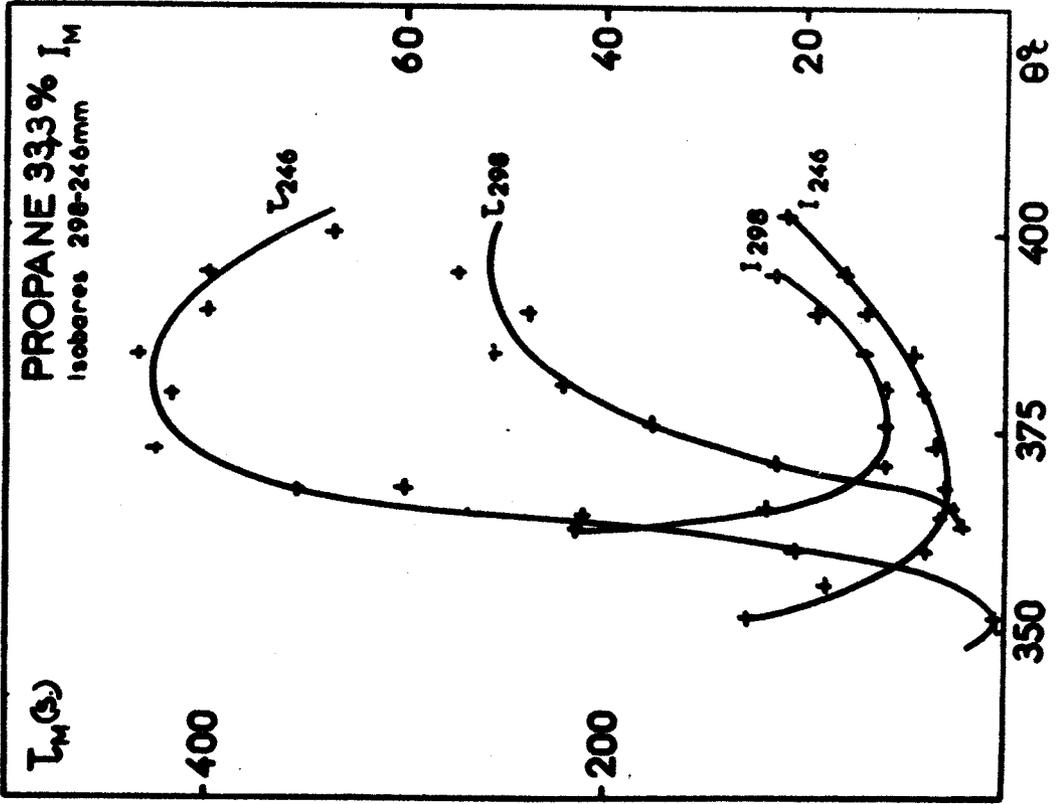
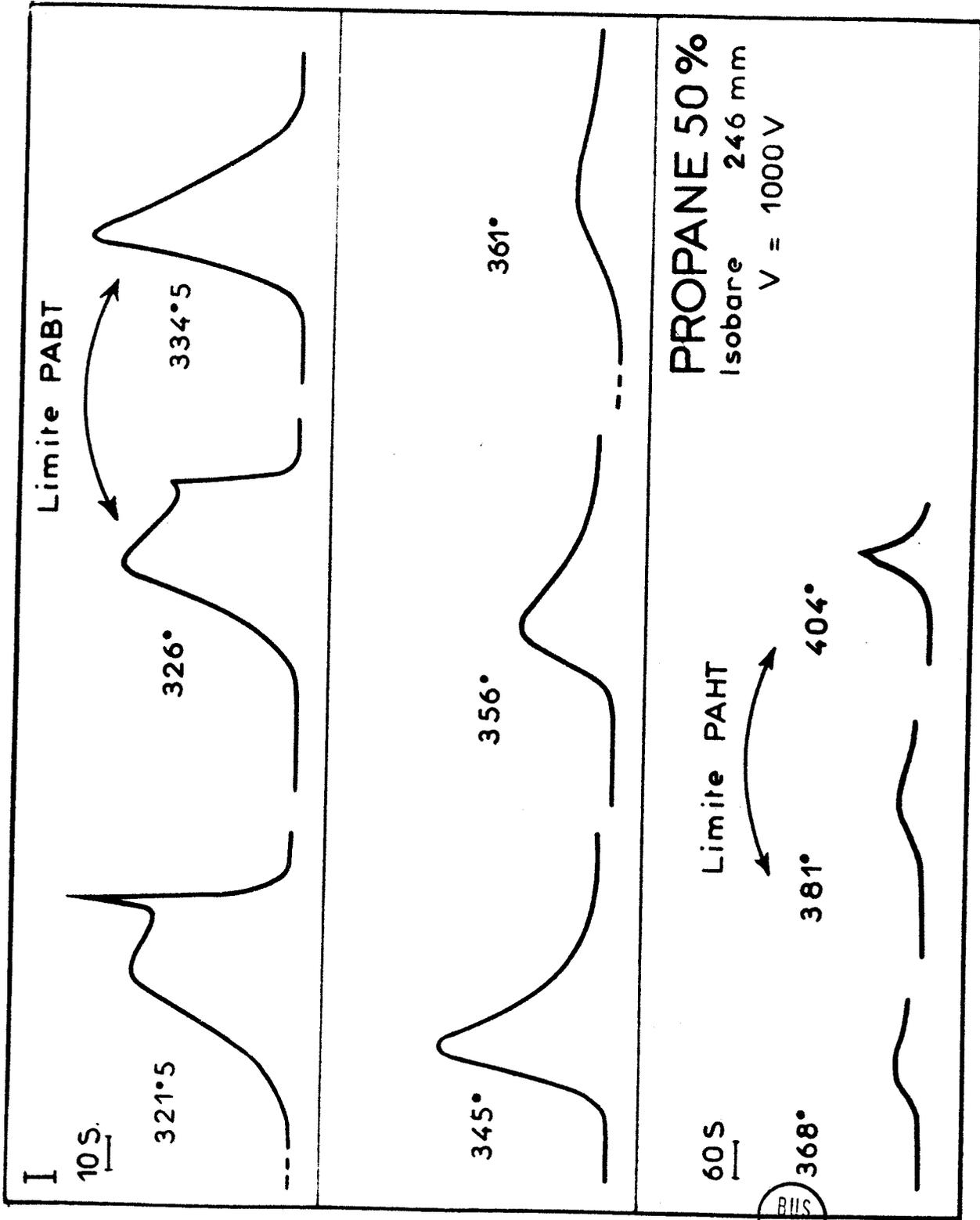


fig. 21 b



Temps

fig. 22

température. Remarquons (fig. 9 et 10) que le domaine du pic d'arrêt de basse température semble beaucoup plus sensible que celui de haute température à la variation de la concentration entre 50 et 33 %.

-oOo-

## Chapitre IV

MECANISME DE LA REACTION LENTE DE  
HAUTE TEMPERATURE

## I. - GENERALITES. -

Avant de proposer un mécanisme chimique, examinons de quelle manière on peut calculer ses caractéristiques.

1°) - Dans les premiers stades de la réaction :

La consommation des réactifs est négligeable et c'est le facteur de ramification qui définit le mieux la réaction. Il peut se calculer par deux méthodes :

a) La théorie des réactions en chaînes ramifiées et dégénérées conduit à l'expression suivante du facteur de ramification (cf. équation 9).

$$\varphi = \frac{1}{\theta} (V J_1 - 1)$$

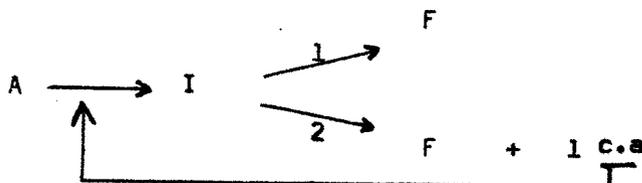
Il suffit donc de connaître les expressions de la longueur de chaîne  $V$ , de la probabilité de ramification  $J_1$ , de la durée de vie  $\theta$  du composé intermédiaire I, en fonction des constantes de vitesse des réactions élémentaires.

Cette expression peut s'exprimer sous une forme plus élaborée. En effet le composé intermédiaire se décompose en donnant plus généralement  $n$  centres actifs. La formule 9 devient :

$$\varphi = \frac{1}{\theta} (n V J_1 - 1) \quad (19)$$

Cette méthode, très utilisée par l'école anglaise, en particulier par KNOX (37) provient donc de la théorie des réactions en chaînes ramifiées et dégénérées et se trouve justifiée.

Schématisons la réaction. Soit A une molécule de réactant et I une molécule de composé intermédiaire I.



Par rupture de chaîne, le composé intermédiaire donne un produit final F. Par propagation de la chaîne il engendre un produit final F et un centre actif (c.a) qui prend part à la chaîne primaire. Appelons  $k_1$  et  $k_2$  les constantes de vitesses correspondantes.

$\gamma_1$  représente la probabilité pour que  $I \rightarrow F$  suivant le chemin 2.

$$\gamma_1 = \frac{k_2 (I)}{k_1 (I) + k_2 (I)} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

$\theta$  est la durée de vie du composé intermédiaire I qui disparaît par les réactions 1 et 2.

$$\theta = 1 / \left[ \frac{1}{\theta_1} + \frac{1}{\theta_2} \right] = \frac{1}{k_1 + k_2}$$

Le facteur de ramification est donc :

$$\varphi = (V - 1) k_2 - k_1 \quad (20)$$

b) Par la méthode de l'état quasi-stationnaire, si on néglige la réaction d'initiation, le facteur de ramification  $\varphi$  est le coefficient de I dans l'expression :

$$\frac{d(I)}{dt} = \varphi (I) \quad (21)$$

Ces deux méthodes ne sont pas complètement indépendantes. Justifions l'équation 21 à partir du schéma réactionnel précédent et de la théorie des réactions en chaînes ramifiées et dégénérées.

La vitesse d'accumulation du composé intermédiaire I est :

$$\frac{d(I)}{dt} = -k_2(I) - k_1(I) + Vn_0 + V k_2(I)$$

Etant donné que chaque chaîne primaire conduit à la formation instantanée des molécules I, le nombre de ces molécules formées par unité de temps est :

$$V[n_0 + k_2(I)]$$

$k_2(I)$  représente le nombre de chaînes primaires engendrées par la ramification et  $n_0$  celui formé thermiquement par unité de temps. L'équation précédente s'écrit en tenant compte de 20 :

$$\frac{d(I)}{dt} = \varphi (I) + Vn_0 \quad (22)$$

Et en négligeant la réaction d'initiation on retrouve l'équation 21.

## 2°) - Au cours de la réaction et au maximum de vitesse :

Au fur et à mesure du développement de la réaction le système réactionnel se complique. Des composés que l'on peut considérer comme négligeables au début de la réaction prennent une part d'autant plus importante à l'oxydation que la consommation des réactifs initiaux est plus grande.

Certains auteurs (37) (38) estiment que le maximum de vitesse de la réaction peut être dû à l'attaque de l'agent de la ramification par des

radicaux et que la consommation des réactifs peut être négligée. Dans ces conditions ils appliquent, au maximum de vitesse, l'état quasi-stationnaire aux radicaux en conservant les concentrations initiales pour les réactants.

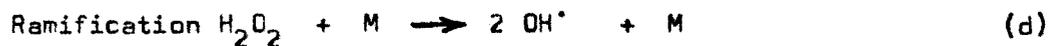
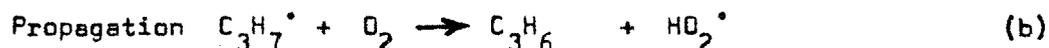
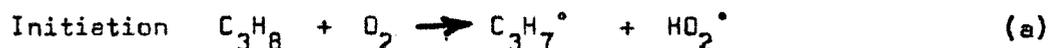
D'autres auteurs (9) (10) considèrent la consommation des réactifs comme principale. Nous pensons qu'effectivement cette consommation est importante. Par suite le postulat de l'état quasi-stationnaire se justifie pour les radicaux, à condition de prendre pour concentration des réactifs les valeurs instantanées. Il peut également s'appliquer au maximum de vitesse, avec les mêmes restrictions, à tous les composés qui présentent un maximum d'accumulation à ce stade.

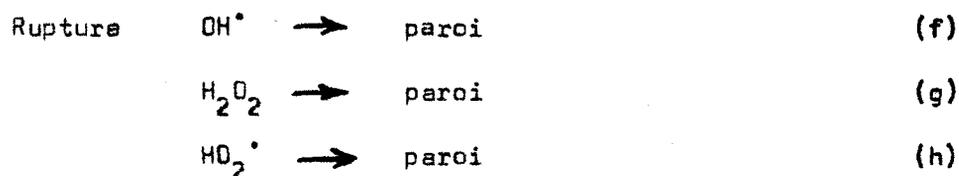
## II. - LE MECANISME . -

Le nombre de produits formés dans les réactions d'oxydation est très important. Il n'est évidemment pas question de rendre compte de la formation de tous ces produits, surtout si l'on veut effectuer des calculs. Le mécanisme doit donc être aussi simplifié que possible.

Très peu de mécanismes ont été postulés pour la réaction lente de haute température. CULLIS et coll. (39) ont récemment proposé un mécanisme pour l'oxydation de l'heptane entre 440 et 650°C. Appliqué au propane il justifie, comme nous allons le voir, un certain nombre de faits expérimentaux.

Il est bien connu que les produits de craquage prennent une importance d'autant plus grande que la température est plus élevée. Le schéma est basé sur ce principe. Par contre, il n'explique pas la formation des produits oxygénés. Nous examinerons au chapitre V, quelles réactions supplémentaires il faut envisager pour le pic d'arrêt.

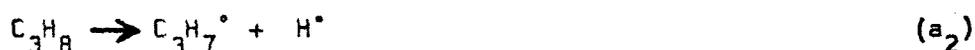




Etudions successivement les diverses étapes :

1°) - Réaction d'initiation :

A haute température les réactions de craquage sont-elles négligeables par rapport à la réaction d'initiation (a) ? Dans la pyrolyse du propane pur, les réactions d'initiation sont les suivantes :



La première de ces réactions est certainement beaucoup plus facile car l'énergie de la liaison C-C est plus faible que l'énergie de la liaison C-H. On peut estimer l'énergie d'activation  $E_{(a_1)} = 82$  Kcal/mole et  $E_{(a_2)} = 95$  Kcal/mole à 89 Kcal/mole suivant qu'il s'agit de l'arrachement d'un H sur un carbone primaire ou secondaire.

L'énergie d'activation de la réaction (a) est  $E_a = 42$  à 48 Kcal/mole si l'on prend la valeur de FONER et HUDSON (40),  $D(\text{H}-\text{O}_2) = 47 + 2$  Kcal/mole pour énergie de la liaison H-O<sub>2</sub>.

Comparons alors les vitesses des réactions (a) et (a<sub>1</sub>) :

$$W_{(a)} = A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (\text{RH}) (\text{C}_2)$$

$$W_{(a_1)} = A_{a_1} \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) (\text{RH})$$

Pour les réactions bimoléculaires  $A_a$  peut être assimilé à la fréquence de collisions entre les molécules, au facteur stérique près que nous

prendrons égal à 1 : c'est-à-dire  $A_a = 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Pour les réactions unimoléculaires,  $A_{a_1}$  est la fréquence de vibration moléculaire d'où  $A_{a_1} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  si on exprime les concentrations en molécules réelles par  $\text{cm}^3$ . Par suite :

$$\frac{W_{a_1}}{W_a} = 10^{23} \exp - \left( \frac{E_{a_1} - E_a}{RT} \right) \frac{1}{(O_2)}$$

$E_{a_1} - E_a = 40 \text{ Kcal/mole}$  dans le cas le plus favorable.

Le rapport des vitesses de réactions est pour deux températures choisies, pour un mélange à 50 % en propane et sous une pression totale de 760 mm Hg :

	T 400°C	T 600°C
$\frac{W_{a_1}}{W_a}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$

Manifestement la réaction d'initiation est la réaction (a). Ce résultat n'est pas inattendu car on sait que des traces d'oxygène induisent des réactions de craquage qui ont lieu à beaucoup plus basse température que lors de la pyrolyse pure. Dans le domaine de température 400 - 500°C on peut négliger, de même, toute initiation à la paroi.

## 2°) Réactions de propagation :

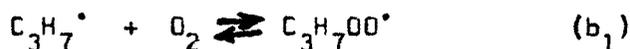
Le radical propyleune fois formé peut, soit se craquer, soit réagir avec l'oxygène.

Par craquage nous obtenons :



Expérimentalement, on constate que la quantité de propylène formé est toujours beaucoup plus importante que celle d'éthylène ce qui serait en accord avec les différences d'énergie d'activation de ces deux réactions. En fait, le propylène peut se former également et surtout par réaction du radical propyle avec l'oxygène selon l'équation (b). L'enthalpie de cette réaction est environ  $\Delta H_b = - 12 \text{ Kcal/mole}$ . On en déduit que son énergie d'activation  $E_b$  doit être faible. Cependant les estimations varient très fortement d'un auteur à l'autre. D'après les résultats de SATTERFIELD et REID (41)  $E_b$  serait de l'ordre de 19 Kcal/mole. Par contre FALCONER et KNOX (38) l'estime voisine de zéro. Finalement BENSON (42) a montré que l'interprétation de SATTERFIELD et REID était erronée et propose une valeur de 3Kcal/mole, de l'ordre de grandeur de celle de FALCONER et KNOX.

La formation de propylène selon l'équation (b) est donc toujours en compétition avec la formation du radical peroxy  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OO}^\bullet$  qui conduit aux produits oxygénés :



La compétition des réactions (b) et (b<sub>1</sub>) a été prouvée par SATTERFIELD et WILSON (43). Ces auteurs ont montré que le rapport, produits oxygénés formés sur propylène, était indépendant de la concentration de l'oxygène et ne dépendait que de la température.

La réaction (b<sub>1</sub>) et le plus généralement les réactions  $\text{R} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{RO}_2^\bullet$  ont été étudiées par BENSON (42). En se basant sur des calculs thermodynamiques, il a pu déterminer la variation de la constante d'équilibre avec la température pour différents radicaux R<sup>•</sup>. Il a montré qu'il était intéressant

de définir une nouvelle notion la "Ceiling temperature" ou température critique pour laquelle on a, à une pression donnée d'oxygène ( $R^\circ$ ) = ( $RO_2^\circ$ ). Dans le tableau ci-dessous sont indiqués pour différentes concentrations en oxygène les "Ceiling temperature" de divers radicaux hydrocarbonés.

$R^\circ$	"Ceiling temperature" °C			
	$P_{O_2} = 760$ mmHg	$P_{O_2} = 76$ mmHg	$P_{O_2} = 7,6$ mmHg	$P_{O_2} = 0,76$ mmHg
$^\circ H$	2 000	1 650	1 350	1 150
$^\circ CH_3$	560	470	380	300
$^\circ C_2H_5$	590	490	400	340
$i^\circ C_3H_7$	600	500	410	350

Nous pouvons classer ces radicaux en deux groupes :

- 1) Le radical perhydroxyle  $HO_2^\circ$  qui a une "Ceiling temperature" importante,
- 2) les radicaux peroxy  $RO_2^\circ$  saturés qui ont une "Ceiling temperature" voisine, variant de 300-350° à 560-600°C, quand la pression partielle d'oxygène passe de 0,76 mmHg à 760 mmHg.

L'importance du radical  $HO_2^\circ$  sera donc grande à haute température, quant à celle des radicaux peroxy saturés, elle devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la température s'élève. Cependant un certain nombre de résultats (cf. Chap.V) nous conduisent à penser que leur rôle n'est pas tout à fait négligeable à 400-500°C. D'autre part BURT, SKUSE et THOMAS (44) ont montré que l'explosion d'un certain nombre d'hydrocarbures dans le domaine de température 430-540°C était associée à une absorption critique à 2600 Å. Cette absorption serait due aux radicaux peroxy, mais malheureusement il est impossible de savoir s'il s'agit de radicaux  $RO_2^\circ$  ou  $HO_2^\circ$ .

L'abstraction d'un hydrogène du propane par le radical  $\text{HO}_2^\bullet$  conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , selon l'équation (c).  $\Delta H_c = 9$  Kcal/mole ce qui donne une énergie d'activation de l'ordre de 16 à 19 Kcal/mole. Par suite de la ramification il y a formation à partir d'un radical  $\text{HO}_2^\bullet$  de deux radicaux  $^\bullet\text{OH}$  et la nouvelle réaction de propagation de la chaîne (e) est beaucoup plus efficace. Il s'agit en effet d'une réaction exothermique  $\Delta H_e = -32$  Kcal/mole dont l'énergie d'activation d'après Mc.DONALD et SHALLA (45) serait  $E_{(e)} = 3$  à 5 Kcal/mole. La difficulté de la réaction (c) a conduit KNOX (46) à postuler la formation du peroxyde d'hydrogène par une recombinaison biradicalaire  $2 \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ . En fait cette réaction ne peut être compétitive avec la réaction (c) que si la concentration en radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  est importante. Or par suite de la diffusion et de la rupture de ces radicaux à la paroi leur concentration ne doit pas être élevée.

### 3°) La ramification :

Quel est le composé responsable de la ramification dégénérée ? A basse température peroxydes organiques ou aldéhydes supérieurs sont souvent considérés comme agents de ramification. A 430°C, il nous a été impossible de mettre en évidence la formation d'hydroperoxyde (voir méthode expérimentale chap.III), contrairement à ce qui se passe à plus basse température, par exemple à 300°C (lobe  $L_1$ ).

Les aldéhydes supérieurs pourraient jouer le rôle d'agent de ramification vers 350° (Lobe  $L_2$ ). A haute température, le formaldéhyde a été souvent proposé. Dans le cas du méthane, VANPEE (14) a montré le rôle particulier du formaldéhyde dans l'apparition des flammes froides. Mais l'inexistence de flamme froide liée à un mécanisme  $L_3$  (cf. résultats chap.I) dans l'oxydation du propane entre 400 et 500°C nous amènent à penser que le formaldéhyde ne jouerait qu'un rôle secondaire.

Par contre, le peroxyde d'hydrogène est susceptible de se décomposer en phase homogène dès 400-440°C pour donner selon l'équation (d) des radicaux hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ . De l'étude de la décomposition de l'eau oxygénée (47) (48), il ressort que :

- 1°) - La température de transition entre la décomposition hétérogène et la décomposition homogène se situe vers 400 - 440°C.
- 2°) - La réaction hétérogène est d'ordre 1 par rapport à  $H_2O_2$  et son énergie d'activation est voisine de 10 Kcal/mole.
- 3°) - La réaction homogène est du deuxième ordre et possède une énergie d'activation d'environ 45 à 50 Kcal/mole.

SHTERN (49) a montré que l'addition de 7,7 mmHg de formaldéhyde à un mélange Propane-Oxygène (1-1) sous une pression de 262 mmHg réduisait la vitesse maxima de réaction dans tout le domaine de température 340-480°C. L'adjonction de peroxyde d'hydrogène durant l'oxydation d'hydrocarbures n'a été réalisée à notre connaissance que dans le cas du méthane. KARMILOVA, ENIKOLO-PYAN, NALBANDYAN (50) ont établi que l'adjonction de faible quantité d'eau oxygénée réduit la période d'induction dans l'oxydation du méthane entre 423° et 513°C, mais a peu d'influence sur la vitesse maxima de la réaction.

#### 4°) Réactions de rupture :

Les radicaux  $OH^*$  et  $HO_2^*$  ainsi que le peroxyde d'hydrogène peuvent diffuser à la paroi et donner les réactions de rupture de chaînes (f) (g) (h). La vitesse d'un de ces processus s'écrit  $W = k (X')$  où  $k$  est la constante de vitesse de la réaction et  $(X')$  la concentration de l'espèce considérée près de la surface. On montre . (51), que la vitesse  $W$  se met sous la forme  $W = k^* (X)$  avec  $\frac{I^*}{k^*} = \frac{I}{k} + \frac{I}{\beta}$  où  $(X)$  est la concentration de l'espèce considérée dans la phase gazeuse,  $\beta$  la constante de vitesse de diffusion.

Deux cas limites sont à envisager :

$I^*/k \gg \beta$  . La vitesse de réaction est alors déterminée par la vitesse de diffusion.  $k^* = \beta = A D$

$A$  est une constante qui dépend de la forme et du diamètre du réacteur.

$D$  est le coefficient de diffusion qui est fonction de la pression, de la température et de la concentration du mélange réactionnel (52). On admet en première approximation que  $D$  est proportionnel à  $T^{3/2} P^{-1}$ .

Dans le cas où la vitesse de la réaction de rupture est effectivement contrôlée par la diffusion la constante de vitesse sera donc :

$$k^* = \text{cst. } T^{3/2} P^{-1}$$

2°/  $k \ll \beta$  . La vitesse de la réaction de rupture est faible par rapport à la vitesse de diffusion alors  $k^* = k = B \xi v$  .

$v$  est la vitesse moyenne de l'espèce qui diffuse, elle est proportionnelle à  $T^{1/2}$  .

$\xi$  est l'efficacité de la paroi pour détruire le composé; elle varie avec la température selon:

$$\xi = \xi_0 \exp. \left[ - \frac{E}{RT} \right]$$

Dans ce cas la constante de vitesse de la réaction se met sous la forme:

$$k^* = \text{cst}^e T^{1/2} \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right]$$

Nous écrirons donc dans le cas le plus général :

$$k^* = A \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right]$$

c'est-à-dire sous une forme identique à celle des réactions simples où l'on néglige généralement la variation du facteur préexponentiel en fonction de la température. Ici le facteur préexponentiel sera non seulement fonction de la température, mais de la concentration et pourra éventuellement varier comme  $P^{-1}$  .

### III. - CONSEQUENCES . -

#### 1°) Calcul du facteur de ramification :

Le schéma réactionnel étant justifié, nous pouvons calculer le facteur de ramification  $\phi$ , par les deux méthodes précédemment exposées.

#### a) D'après la théorie des réactions en chaînes : (équation 19).

$$\phi = \frac{1}{\theta} ( n \int_1^{\infty} v - 1 )$$

$n = 2$  puisque la réaction (d) produit deux radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Ces radicaux ne prennent pas part directement à la chaîne primaire. Ils donnent des radicaux propyle par la réaction (c) et se détruisent à la paroi selon (f). Par conséquent, il faut multiplier  $n$  par un coefficient  $\alpha$  qui tient compte de cette rupture.

$$\alpha = \frac{k_e (\text{C}_3\text{H}_8)}{k_e (\text{C}_3\text{H}_8) + k_f}$$

La probabilité de ramification est :

$$\gamma_1 = \frac{k_d(M)}{k_d(M) + k_g}$$

La longueur de la chaîne primaire est :

$$r = \frac{k_c (\text{C}_3\text{H}_8)}{k_h}$$

La durée de vie du peroxyde d'hydrogène est  $\theta$  tel que :

$$\frac{1}{\theta} = k_d(M) + k_g$$

d'où :

$$\varphi = \frac{2 k_c k_d k_e (M) (\text{C}_3\text{H}_8)^2}{[k_e (\text{C}_3\text{H}_8) + k_f] k_h} - k_d(M) - k_g$$

b) En appliquant l'état quasi-stationnaire :

On néglige la réaction d'initiation (a) et on applique l'état quasi stationnaire aux radicaux.

$$\frac{d(C_3H_7^\circ)}{dt} = - k_b(C_3H_7^\circ) (O_2) + k_c(C_3H_8) (HO_2^\circ) + k_e(C_3H_8) (OH^\circ) = 0 \quad (23)$$

$$\frac{d(HO_2^\circ)}{dt} = + k_b(C_3H_7^\circ) (O_2) - k_c(C_3H_8) (HO_2^\circ) - k_h (HO_2^\circ) = 0 \quad (24)$$

$$\frac{d(OH^\circ)}{dt} = + 2 k_d(H_2O_2) (M) - k_e(C_3H_8) (OH^\circ) - k_f (OH^\circ) = 0 \quad (25)$$

On calcule :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = + k_c(C_3H_8) (HO_2^\circ) - k_d(H_2O_2) (M) - k_g(H_2O_2) \quad (26)$$

L'équation (25) donne :

$$(^{\circ}OH) = \frac{2 k_d(H_2O_2) (M)}{k_e(C_3H_8) + k_f}$$

Les équations (23) et (24) donnent :

$$(HO_2^\circ) = \frac{k_e(C_3H_8) (OH^\circ)}{k_h}$$

En combinant ces deux expressions et en les reportant dans l'équation (26) on obtient :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = \left[ \frac{2 k_c k_d k_e (M) (C_3H_8)^2}{k_h [k_e(C_3H_8) + k_f]} - k_d (M) - k_g \right] (H_2O_2)$$

d'où :

$$\varphi = \frac{2 k_c k_d k_e (M) (C_3H_8)^2}{k_h [k_e (C_3H_8) + k_f]} - k_d (M) - k_g \quad (27)$$

Cette expression est identique à celle obtenue précédemment. Examinons dans quelle mesure elle peut se simplifier.

On peut supposer que la vitesse de la réaction de propagation (e) est nettement supérieure à celle de rupture (f) donc que  $k_e (C_3H_8) \gg k_f$ . De même  $k_d (M)$  peut être négligé par rapport aux autres termes. Le facteur de ramification prend alors la forme simplifiée suivante :

$$\varphi = \frac{2 k_c k_d (M) (C_3H_8)}{k_h} - k_g$$

### 2°) Equation de la limite réactionnelle :

La limite réactionnelle a été définie par l'équation  $\varphi = 0$ . Elle correspond expérimentalement à la disparition de la courbe en S (cf. chapitre II). Les approximations précédentes étant encore valables juste à la limite, l'équation de la limite réactionnelle est donc :

$$(M) (C_3H_8) = \frac{k_g k_h}{2 k_c k_d}$$

Si on admet que l'efficacité de l'oxygène et du propane est la même vis-à-vis de la décomposition de l'eau oxygénée, la concentration (M) est la somme des concentrations de l'oxygène et de l'hydrocarbure.

$$(M) = (O_2) + (C_3H_8)$$

En introduisant la pression totale P et la concentration C en propane

l'équation (29) devient :

$$\left(\frac{P}{RT}\right)^2 C = \frac{k_g k_h}{2 k_c k_d} \quad (30)$$

a) Sur une isotherme ( $T = 430^\circ\text{C}$  par exemple) cette expression prend la forme simplifiée :

$$P^2 C = \text{Cst}^e \quad (31)$$

dans le cas où les constantes de vitesse des réactions de rupture (g) et (h) sont indépendantes de la pression, c'est-à-dire si elles ne sont pas effectivement contrôlées par la diffusion des centres actifs à la surface du réacteur.

Expérimentalement, on constate en représentant  $\log P$  en fonction de  $\log C$  (fig.23a), dans le domaine de concentration 10 à 70 % en propane, une loi linéaire avec une pente de -0,54 voisine de celle déduite de l'expression (31). La destruction hétérogène du peroxyde d'hydrogène et du radical  $\text{HO}_2^\circ$  n'est donc pas déterminée par la diffusion de ces composés à la paroi.

b) Sur une isochore ( $C = 33,3\%$  par exemple) si on néglige la variation des facteurs preexponentiels avec la température devant celle des facteurs exponentiels, ainsi que la variation des constantes de vitesse des réactions de rupture (g) et (h) avec la pression (ce que nous venons de justifier) l'expression (30) se met sous la forme simplifiée.

$$\left(\frac{P}{T}\right)^2 = K \exp - \frac{E_g + E_h - E_c - E_d}{RT} \quad (32)$$

En passant aux logarithmes :

$$\log_{10} \left(\frac{P}{T}\right) = - \frac{1}{4,6} \frac{E_g + E_h - E_c - E_d}{R} \frac{1}{T} + \text{cst}^e$$

Quand la température varie de 400 à 550°C on constate (fig.23a) que cette loi est vérifiée. Ceci permet de calculer la différence d'énergie

d'activation des diverses équations :

$$\Delta E = (E_c + E_d) - (E_g - E_h) = 48 \text{ Kcal/mole}$$

Nous avons estimé précédemment :

$$E_c = 16 \text{ à } 19 \text{ Kcal/mole}$$

$$E_d = 45 \text{ à } 50 \text{ Kcal/mole}$$

$$E_g = 10 \text{ Kcal/mole}$$

ce qui donne une énergie d'activation de 8 Kcal/mole environ pour la réaction (h)  $E_h \approx 8 \text{ Kcal/mole}$ .

En conclusion, dans nos conditions expérimentales, la réaction de destruction du radical  $\text{HO}_2^*$  à la paroi n'est pas contrôlée par la diffusion de ce centre actif à la paroi.

### 3°) Evolution du facteur de ramification en fonction des paramètres-Pression et concentration :

Si on conserve les mêmes hypothèses que précédemment pour la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène, l'équation (28) s'écrit en fonction des pressions partielles de propane  $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$  et d'oxygène  $p_{\text{O}_2}$ .

$$\phi = \frac{2 k_c k_d}{k_h (RT)^2} \left[ p_{\text{O}_2} + p_{\text{C}_3\text{H}_8} \right] p_{\text{C}_3\text{H}_8} - k_g$$

d'où les différentes possibilités de variation du facteur de ramification suivant une isotherme.

- a) - Si la pression partielle  $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$  reste constante, le facteur de ramification varie linéairement en fonction de la pression partielle d'oxygène. C'est effectivement ce qu'on observe sur la figure 23b.
- b) - Par contre si on fait varier la pression partielle d'hydrocarbure en maintenant constante la pression partielle d'oxygène on doit

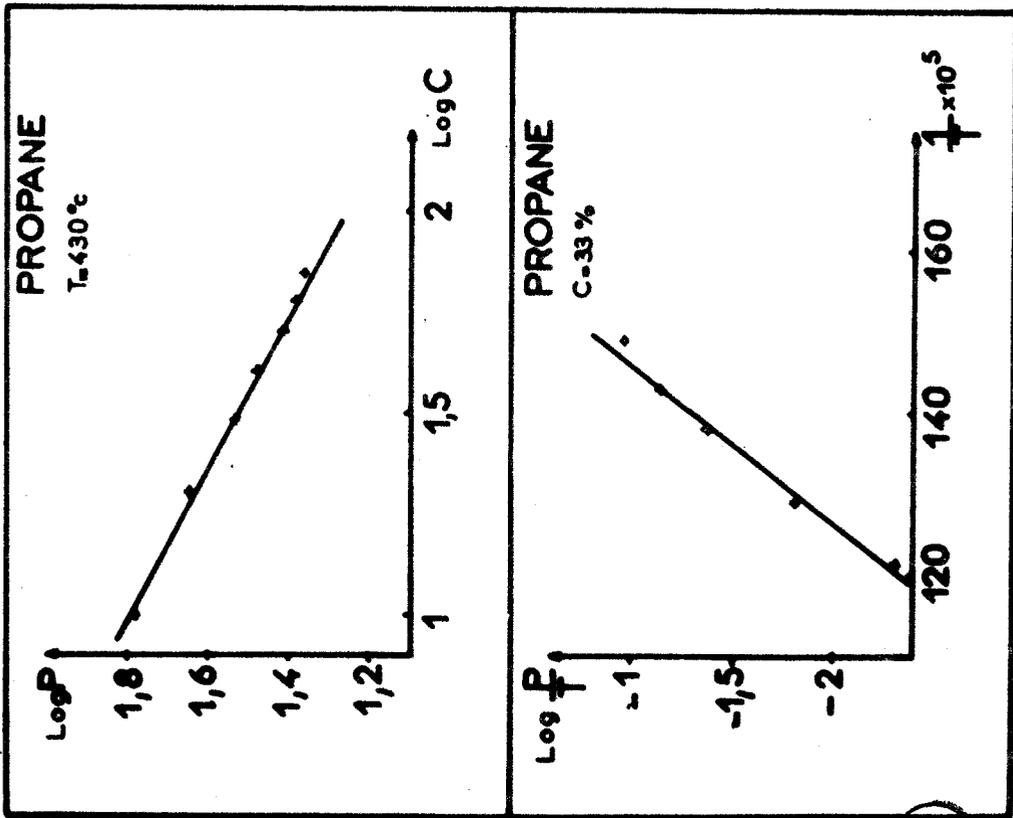


fig. 23 a

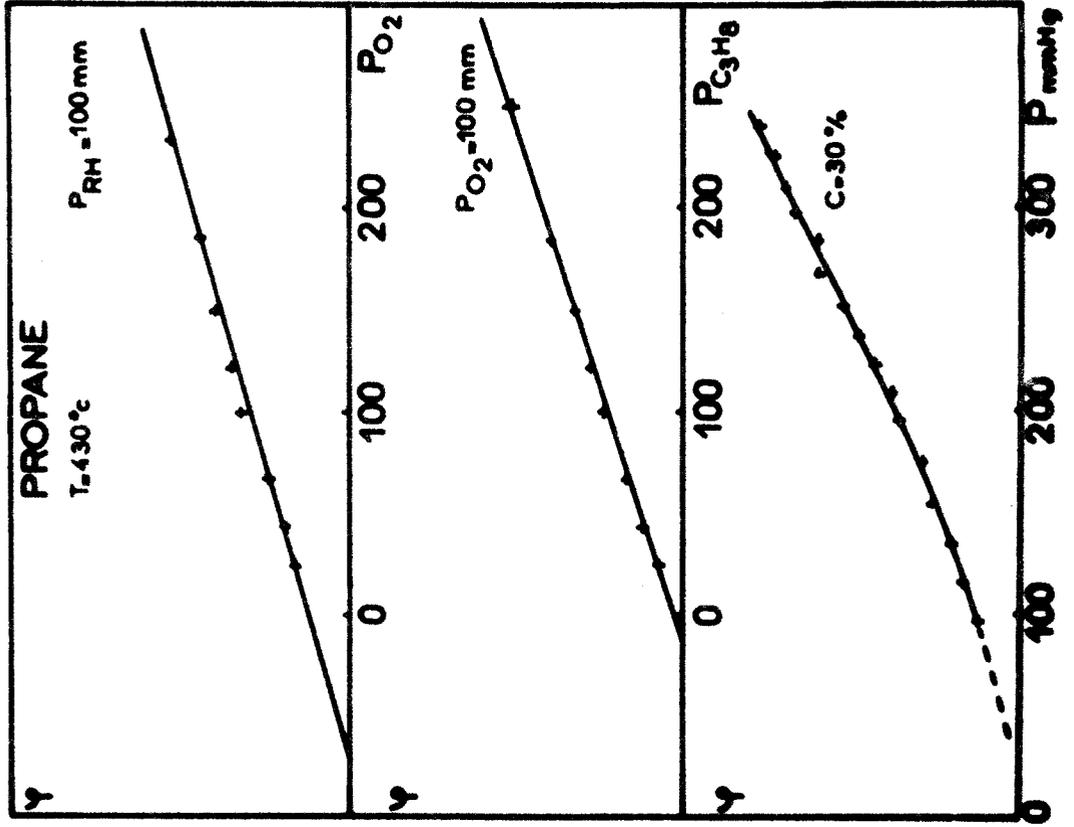


fig. 23 b



obtenir une loi parabolique. En fait, expérimentalement, on obtient plutôt une droite (fig.23b).

- c) - Si on travaille à une concentration donnée  $c$ , le facteur de ramification évolue en fonction de la pression totale  $P$  suivant la loi :

$$\phi = \frac{2 k_c k_d c}{k_h (RT)^2} P^2 - k_g$$

On obtient expérimentalement (fig. 23b) une variation de  $\phi$  qui n'est pas linéaire, sans toutefois varier comme le carré de la pression totale mais qui se rapproche de 1,4 - 1,5, c'est-à-dire de l'ordre global de la réaction (cf. chapitre II).

Le mécanisme de la réaction lente de haute température, basé sur la ramification par le peroxyde d'hydrogène, nous a permis de préciser un certain nombre de faits. En particulier nous avons pu relier la limite réactionnelle au calcul du facteur de ramification et déterminer l'énergie d'activation de la réaction h ( $E_h = 8$  Kcal/mole). Nous allons examiner dans le chapitre suivant quels compléments il faut introduire pour rendre compte du pic d'arrêt.

## Chapitre V

## L E P I C D' A R R E T D E H A U T E T E M P E R A T U R E

Nous avons étudié au chapitre I la morphologie du pic d'arrêt de haute température du propane et au cours de l'exposé des différents chapitres un certain nombre de ses particularités. Nous nous proposons d'envisager maintenant les différents aspects du pic d'arrêt de haute température des hydrocarbures saturés, d'étudier un mécanisme et de vérifier les conséquences que l'on peut en tirer.

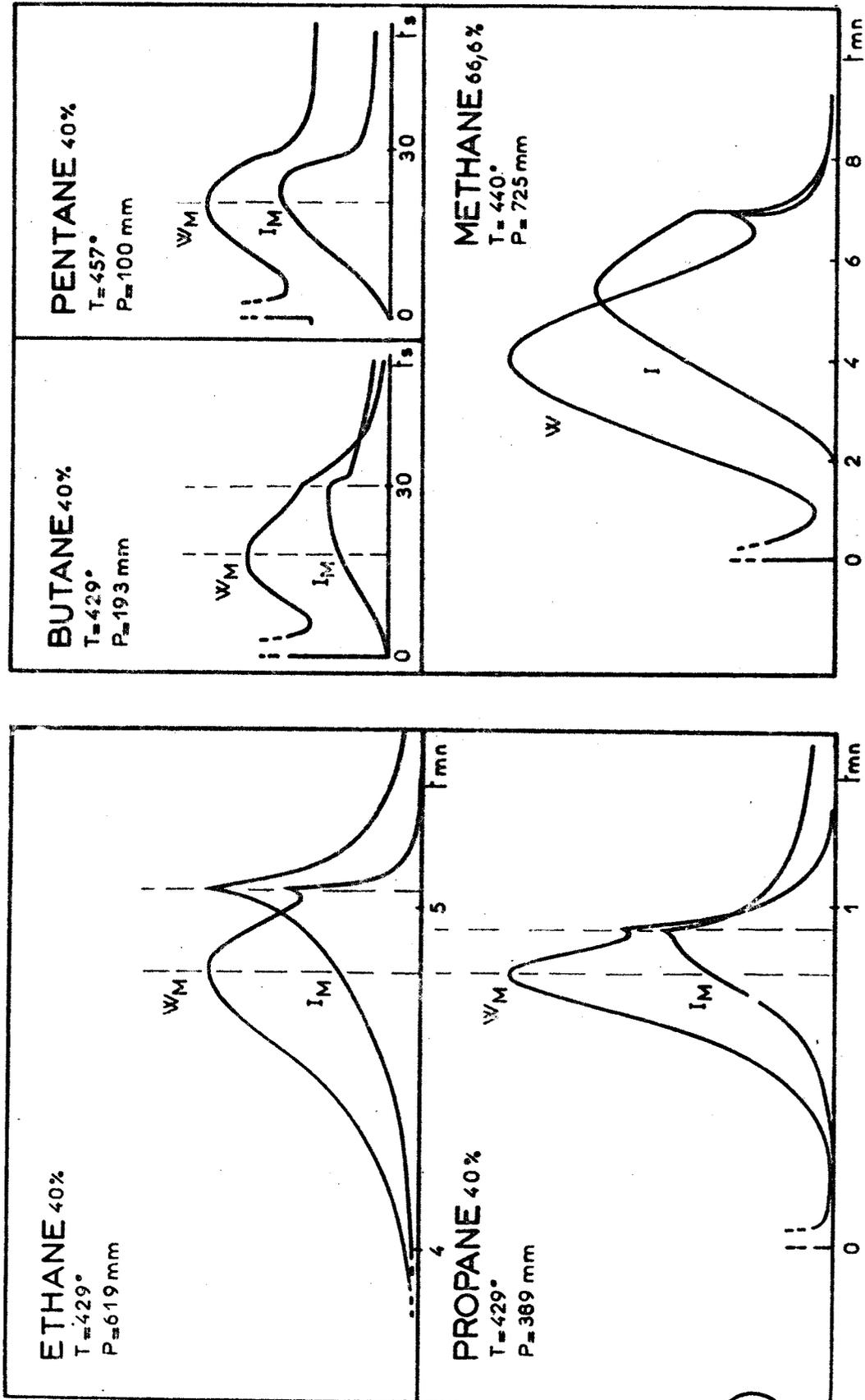
## I. - DIFFERENTS ASPECTS DU PIC D'ARRÊT DE HAUTE TEMPERATURE . -

(suivant la nature de l'hydrocarbure)

Il est délicat de comparer l'oxydation de divers hydrocarbures. Si nous nous plaçons dans les mêmes conditions de pression, température et concentration, on peut se trouver suivant la nature de l'hydrocarbure dans des zones paramétriques où la réaction évolue de manière différente. C'est la connaissance de la morphologie de la réaction qui permet la comparaison d'un même phénomène quand on passe d'un hydrocarbure à un autre.

Sur la figure 24 sont représentés des enregistrements type, de vitesse de réaction (W) et d'intensité lumineuse (I), dans le cas de l'éthane, du propane, du butane et du pentane. Ces enregistrements sont obtenus dans des zones paramétriques analogues à la zone 2 de l'oxydation du propane (fig.9) sensiblement à la même température, et assez près de la limite d'explosion. L'éthane et le propane se comportent d'une manière assez semblable. Le pic d'arrêt se traduit dans les deux cas au même instant par un pic sur les enregistrements de vitesse de réaction et d'intensité lumineuse. Par contre le pic lumineux est toujours plus intense pour l'éthane que pour le propane.

Quand on passe au butane, on n'observe plus d'augmentation de vitesse de réaction, ni de pic lumineux. Pour le pentane, on remarque uniquement une discontinuité sur les enregistrements.



BUS  
LILLE

fig. 24

Nous n'avons pas pu atteindre le mécanisme d'oxydation du méthane dans notre réacteur. Au laboratoire, EGRET (15) en travaillant dans un réacteur en silice de  $330 \text{ cm}^3$  a établi la morphologie de l'oxydation du méthane entre  $380$  et  $700^\circ \text{C}$ . Il a mis en évidence une zone d'existence du pic d'arrêt. Les enregistrements de vitesse et d'intensité lumineuse ont l'allure de ceux représentés sur la figure 24. On constate l'existence d'un pic sur les enregistrements de vitesse de réaction alors qu'il y a simplement une chute brutale de l'intensité lumineuse. D'autre part le domaine d'existence du pic d'arrêt du méthane est caractérisé par :

- a) - Un coefficient négatif de température très important pour le pic d'arrêt, associé à celui de la réaction lente.
- b) - L'absence de limite de fusion.
- c) - Une limite d'apparition à une concentration élevée, supérieure à 50% en méthane.

Le pic d'arrêt du méthane se rattache donc d'une part, au pic d'arrêt de haute température par la zone de température à laquelle il se produit  $380-480^\circ \text{C}$  et d'autre part, au pic d'arrêt de basse température par l'existence d'un coefficient négatif de température. Nous avons récapitulé dans le tableau ci-dessous, les particularités du pic d'arrêt quand on passe du méthane au pentane.

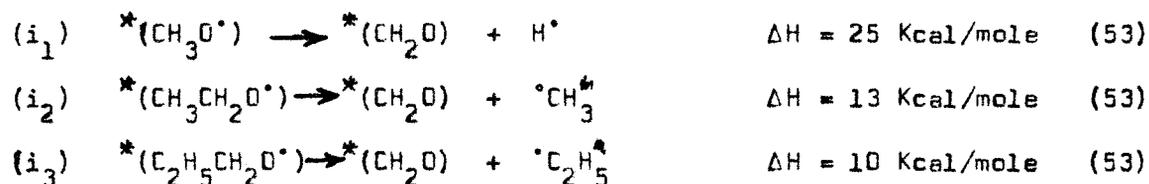
RH	Observations	Intensité lumineuse I	Vitesse de réaction W
$\text{CH}_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>. coefficient négatif température</li> <li>. Limite app. à C élevée</li> <li>. absence de fusion</li> </ul>	pas d'émission	pic
$\text{C}_2\text{H}_6$ $\text{C}_3\text{H}_8$		pic	pic
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ $\text{C}_5\text{H}_{12}$	domaine de haute température perturbée	discontinuité	discontinuité

Comment expliquer de telles différences dans le comportement des premiers termes des hydrocarbures, alors qu'à basse température il n'existe pas une telle diversité ?

Dans le cas du butane et du pentane, corps très réactifs, le domaine de basse température est très important. A 430° on se trouve dans une zone où la réaction lente de haute température est perturbée par le mécanisme de basse température, le pic d'arrêt se produit alors difficilement. Si on se place à une température plus élevée, nous avons vu (chapitre II), dans le cas type du propane, que le pic d'arrêt disparaît peu à peu quand on augmente la température. Il en est de même pour le butane et le pentane. Le pic d'arrêt de haute température se trouve donc masqué à partir du butane par suite de la trop grande réactivité des hydrocarbures supérieurs.

Quand on compare l'intensité lumineuse du pic d'arrêt par rapport à celle de la réaction lente, on constate qu'elle est toujours plus importante dans le cas de l'éthane que dans celui du propane (fig.24). Nous avons montré (chapitre II) que l'émetteur responsable de l'émission lumineuse de la réaction lente et du pic d'arrêt semblait être le même et qu'il y avait de grandes chances qu'il s'agisse du formaldéhyde excité. D'après le mécanisme du pic d'arrêt, mécanisme que nous expliciterons un peu plus loin, le formaldéhyde s'obtient à partir des carbones primaires. La probabilité pour obtenir du formaldéhyde excité augmente donc rapidement quand le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure considéré diminue, ce qui explique que le pic d'arrêt de l'éthane soit plus important que celui du propane.

Dans le cas du méthane on devrait s'attendre à une émission lumineuse importante, or elle n'existe pas. Considérons alors les réactions suivantes des radicaux alcoxy susceptibles de donner du formaldéhyde excité.



Elles sont endothermiques et leur énergie d'activation est représentée par  $E = E_0 + \Delta H$  où  $E_0$  est la valeur de la barrière de potentiel. Pour cette série de réactions, on peut relier la barrière de potentiel à l'enthalpie de la réaction par la relation d'EVANS et POLANYI,  $E_0 = A + \alpha\Delta H$ . La variation de l'énergie d'activation suit donc la variation de l'enthalpie. Dans le cas du méthane, c'est-à-dire pour la réaction (i<sub>1</sub>), l'énergie d'activation doit donc être importante. La réaction ne se produit certainement pas, ou si elle a lieu, elle est suffisamment endothermique pour que le formaldéhyde ne soit pas obtenu dans un état excité. GRAY et WILLIAMS<sup>(53)</sup> donnent pour l'énergie d'activation de la réaction (i<sub>1</sub>) une valeur comprise entre 25 et 40 Kcal/mole.

## II. - LE MECANISME DU PIC D'ARRET . -

Un certain nombre d'arguments ont conduit à postuler pour le pic d'arrêt de basse température (18) le mécanisme suivant : en fin de réaction, quand la concentration en oxygène est faible, il y aurait une recombinaison partiellement hétérogène des radicaux  $R^\bullet$  et  $RO_2^\bullet$  suivant la réaction :

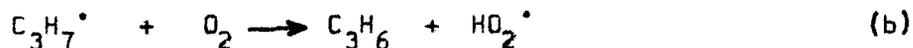


Le peroxyde double, assez instable, se décomposerait ensuite pour donner naissance à deux radicaux alcoxy.

Etant donné les grandes analogies qui existent entre les pics d'arrêt de basse et haute température, nous pouvons envisager un mécanisme assez semblable dans les deux cas, ce que nous nous proposons de justifier.

### 1°) - Existence du radical $RO_2^\bullet$ :

Nous avons vu (chp. IV) que l'existence du radical  $RO_2^\bullet$  était fonction, dans le cas du propane par exemple, de la compétition des réactions suivantes :

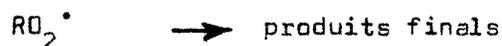
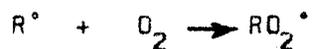


## 2°) - Formation et décomposition du peroxyde :

L'étude de l'équilibre ( $b_1$ ) et plus généralement  $R^\cdot + O_2 \rightleftharpoons RO_2^\cdot$  nous a montré qu'à une température donnée, il existe une pression d'oxygène  $P_{O_2}$  faible, telle que  $(RO_2^\cdot) = (R^\cdot)$ . C'est à ce moment que la probabilité de formation de peroxyde double par la réaction  $R^\cdot + RO_2^\cdot \rightarrow ROOR$  est la plus grande. Cette pression d'oxygène est d'autant plus importante que la température est plus élevée. Ceci peut expliquer que le pic d'arrêt de haute température a lieu toujours beaucoup plus près du maximum de vitesse de la réaction lente que le pic d'arrêt de basse température.

Pour une pression d'oxygène donnée, la stabilité du radical  $RO_2^\cdot$  diminue quand la température s'élève. La concentration des radicaux  $RO_2^\cdot$  décroît alors et le pic d'arrêt disparaît peu à peu au-delà de 450 - 500°C. Nous n'excluons pas la participation des radicaux  $HO_2^\cdot$  au mécanisme. Mais le pic d'arrêt de haute température ne peut pas mettre en jeu uniquement des radicaux  $HO_2^\cdot$ . En effet, la concentration de ces radicaux est très importante vers 450 - 500°C, ce qui n'est pas compatible avec la disparition du pic d'arrêt pour ces températures.

Le pic d'arrêt de haute température apparaît donc comme un traceur de radicaux peroxyde. Dans cette optique nous pouvons expliquer, quand on décrit, par exemple, l'isobare 246 mm pour le mélange propane-oxygène 1-1 (fig.22), la disparition du pic d'arrêt de basse, puis l'apparition de celui de haute température après le coefficient négatif. Selon le mécanisme classique, l'étape essentielle de la réaction de basse température est la formation de peroxydes moléculaires qui dégènèrent la réaction. Le schéma réactionnel simplifié s'écrit :



La compétition entre les deux dernières réactions, c'est-à-dire entre une réaction bimoléculaire qui a une énergie d'activation d'une dizaine

de Kcal/mole environ, et une réaction monomoléculaire dont l'énergie d'activation est beaucoup plus grande, explique la diminution de la vitesse de réaction quand la température s'élève. La concentration en radicaux alcoyle décroît alors, et par suite, celle des radicaux peroxyde. Le pic d'arrêt disparaît alors. Quand la température est suffisamment élevée, une nouvelle réaction de ramification dégénérée intervient, par exemple la réaction (d), la vitesse de la réaction augmente de nouveau et la concentration en radicaux peroxyde évolue de la même façon. Nous obtenons alors des conditions favorables à l'apparition du pic d'arrêt de haute température.

La réaction de formation du peroxyde double est très exothermique ( $\Delta H = - 70$  Kcal/mole), le peroxyde peut donc être obtenu dans un état énergétique élevé. Un certain nombre de molécules vont se désactiver par choc en perdant leur excès d'énergie, mais la majorité se décompose en donnant deux radicaux alcoxy, l'énergie nécessaire pour rompre la liaison O-O n'étant, en effet, que de 40 Kcal/mole environ :



Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'existence de peroxyde double qui doit être considéré comme un complexe transitoire.

Le pic d'arrêt libère des radicaux alcoxy qui réagissent à leur tour en donnant naissance à un certain nombre de produits. En fin de réaction, la concentration en hydrocarbure initial est encore grande, d'autre part, il existe de nombreux corps susceptibles d'être des donneurs d'hydrogène. Les réactions principales des radicaux alcoxy seront certainement des réactions de décomposition et de formation d'alcools.

### III. - RESULTATS ANALYTIQUES . -

#### 1°) - Rapport entre le pic d'arrêt et la concentration en oxygène :

La première condition pour qu'un pic d'arrêt puisse avoir lieu est que la concentration en oxygène en fin de réaction soit faible.

Le dosage de l'oxygène s'imposerait donc; malheureusement, à cause de l'importance de notre volume mort, il n'était pas question d'entreprendre cette étude. Même avec un réacteur de plus grand volume, les erreurs sur la détermination des produits initiaux peuvent être importantes, surtout en fin de réaction, où ces produits sont en faible quantité. Cependant examinons comment on peut avoir une idée de l'importance de la quantité d'oxygène au moment du pic d'arrêt sans effectuer de dosage.

Tout d'abord un certain nombre de constatations s'impose :

- a) - Le pic d'arrêt n'existe pas pour des mélanges riches en oxygène.
- b) - Le pic d'arrêt se rapproche du maximum de vitesse de la réaction lente quand la concentration en oxygène initiale diminue.

Désignons par  $\Delta p_{(P.A.)}$ , l'augmentation de pression correspondant au moment où se produit le pic d'arrêt. Si nous conservons la pression partielle initiale de l'oxygène constante  $p_{O_2}^0$  et que l'on fasse varier la pression partielle initiale de propane  $p_{C_3H_8}^0$ , nous constatons que  $\Delta p_{(P.A.)}$  est indépendant de  $p_{C_3H_8}^0$ . Par contre, si l'on fait varier la pression partielle d'oxygène  $p_{O_2}^0$  tout en conservant la pression partielle de propane constante, on montre que  $\Delta p_{(P.A.)}$  est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène  $p_{O_2}^0$ , d'où la loi :

$$\Delta p_{(P.A.)} = k p_{O_2}^0 \quad (33)$$

Cette loi a été établie en enregistrant la vitesse de réaction en fonction de la variation de pression. En effet dans ce cas, le pic d'arrêt se manifeste par un pic et la variation de pression  $\Delta p_{P.A.}$  se trouve beaucoup mieux définie que sur les courbes  $\Delta p = f(t)$  où le pic d'arrêt n'est pratiquement pas visible.

On peut admettre que l'augmentation de pression  $\Delta p_{P.A.}$  est, à une concentration donnée, proportionnelle à la pression partielle d'oxygène non encore consommé. La relation (33) devient alors :

$$p_{O_2} (P.A.) = k' p_{O_2}^0 \quad (34)$$

Dans la théorie de BEN AIM (23) la vitesse de réaction à un instant  $t$  pour lequel la pression partielle d'un des composés initiaux (que nous supposons être l'oxygène) est  $p^0$  et sa pression instantanée  $p$ , s'écrit :

$$W = k p^n (p^0 - p) \quad (35)$$

et en tenant compte de la réaction (34) il vient au moment du pic d'arrêt :

$$W_{P.A.} = k k'^n (1 - k') p^{n+1} \quad (36)$$

d'autre part, dans les mêmes conditions, la vitesse maxima est :

$$W_M = k \frac{n^n}{(n+1)^{n+1}} p^{n+1} \quad (37)$$

Si on fait le rapport  $\frac{W_M}{W_{PA}}$  nous obtenons :

$$\frac{W_M}{W_{PA}} = \frac{n^n}{(n+1)^{n+1}} \frac{1}{k'^n (1 - k')} \quad (38)$$

Décrivons par exemple, l'isochore-isotherme 30 % - 430°C, et enregistrons la vitesse de la réaction en fonction de la variation de pression. On obtient le réseau de courbes de la figure 25. A partir de ce réseau on peut déterminer les valeurs relatives de la vitesse maxima  $W_M$  et de la vitesse au moment du pic d'arrêt  $W_{PA}$ . D'après les équations 36 et 37, on doit obtenir une variation analogue de ces deux vitesses en fonction de la pression initiale totale  $P$ . C'est en effet ce que l'on constate si l'on trace  $\log W_M$  et  $\log W_{PA}$  en fonction de  $P$ . On obtient deux droites parallèles qui définissent un ordre voisin de 1,4. Pour chaque pression initiale, on peut calculer le rapport sans dimension  $W_M / W_{PA}$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant:

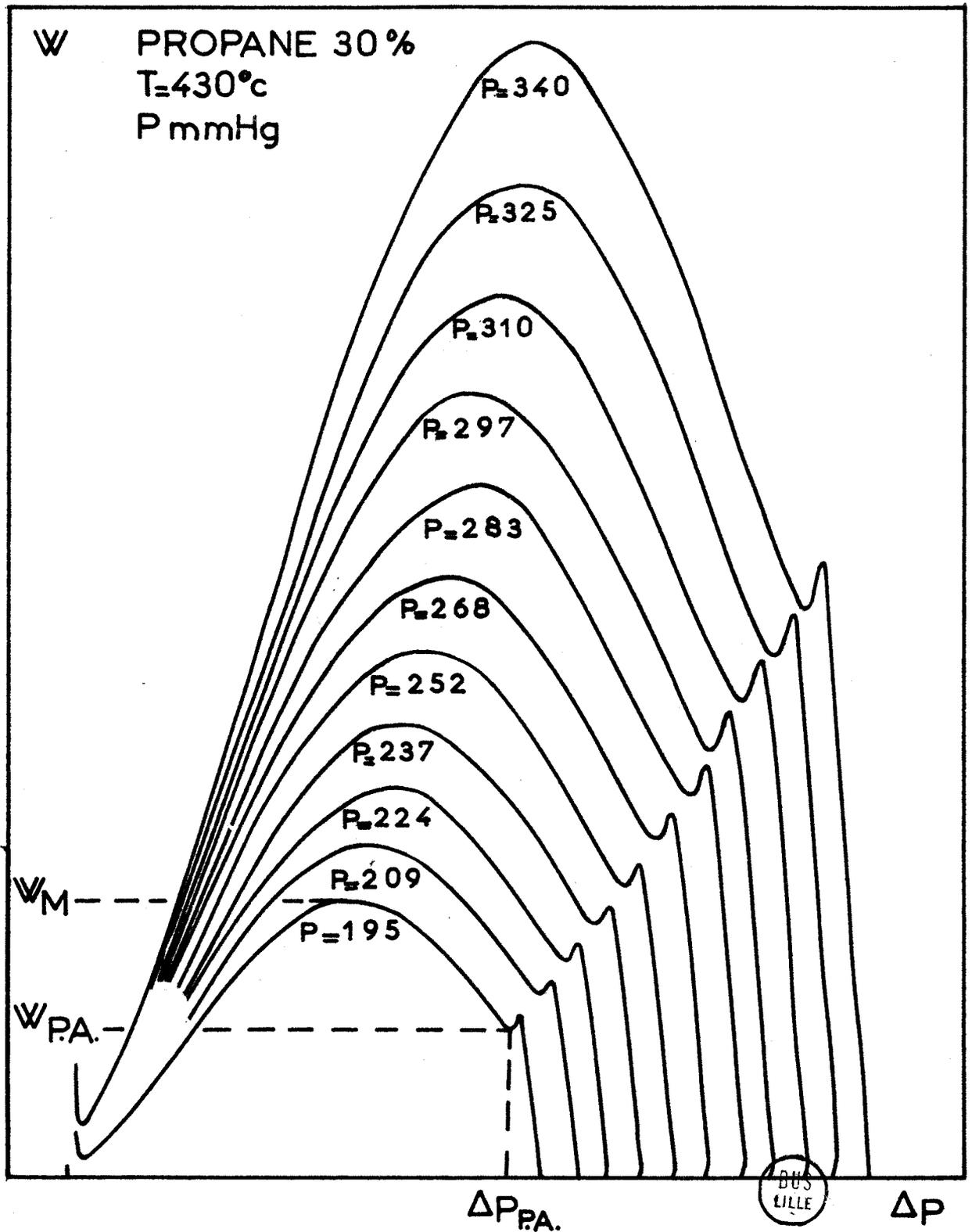


fig. 25

$P_0$ mmHg	340	325	310	297	283	268	252	237	224	209	195
$\frac{W_M}{W_{PA}}$	2	1,92	1,85	1,84	1,82	1,8	1,8	1,8	1,8	1,85	1,88

Le rapport  $\frac{W_M}{W_{PA}}$  est sensiblement constant quelle que soit la pression initiale  $P_0$ ; sa valeur moyenne est égale à : 1,85.

L'équation 38 permet alors de déterminer la constante  $K'$ ; elle vaut :

$$K' \approx 0,2$$

L'équation 34 s'écrit alors :

$$P_{O_2} (P.A.) \approx 0,2 P_{O_2}^0 \quad (39)$$

Exemple :  $C = 30 \% P_T = 300 \text{ mmHg}$        $P_{O_2}^0 = 210 \text{ mm}$

On obtient une valeur :  $P_{O_2} (P.A.) \approx 40 \text{ mm}$

Cette étude nous a permis d'estimer la pression partielle d'oxygène au moment du pic d'arrêt. Nous remarquons qu'elle est fonction de la pression initiale et qu'elle est relativement faible. Cependant le calcul proposé n'est pas absolument rigoureux et la valeur déterminée est certainement en excès.

## 2°) Dosages polarographiques des aldéhydes et du peroxyde d'hydrogène :

Pour le mélange à 20 % en propane (fig.26) le formaldéhyde , les aldéhydes supérieurs et le peroxyde d'hydrogène suivent approximativement la vitesse de la réaction et passent par un maximum au maximum de vitesse.

Dans le cas du mélange 30 % (fig.27) l'évolution est identique dans les premiers stades et ne diffère qu'à partir du pic d'arrêt. On constate que la

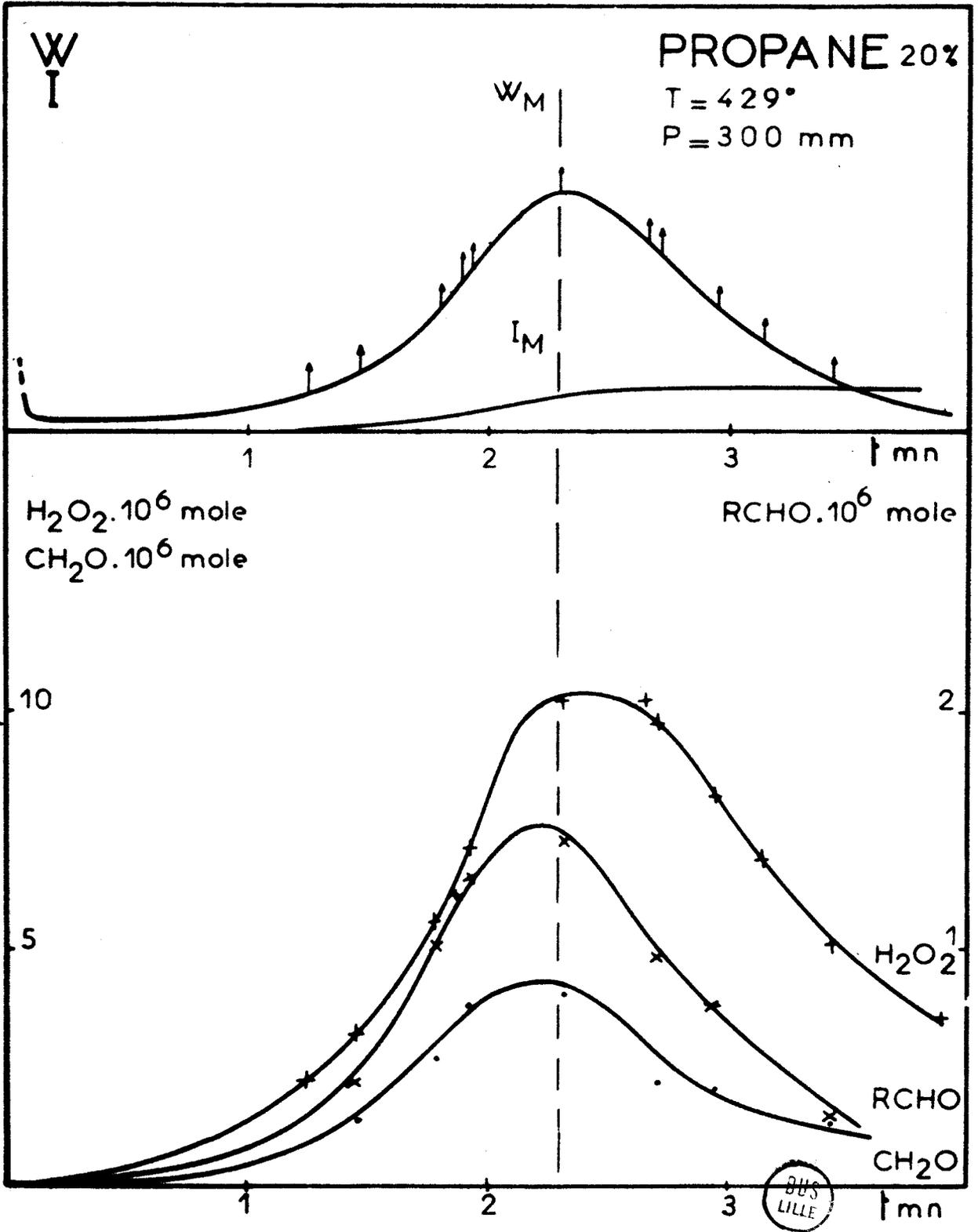


fig. 26

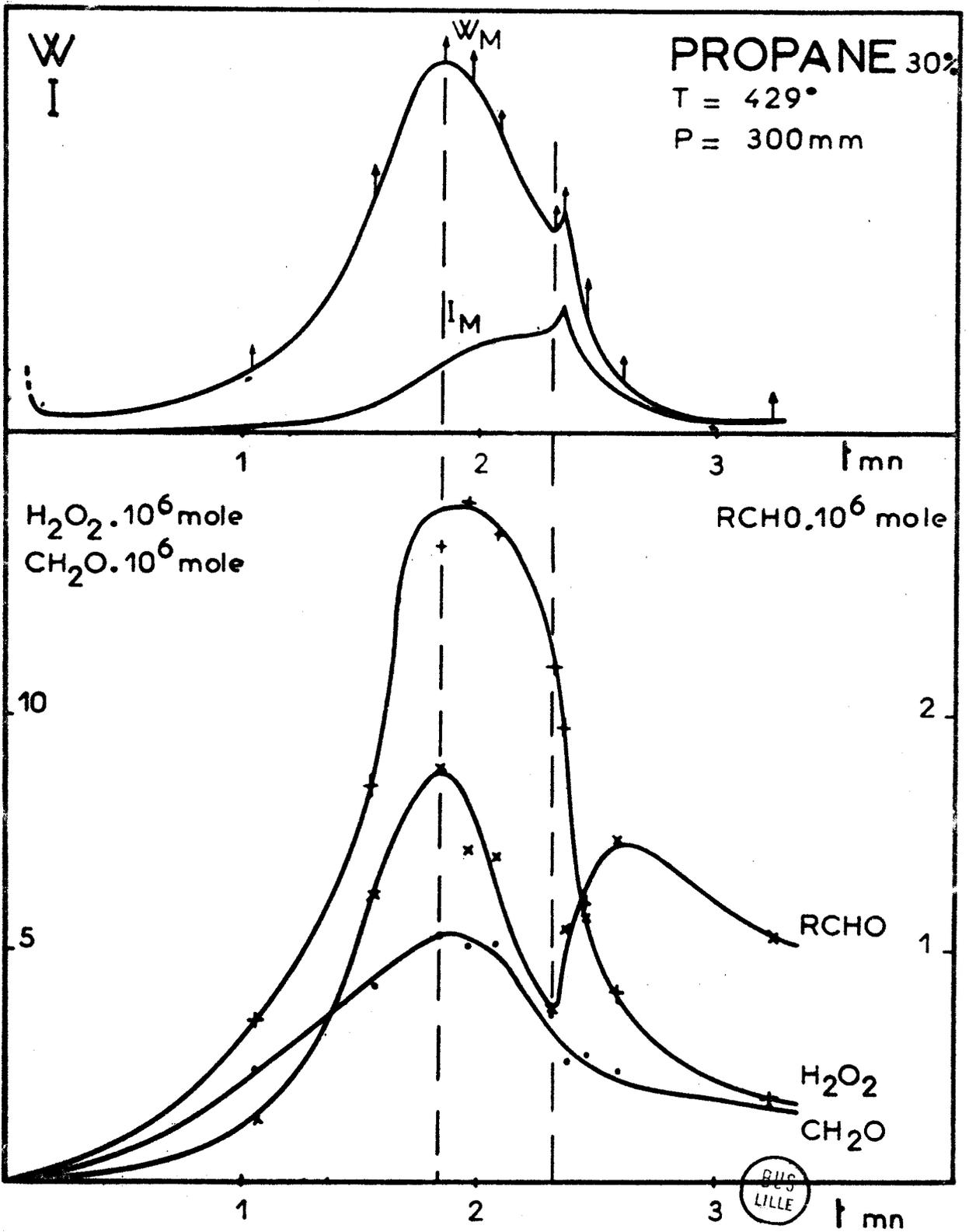


fig. 27

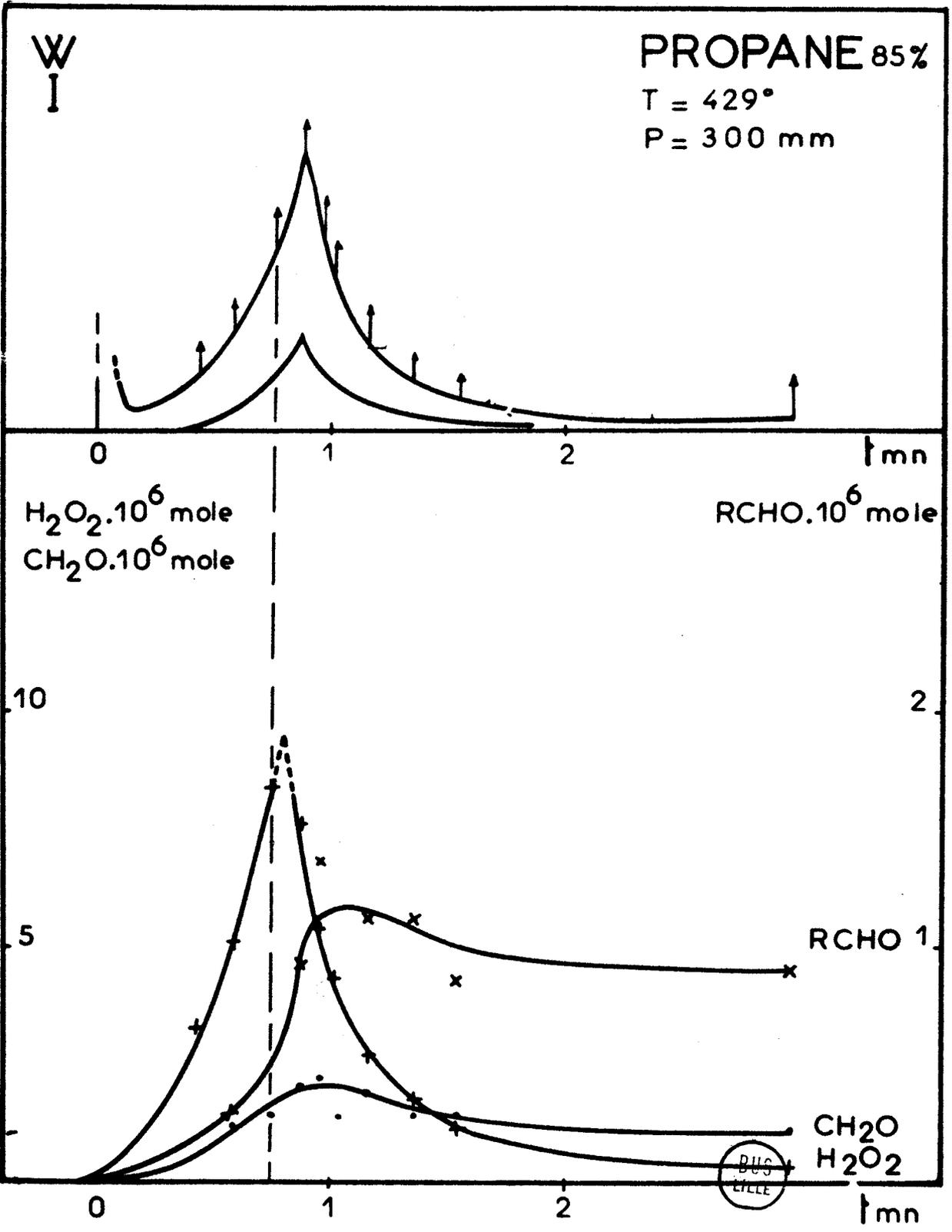


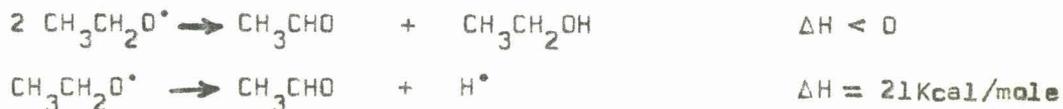
fig. 28

quantité de formaldéhyde continue à décroître, alors que celle des aldéhydes supérieurs augmente brusquement. Quant au peroxyde d'hydrogène il disparaît plus rapidement.

A 85 % (fig.28) on observe une augmentation brutale de la quantité d'aldéhydes supérieurs et une chute tout aussi brutale de l'eau oxygénée. Nous avons indiqué en pointillé le maximum de la quantité d'eau oxygénée, puisque le pic d'arrêt se produit entre les deux points expérimentaux.

Nous mesurons par polarographie la quantité globale d'aldéhydes supérieurs c'est-à-dire, dans le cas du propane, l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde. Ce dernier doit être cependant en faible proportion. Pour nous rendre compte de la quantité d'aldéhyde non dégradé, susceptible de se former, nous avons effectué une série de dosages avec le mélange éthane-oxygène 45 %, à la même température et sous une pression de 388 mm (fig.29). Le peroxyde d'hydrogène évolue de la même façon que pour le propane, mais dans ce cas les deux aldéhydes possibles (le formaldéhyde et l'acétaldéhyde) sont séparables. Nous constatons alors que l'aldéhyde non dégradé est en faible quantité, mais celle-ci augmente légèrement en fin de réaction et cette augmentation semble liée au pic d'arrêt. Comment interpréter ce phénomène ?

On peut envisager les deux réactions suivantes faisant intervenir les radicaux alcoxy :



La première réaction, d'énergie d'activation pratiquement nulle, peut-être favorisée dans la mesure où les radicaux  $\text{RO}^\bullet$  sont formés par paires lors du pic d'arrêt. RUST et VAUGHAN (54), en étudiant la décomposition en phase gazeuse à 195°C du peroxyde  $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , en présence d'un excès de cyclohexène (jouant le rôle de donneur d'hydrogène), ont montré la formation d'acétaldéhyde à partir du radical ethoxy.

Dans le cas du propane, nous pouvons avoir au moment du pic d'arrêt des radicaux alcoxy situés sur des carbones primaires ou secondaires.

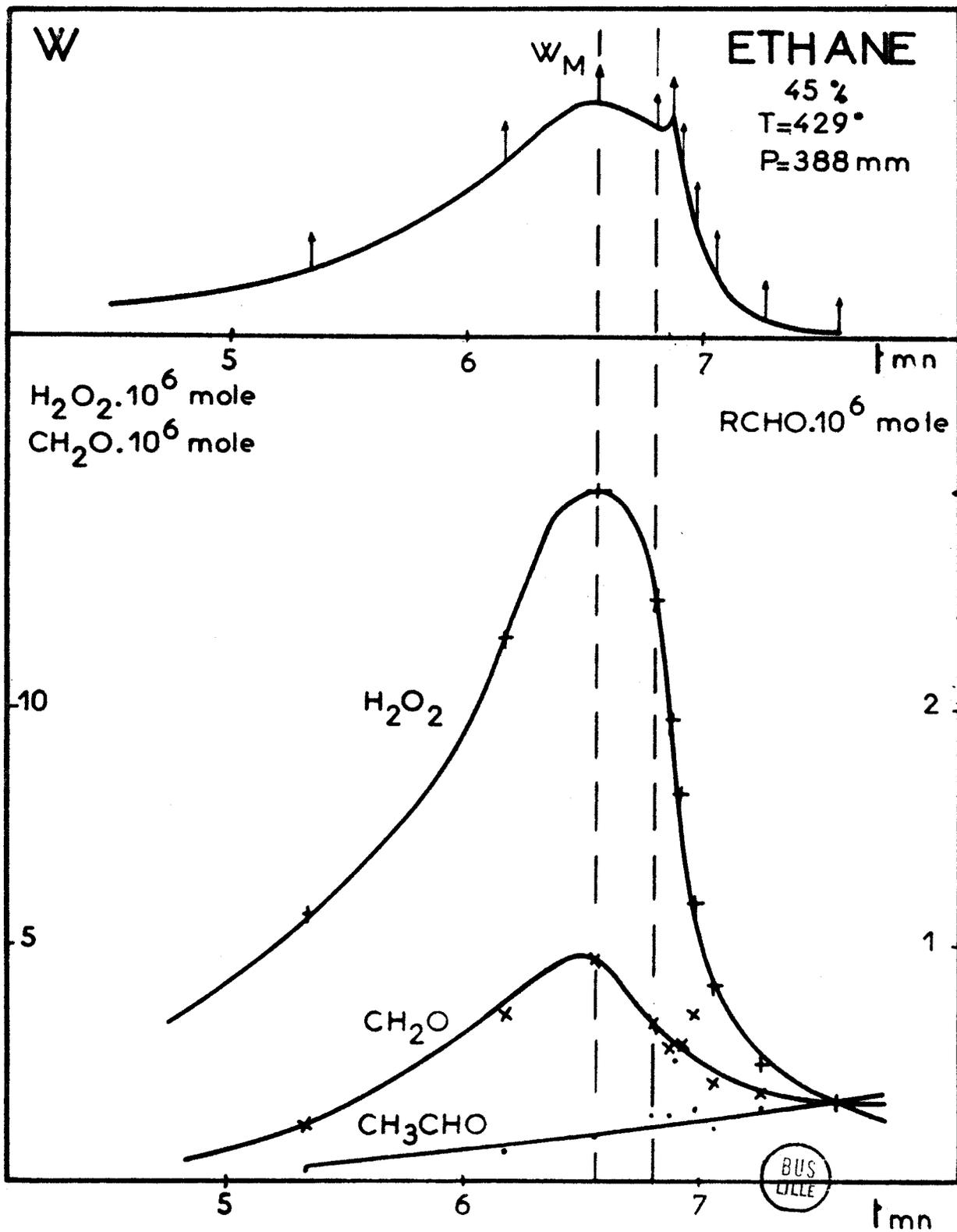
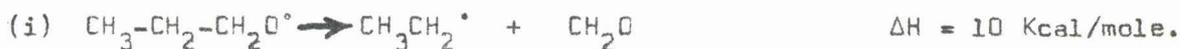


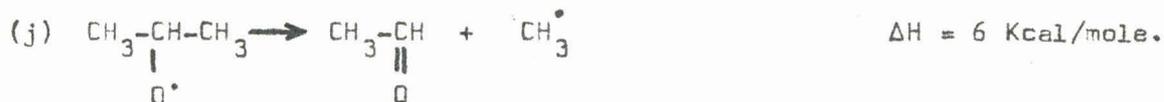
fig. 29

Les radicaux "primaires" non dégradés, par coupure de la liaison C-C en  $\alpha$  de la liaison C-O, conduisent au formaldéhyde et à un radical plus petit suivant l'équation :



Nous avons montré qu'il y avait de grandes chances pour que l'émetteur responsable de la luminescence du pic d'arrêt soit le formaldéhyde excité. Il est bien connu que le formaldéhyde excité ne représente qu'une très faible partie du formaldéhyde mis en jeu dans la réaction. Si nous observons une pulsation lumineuse due au formaldéhyde nous devrions le retrouver chimiquement. Malheureusement nous n'avons pas pu mettre en évidence une augmentation de formaldéhyde au moment du pic d'arrêt (fig.27).

La décomposition du radical "secondaire" isopropoxy donne de l'acétaldéhyde suivant la réaction :



Cette réaction endothermique comme la réaction (i), doit avoir une énergie d'activation plus faible, elle est donc d'autant plus favorisée. D'autre part l'attaque initiale du propane se fait plus facilement sur le carbone secondaire que sur les carbones primaires. On conçoit alors que la concentration des radicaux  $\text{RO}_2^\bullet$  correspondant au radical isopropyle soit plus grande que celle correspondant au radical n-propyle et a fortiori, il en est de même, au moment du pic d'arrêt, pour le radical isopropoxy, par rapport au radical n-propoxy. La réaction (j) est donc très avantagée par rapport à la réaction (i) et elle explique la brusque augmentation d'acétaldéhyde observée expérimentalement (fig.27) au moment du pic d'arrêt du propane. On peut par ailleurs se demander si la luminescence du pic d'arrêt n'est pas due en partie aux aldéhydes supérieurs qui émettent sensiblement dans la même zone spectrale que le formaldéhyde (55).

Le comportement du peroxyde d'hydrogène au moment du pic d'arrêt est fonction de l'évolution des réactions suivantes :



La disparition plus rapide du peroxyde d'hydrogène à partir du pic d'arrêt peut s'interpréter par une augmentation de vitesse de la réaction de décomposition homogène de l'eau oxygénée (d), ce qui semble assez peu probable, ou par une diminution de sa vitesse de formation (c). Cette dernière hypothèse est assez vraisemblable. En effet, au moment du pic d'arrêt, la concentration des radicaux  $HO_2^\bullet$  baisse d'une part, par suite de la disparition de l'oxygène (réaction b) et d'autre part à cause d'une éventuelle participation des radicaux  $HO_2^\bullet$  au mécanisme du pic d'arrêt :



### 3°) Dosage des alcools :

Nous avons tout d'abord envisagé le dosage des alcools dans un cas relativement simple celui de l'éthane.

Dans la zone de réaction lente sans pic d'arrêt, par exemple (fig.30), pour un mélange à 20 % d'éthane, sous une pression de 485 mm et une température de 429°C, le méthanol et l'éthanol suivent approximativement la vitesse de réaction.

Dans les mêmes conditions, mais à 40 %, (fig.30) le méthanol passe par un maximum puis décroît et tend vers une valeur constante en fin de réaction, tandis que l'éthanol augmente brusquement au moment du pic d'arrêt. KNOX et WELLS (56) en étudiant l'oxydation de l'éthane entre 300 et 400°C ont signalé l'existence en fin de réaction, d'éthanol dans les produits de combustion. D'après ces auteurs, le précurseur de l'éthanol serait, comme

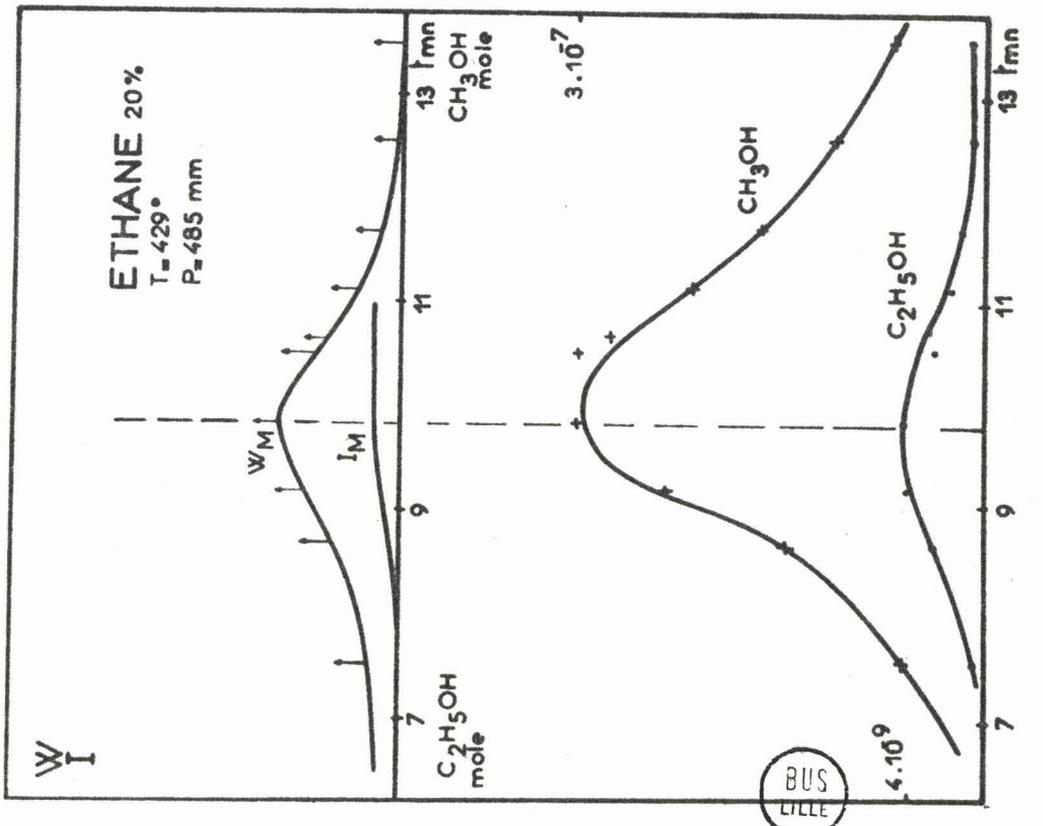
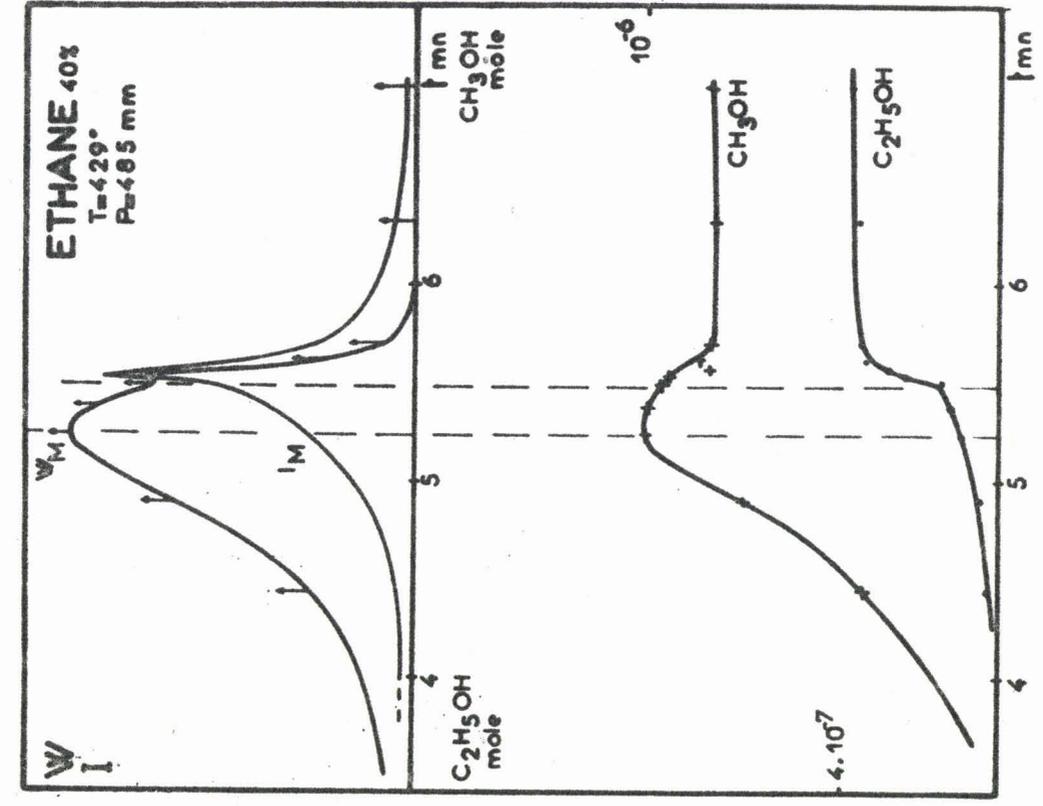


fig. 30

nous le pensons, le radical éthoxy. Celui-ci résulterait de la recombinaison des radicaux  $R^{\cdot}$  et  $HO_2^{\cdot}$ . Malheureusement ces auteurs ne semblent pas avoir remarqué le rapport qu'il pouvait y avoir entre la formation d'éthanol en fin de réaction et l'existence d'une particularité sur les courbes  $\Delta p = f(t)$ . On ne saurait trop insister, une fois de plus, sur l'importance d'une étude morphologique préalable des réactions hydrocarbure-oxygène.

Il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude détaillée de l'évolution des alcools au cours de l'oxydation du propane.

Dans le domaine de réaction lente, à 20 % par exemple (fig.31), aucune accumulation d'alcools n'est observée en fin de réaction. Ils passent tous par un maximum : le propénol au maximum de vitesse ( $W_M$ ), les autres après. Les différents alcools formés sont donc oxydés dans nos conditions paramétriques. Notons que le méthanol est approximativement en quantité cent fois plus grande que celle des autres alcools. Le rendement, par rapport, au nombre de moles d'hydrocarbure initiales est de l'ordre de 1 % pour le méthanol et de 0,01 % pour le n et isopropanol, le propénol et l'éthanol.

Dans le domaine de réaction lente avec pic d'arrêt à 30 % par exemple (fig.32) l'évolution des alcools est dans la première partie de la réaction semblable à celle obtenue précédemment. Mais avec le pic d'arrêt apparaît une brusque augmentation d'éthanol, du n et surtout de l'iso-propanol. Par contre, le comportement du méthanol et du propénol ne semble subir aucune modification.

Dans le domaine de superposition de la réaction lente et du pic d'arrêt, à 85 % par exemple, l'évolution des alcools est représentée sur la figure 33. Quand on passe du mélange 30 % au mélange 85 %, la brusque augmentation d'alcools liée au pic d'arrêt se rapproche du maximum et dans le domaine de fusion, l'accumulation de ces alcools se fait suivant une courbe en S tout à fait analogue à ce qu'on peut obtenir dans le domaine de réaction lente de basse température.

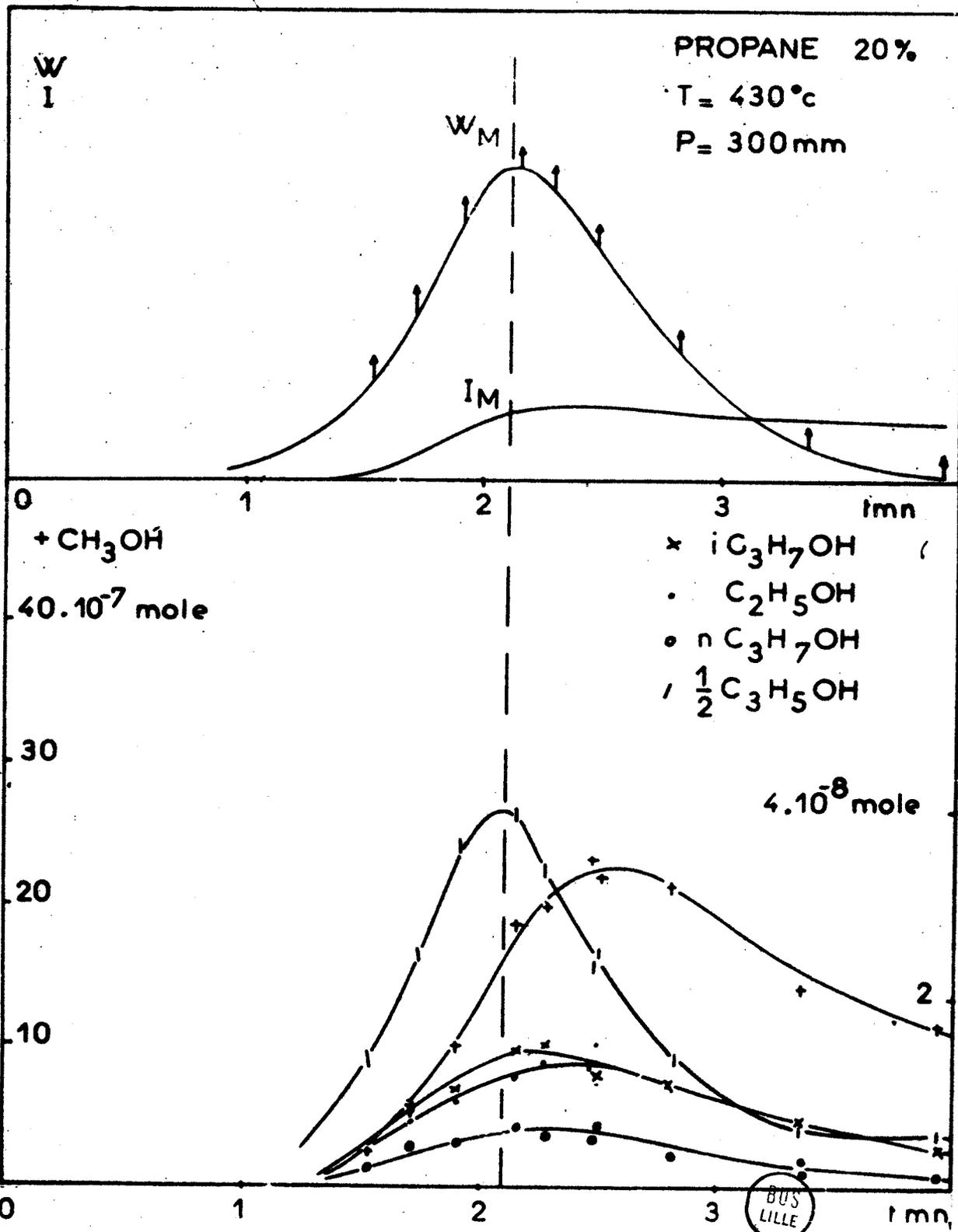


fig. 31

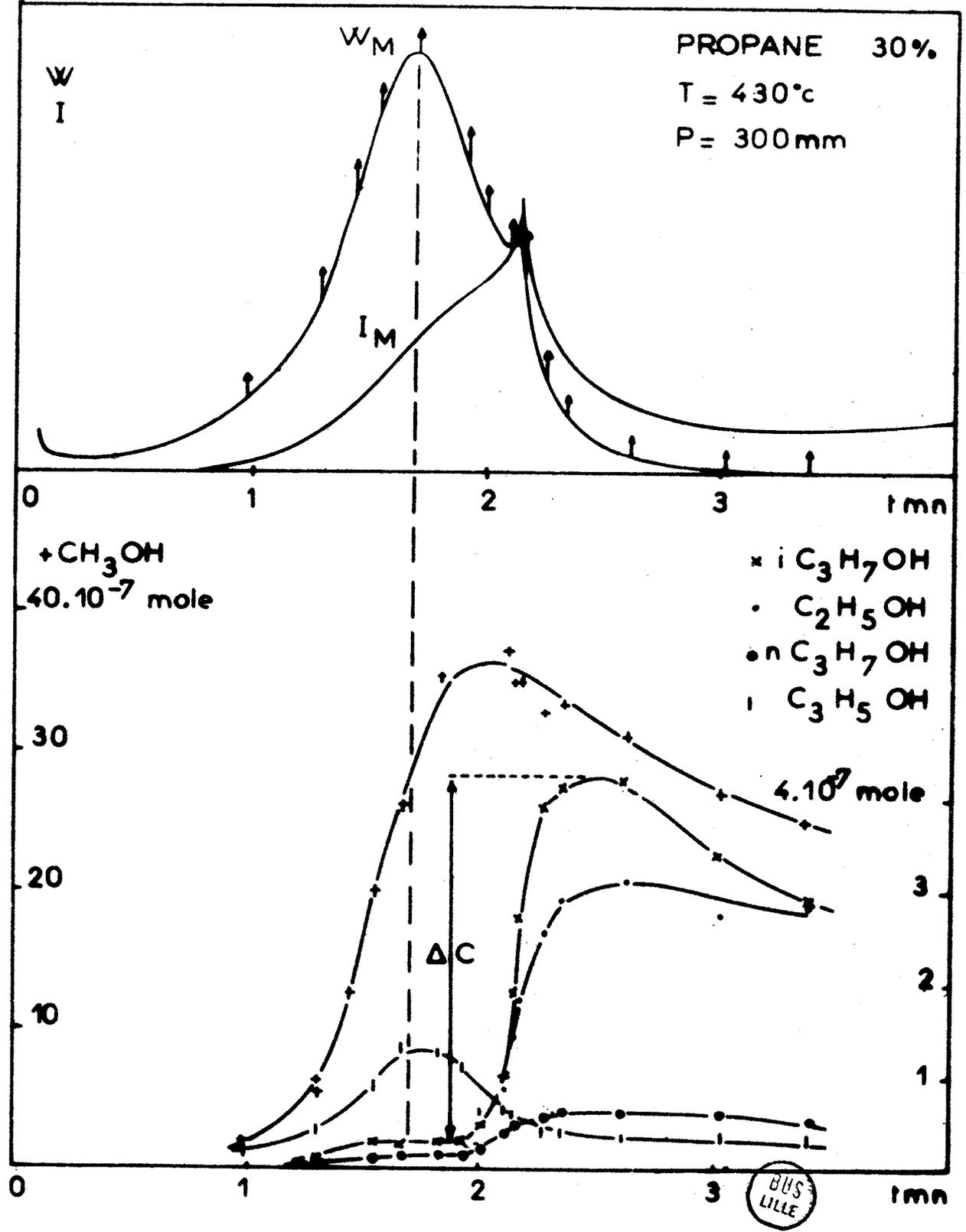


fig. 32

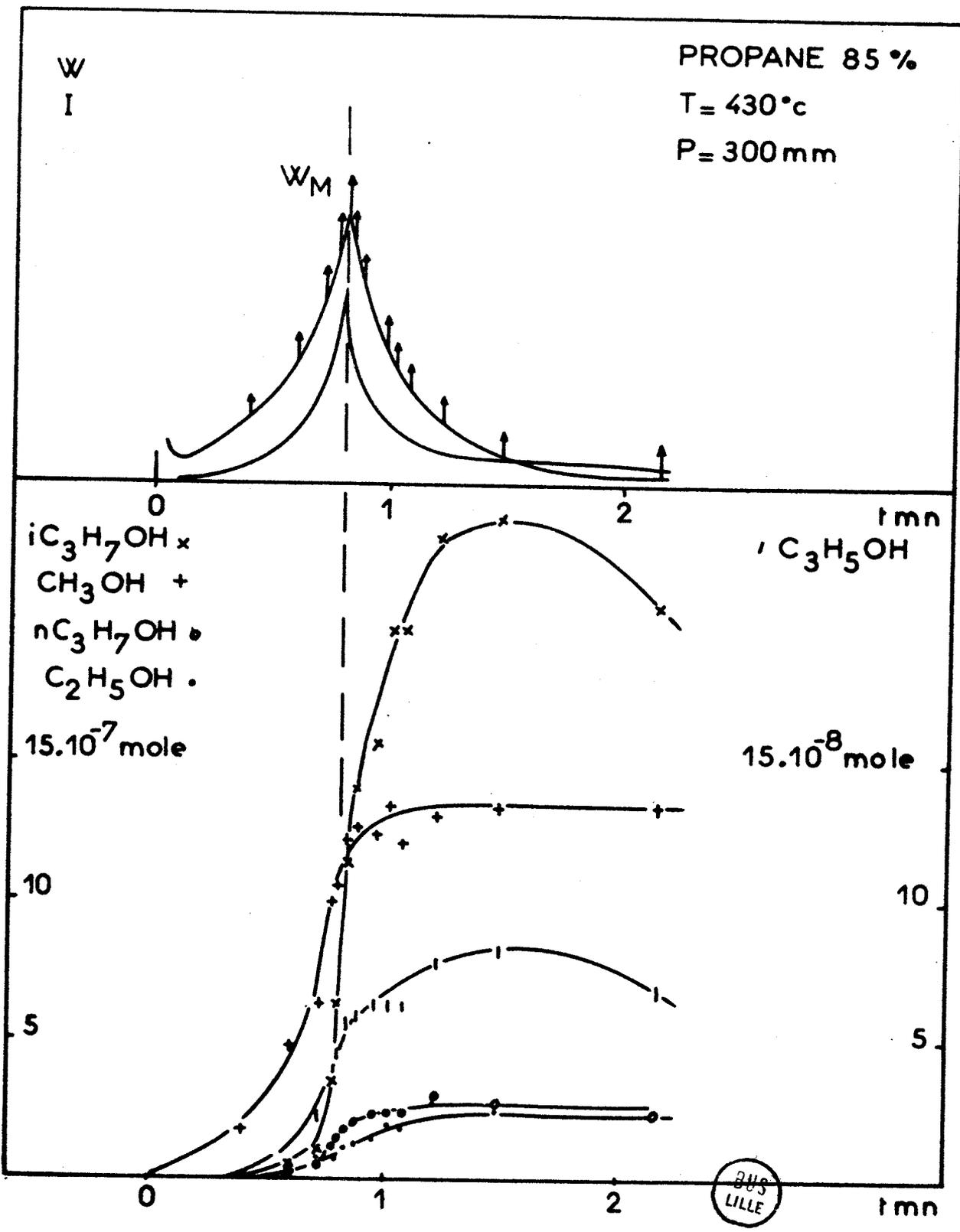


fig. 33

L'étude précédente nous a permis de distinguer le méthanol et le propénol des autres alcools. Il nous a semblé intéressant de matérialiser cette différence en suivant d'une part, la concentration des alcools au maximum de vitesse ( $C_{W_M}$ ) et d'autre part l'augmentation  $\Delta C$  (fig.32), de ces divers alcools, liée au mécanisme du pic d'arrêt. Nous avons fait varier la concentration en hydrocarbure de 20 à 95 % selon l'isobare-isotherme, 300 mm 430°C, et établi pour chaque concentration 20 %, 25 %, 30 %, 40 %, 50 %, 70 %, 85 % et 95 % les courbes d'accumulation des divers alcools en fonction du temps. L'ensemble des résultats est reporté sur la figure 34.

Nous constatons (fig.34a) une similitude de comportement entre le méthanol et le propénol, de même qu'entre l'iso et le n propanol. L'éthanol évolue, pour sa part, d'une façon intermédiaire. Les précurseurs de ces alcools sont les radicaux alcoxy correspondants dont nous nous proposons d'examiner successivement le mécanisme probable de formation .

#### - Le propénol -

Au propénol correspond le radical  $C_3H_5O^\bullet$  qui provient manifestement de l'oxydation du propylène formé principalement par l'attaque de l'oxygène sur le radical propyle selon l'équation (b) :



Nous verrons plus loin (fig.36) que le propylène passe par un maximum avant le maximum de vitesse de la réaction lente. Il semble donc qu'il y ait un décalage dans le temps entre le maximum d'accumulation du propylène et celui du propénol. Ce décalage représente sans doute le temps nécessaire au passage du propylène au propénol.

Cependant en fonction de la concentration en hydrocarbure le propénol évolue comme le maximum de vitesse  $W_M$  (fig.34a).

#### - Le méthanol -

Il présente en fonction de la concentration en hydrocarbure le même comportement que le propénol et que la vitesse maxima  $W_M$ . Cependant la forma-

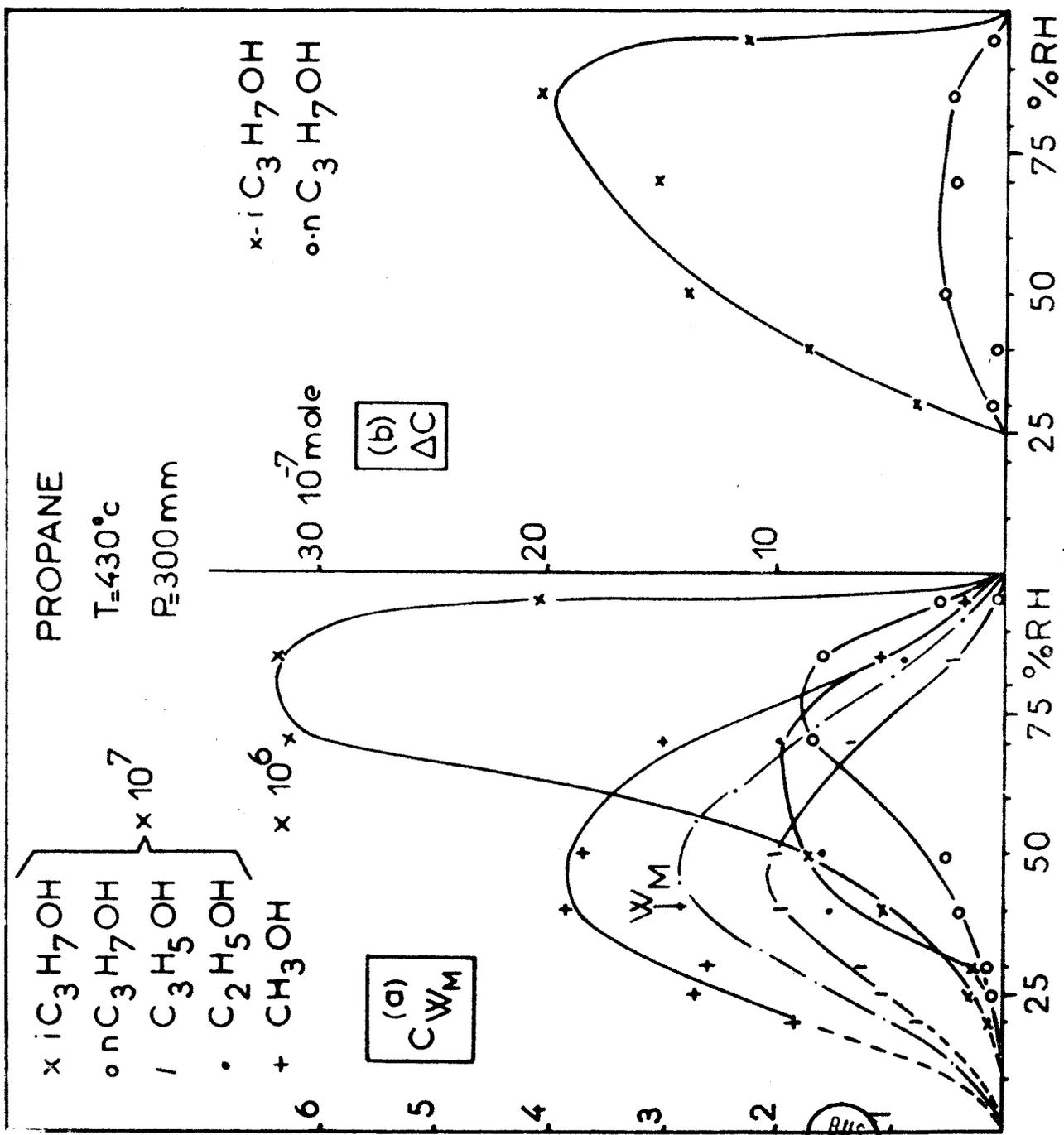
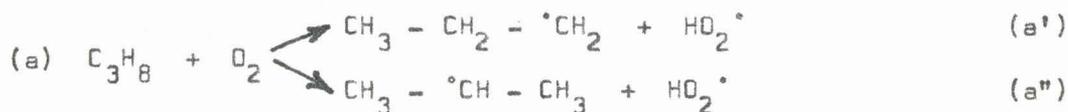


fig. 34

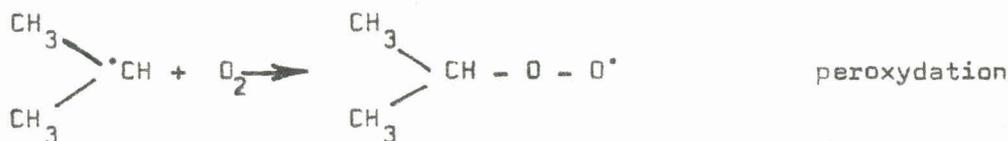
tion du radical  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  relève d'un mécanisme tout à fait différent. Il ne peut provenir que d'une décomposition dont l'étape intermédiaire serait l'isomérisation de SHTERN. La réaction d'initiation (a) peut conduire à la formation de radicaux n propyle et isopropyle.



La différence d'énergie d'activation entre ces deux réactions est:

$$E_{a'} - E_{a''} = \Delta E \approx 5 \text{ Kcal/mole.}$$

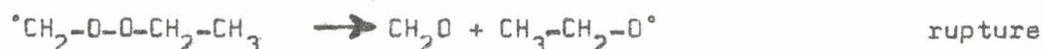
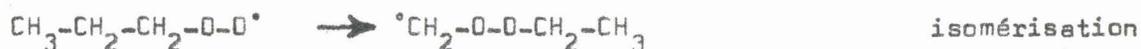
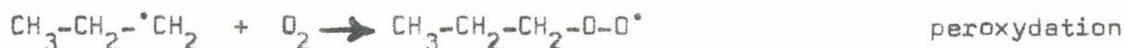
La peroxydation du radical isopropyle conduit à un peroxyde radicalaire qui, d'après SHTERN, peut s'isomériser par transfert d'un groupement  $\text{CH}_3$  et finalement se décomposer par rupture de la liaison O-O pour conduire au radical  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  et à l'acétaldéhyde.



- L'éthanol - (fig.34a)

a) Il suit l'évolution du méthanol dans la zone de réaction lente seule et avec pic d'arrêt ( $\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} < 60\%$ ). Ceci s'explique par l'identité des mécanismes de formation des radicaux alcoxy correspondant. En effet la réaction de l'oxygène sur le radical n-propyle conduit après isomérisation

et rupture, au formaldéhyde et au radical éthoxy.



A 45 % la quantité d'éthanol est cependant vingt fois plus faible que celle du méthanol . Comment interpréter ce résultat ? La différence d'énergie d'activation des réactions d'initiation a' et a'' ne saurait à elle seule l'expliquer. Si l'on peut admettre une évolution identique des réactions de peroxydation, d'isomérisation et de rupture pour les radicaux n et isopropyle il ne faut pas oublier d'une part, que les radicaux  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$  se décomposent plus facilement que les radicaux  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  et d'autre part, que l'acétaldéhyde peut conduire, par oxydation, au méthanol.

b) Par contre quand la concentration en propane est supérieure à 60 % c'est-à-dire dans la zone de fusion, le pic d'arrêt contribue à la formation d'éthanol. La concentration d'éthanol au maximum de vitesse présente alors un second maximum vers 70 % en propane, alors que le méthanol décroît depuis 45 - 50 %.

#### - Le n et iso-propanol -

Ils sont obtenus en faible quantité dans le domaine de la réaction lente avec ou sans pic d'arrêt. Ils augmentent rapidement avec la concentration en propane à partir de 50% et passent tous deux par un maximum pour la même concentration (75 - 80 %), située dans le domaine de fusion. Dans cette zone, le mécanisme de formation de ces alcools peut être assimilé à celui du pic d'arrêt, le mécanisme de la réaction lente contribuant d'une manière très faible à leur formation.

L'intérêt de la figure 34b est de mettre en évidence l'importance relative du n et iso-propanol issu du mécanisme du pic d'arrêt et surtout d'en traduire l'efficacité. Nous constatons que cette dernière croît avec la concentration en hydrocarbure et passe par un maximum dans le domaine de fusion.

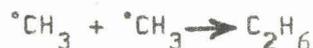
#### 4°) Dosage des hydrocarbures :

Les radicaux alcoyle, en présence d'oxygène conduisent principalement à la formation de produits oxygénés et d'éthyléniques. D'autre part par recombinaison biradicalaire ils donnent des hydrocarbures. Ces dernières réactions ne peuvent être appréciables que si la concentration des radicaux alcoyle est importante dans le milieu réactionnel. Ceci ne se produit que lorsque la concentration en oxygène est faible. Il est donc intéressant d'envisager cette question en liaison avec le pic d'arrêt.

Dans le domaine de réaction lente, à 20 % par exemple (fig.35) le propylène et l'éthylène passe par un maximum, l'un avant, l'autre après le maximum de vitesse  $W_M$ . Ils participent donc à l'oxydation. Par contre le méthane s'accumule selon une courbe en S, et on peut le considérer comme un produit final. Sa vitesse d'accumulation est maxima au maximum de vitesse de la réaction. L'éthane est toujours en très faible quantité, 15 à 20 fois moins importante que celle du méthane.

Dans le domaine de réaction lente avec pic d'arrêt, à 30 % (fig.36) on constate les modifications suivantes liées au pic d'arrêt :

- a) - Une augmentation brutale d'éthane par suite de la plus grande probabilité de la réaction :



- b) - Le maximum de vitesse d'accumulation du méthane ne correspond plus au maximum de vitesse de la réaction lente. Il se trouve déplacé, car avec la disparition de l'oxygène, les deux réactions suivantes sont avantagées :

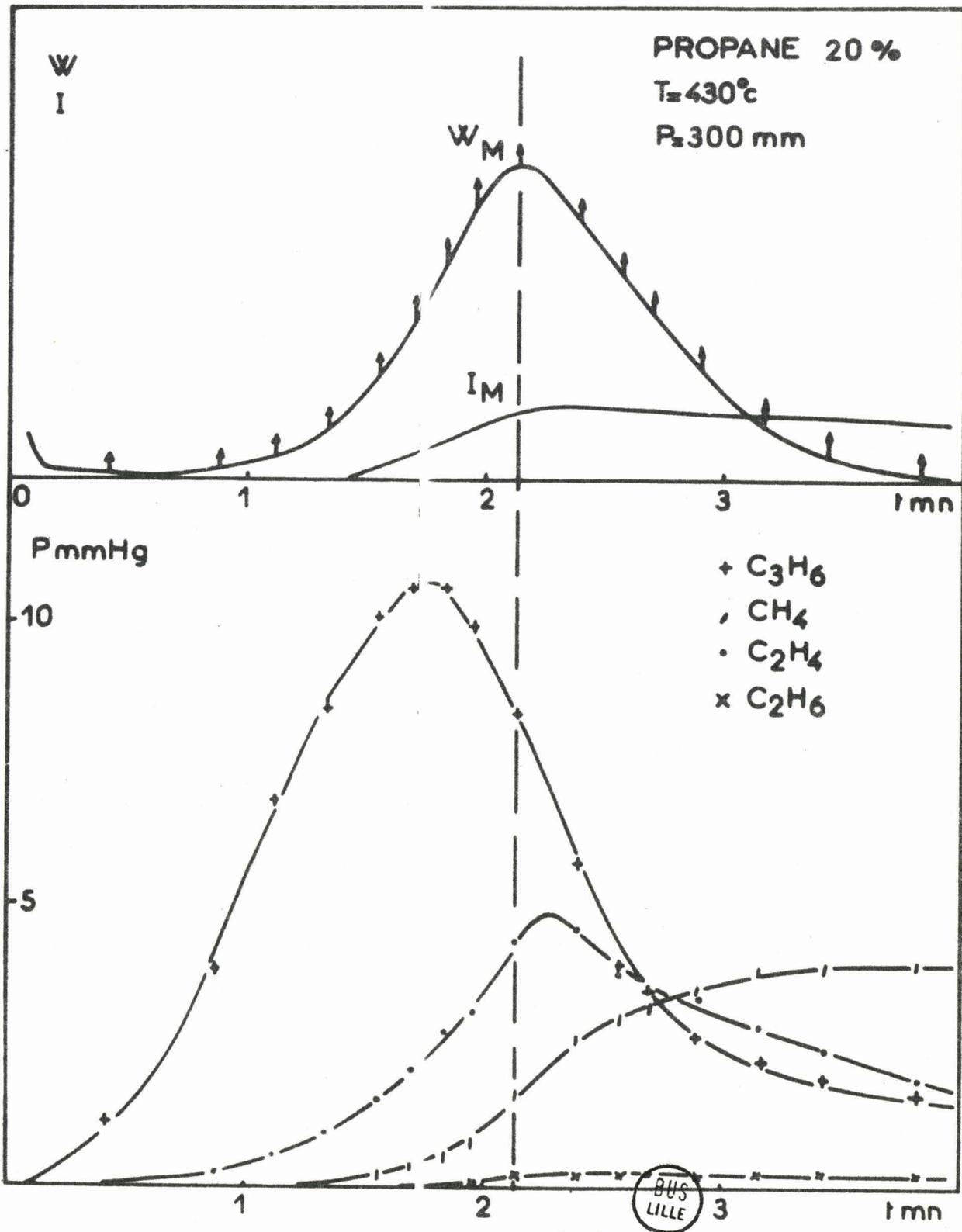


fig. 35

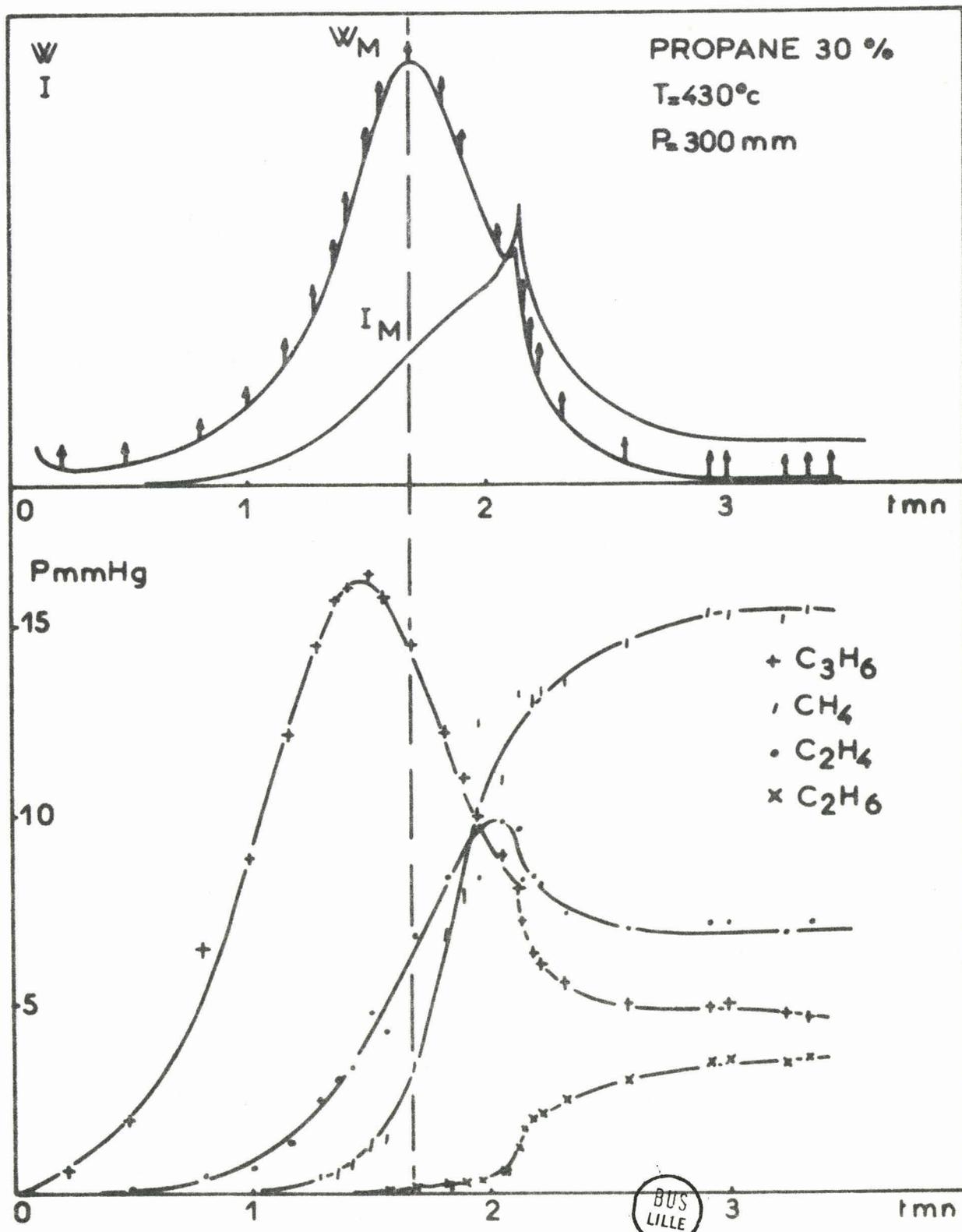
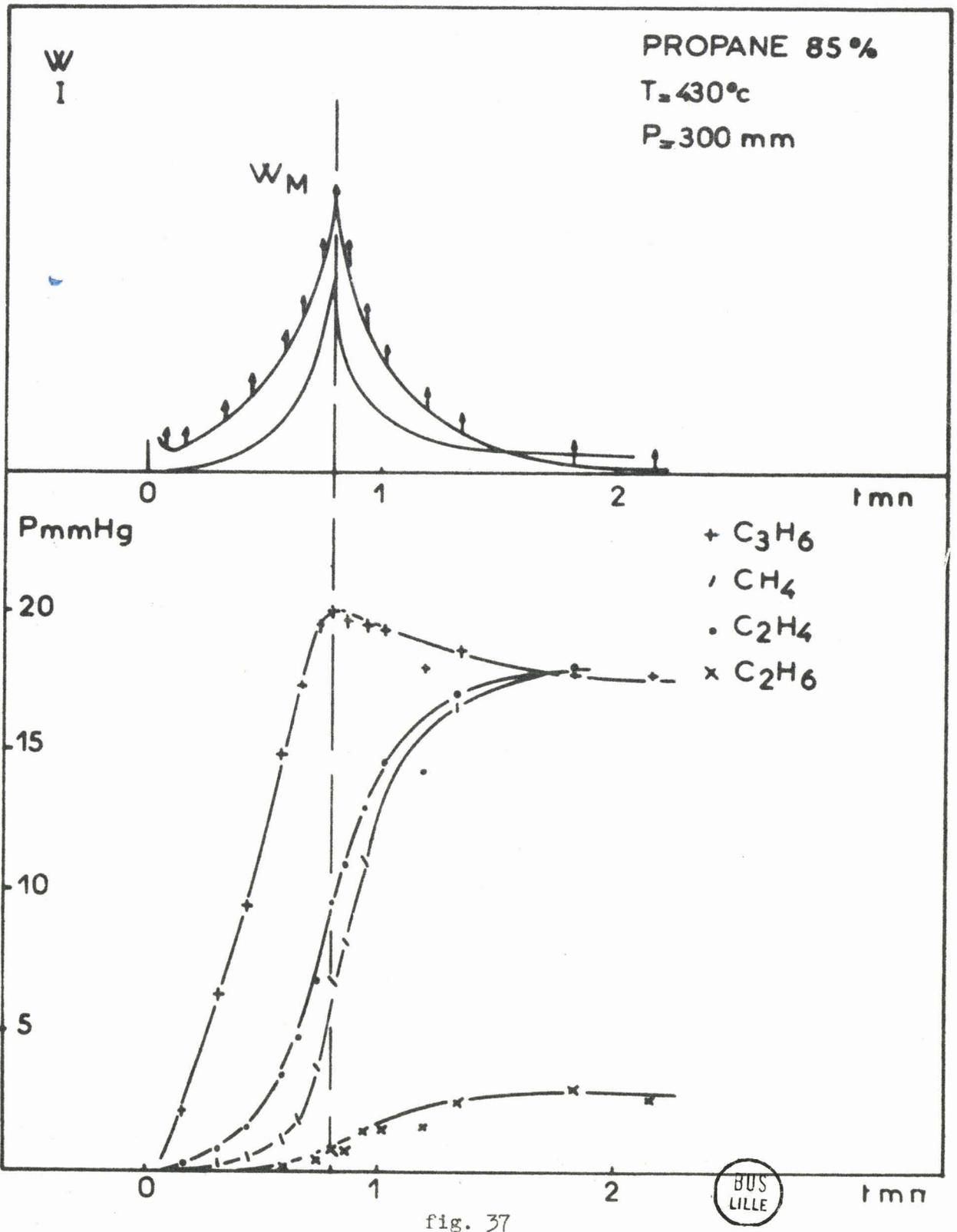


fig. 36





c) - Quant aux éthyléniques ils disparaissent plus rapidement car les réactions suivantes ne se produisent plus :



Dans le domaine de superposition de la réaction lente et du pic d'arrêt, à 85 % par exemple (fig.37), on retrouve les mêmes résultats mais d'une manière plus confuse.

Le pic d'arrêt de haute température peut revêtir des aspects assez variés suivant la nature de l'hydrocarbure. Des considérations théoriques justifient le mécanisme proposé qui complète celui proposé au chapitre IV pour la réaction lente. Le pic d'arrêt aboutit à une génération de radicaux alcoxy qui sont matérialisés, par une émission lumineuse importante, la formation d'aldéhydes et d'alcools. Une conséquence secondaire du pic d'arrêt est l'apparition par suite du défaut d'oxygène, d'éthane et sans doute de méthane, de même qu'une disparition plus rapide du peroxyde d'hydrogène et des éthyléniques. A chaque zone définie par la morphologie, correspond une évolution différente de la réaction et ceci montre que toute étude analytique doit être précédée d'une connaissance approfondie de cette morphologie.

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

L'étude de l'oxydation des hydrocarbures, en particulier du propane, dans le domaine dit de "haute température" a été entreprise dans un réacteur en silice.

L'exposé de la méthode expérimentale fait l'objet de la première partie du travail.

Aux méthodes physiques précédemment utilisées, nous apportons un certain nombre de perfectionnements et de nouveautés.

Ainsi la réaction est suivie en fonction du temps par :

- Sa variation de pression  $\Delta p$ .
- Sa vitesse  $\frac{d(\Delta p)}{dt}$  enregistrée pour la première fois à l'aide d'un système différentiateur capacité-résistance que nous avons mis au point et qui s'est révélé un précieux outil de travail. Il matérialise en particulier sous forme d'un pic, le "pic d'arrêt" généralement peu visible sur les courbes de variation de pression.
- L'enregistrement simultané de la vitesse de la réaction et de la variation de pression, grâce à une légère modification de l'appareillage. Ceci permet en même temps de suivre l'évolution d'un certain nombre de grandeurs (période d'induction, variation de pression totale, vitesse maxima de la réaction).
- L'intensité lumineuse mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. Des filtres interférentiels localisent dans le domaine des longueurs d'onde le flux émis par la réaction. Ils sont fixés sur un disque tournant ce qui rend possible le changement de filtre au cours d'une même expérience

En utilisant un enregistreur X - Y on s'affranchit de la variable temps et on enregistre une grandeur en fonction d'une autre. De cette façon

la vitesse de la réaction est étudiée en fonction de la variation de pression. On mesure ainsi très facilement le facteur de ramification, grandeur caractéristique des réactions en chaînes ramifiées et dégénérées, ainsi que la variation de pression totale, celle correspondant au maximum de vitesse ou au pic d'arrêt et la vitesse maxima.

L'analyse physico-chimique par polarographie et chromatographie en phase gazeuse des composés suivants : aldéhydes, peroxyde d'hydrogène, alcools et hydrocarbures complète les méthodes d'étude énumérées ci-dessus.

Seule l'utilisation d'un nombre si important de méthodes physico-chimiques simultanément ou successivement, permet de progresser dans l'étude si complexe des réactions d'oxydation.

Les résultats obtenus sont exposés dans la seconde partie du mémoire

La morphologie détaillée de l'oxydation du propane à haute température met en évidence un phénomène nouveau, analogue à ce qui se passe pour la réaction lente de basse température : il s'agit du "pic d'arrêt".

L'évolution de la réaction lente et du pic d'arrêt en fonction des paramètres température-concentration et pression conduit à un certain nombre de faits expérimentaux intéressants, en particulier, le comportement très dissymétrique du propane et de l'oxygène.

Nous montrons les différences entre les enregistrements de vitesse de réaction et ceux d'intensité lumineuse et établissons une relation entre ces deux grandeurs.

L'existence d'une queue de luminescence et d'une contraction de pression prouve l'importance de la diffusion des produits de l'ajutage dans le réacteur et met en relief le principal défaut de la "méthode statique".

La luminescence est liée à la présence de l'oxygène, elle disparaît quand tout l'oxygène du réacteur et de l'ajutage est consommé.

La notion de limite réactionnelle est précisée et nous montrons qu'elle est différente de la limite de luminescence dans le cas de la réaction lente de haute température. Il y a de fortes présomptions, qu'à côté de la chimiluminescence du formaldéhyde, existe une émission due à l'anhydride

carbonique.

Nous définissons un domaine de haute température "pur" à côté d'un domaine d'interaction des mécanismes de basse et haute température.

Le mécanisme de la réaction lente de haute température est envisagé en supposant que le peroxyde d'hydrogène est le composé responsable de la ramification dégénérée. Le calcul du facteur de ramification, effectué à partir de ce mécanisme, par deux méthodes différentes, est relié à la limite réactionnelle et aux pressions partielles initiales d'oxygène et de propane. La confrontation avec l'expérience justifie de façon assez satisfaisante le mécanisme proposé.

Le pic d'arrêt de haute température, très sensible à la nature de l'hydrocarbure se manifeste dans des zones paramétriques bien définies. Le mécanisme proposé, justifié théoriquement, conduit à la formation de radicaux alcoxy. Ces radicaux sont matérialisés par une émission lumineuse importante, la formation d'aldéhydes et celle d'alcools. Le comportement du méthane, de l'éthane et des éthyléniques au moment du pic d'arrêt, est envisagé en liaison avec celui-ci.

L'ensemble de nos résultats, obtenus grâce à un nombre important de méthodes physico-chimiques, constitue une des premières études systématiques de la réaction d'oxydation de haute température des hydrocarbures saturés. Les faits nouveaux observés, en particulier, le pic d'arrêt, les luminescences, le comportement de la limite réactionnelle, les résultats analytiques, ainsi que les interprétations que nous proposons, composent l'originalité de notre travail et contribuent à mettre en lumière la diversité et la complexité de ces réactions.

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

- (1) MALLARD, LE CHATELIER. Ann. des Mines. 1885. 4. 274.
- (2) M.LUCQUIN. J.Chim.Phys.1958. 55. 827.
- (3) R.W.B.PEARSE. A.G.GAYDON. The identification of molecular spectra. Chapman et Hall.London. 1950.
- (4) W.M.MAC NEVIN. P.F.URONE. Anal.Chem. 1953. 25. 1760.  
W.M. MAC NEVIN. P.F.URONE. 5th. Symp. on the combustion.  
M.L.B.OMIETANSKI. M.L.DUNTON. Reinhold. New York. 1955. p.402.
- (5) S.SANDLER. Yu Ho CHUNG. Anal. Chem. 1958. 30. 1252.
- (6) RAM KARAN SHARMA. D.R.McLEAN. J.BARDWELL. Indian. J.Chem.3. 282. 1965.
- (7) N.N.SEMENOV. Chemical Kinetics and Chain. Reactions. Oxford, Clarendon. Press. 1935.
- (8) V.BURSIAN. V.SOROKIN. Z.Phys.Chem. 12 B. 1931. 247.
- (9) R. BEN AIM. M.LUCQUIN. J. Chim. Phys. 1959. 56. 475.
- (10) R. BEN AIM. M.LUCQUIN. J. Chim. Phys. 1959. 56. 469.
- (11) M.LUCQUIN. Rev. Inst. Franc. Pétrole. 1958. 13. 428.
- (12) M.LUCQUIN. Bull.Soc.Chim. 1958. 1003-1008.
- (13) M.VANPEE. F.GRARD. Fuel. 1955. 34. 433.
- (14) M.VANPEE. Thèse Louvain. 1955.
- (15) J.EGRET. L.R.SOCHET. M.LUCQUIN. Bull. Soc. Chim. 1965. 2205-2210.
- (16) A.D.WALSH. IX th. Symposium on Combustion. Academic. Press. New York.1963. p.1046.
- (17) F.E.MALHERBE. A.D.WALSH. Trans. Faraday. Soc. 1950. 46. 835.
- (18) M.LEFEBVRE. M.LUCQUIN. J. Chim. Phys. 1965. 62. 775.  
M.LEFEBVRE. J. Chim. Phys. 1965. 62. 784.  
Thèse. Paris 1964.

- (19) M.LOCQUENEUX-LEFEBVRE. Bull. Soc. Chim. 1966. 1417-1422.
- (20) R.MARTIN. M.NICLAUSE. M.DZIERZYNSKI. C.R.Acad. Sci. Paris. 1962. 254. 1786.
- (21) R.MARTIN. Thèse Nancy 1962.
- (22) P.BLANQUET. J. Chim. Phys. 1955. 52. 826.
- (23) R. BEN AIM. J. Chim. Phys. 1961. 58. 300.
- (24) J.CHAMBOUX. M.LUCQUIN. J. Chim. Phys. 1962. 59. 797.  
J.CHAMBOUX. Thèse Paris 1961.
- (25) L.M.POSTNIKOV. V.Ya.SHLYAPINTOKH. V.F.SHUVALOV.  
Russian. J. Phys. Chem. 1962.  
36. 1237. Zh. Fiz. Khimii. 1962.  
36. 2284.
- (26) L.M.POSTNIKOV. V.Ya.SHLYAPINTOKH. M.N.SHUMILINA.  
Kinetics and Catalysis. 1965. 6.  
161.  
Kinetika i Kataliz. 1965. 6. 185.
- (27) BLAT. GERBER. NEUMANN. Acta. Physicochim. 1939. 10. 283.
- (28) F.E.MALHERBE. A.D.WALSH. Trans. Faraday. Soc. 1950. 46.  
824.
- (29) N.W.SHU. J.BARDWELL. Canad. J.Chem. 1955. 33. 1415.
- (30) H.J.EMELEUS. J. Chem. Soc. 1926. 2948.
- (31) W.M.VAIDYA. Proc. Roy. Soc. 1934. 147. 513.
- (32) A.G.GAYDON. N.P.W.MOORE. Proc. Roy. Soc. 1955. A.233. 184.
- (33) L.M.POSTNIKOV. V.Ya.SHLYAPINTOKH. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1963.  
150. 340.
- (34) V.F.SHUVALOV. R.F.VASIL'EV. L.M.POSTNIKOV. V.Ya.SHLYAPINTOKH.  
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1963.  
148. 388-390.
- (35) G.LOREK. D.E.S. Lille 1962.
- (36) D.M.NEWITT. L.S.THORNES. J. Amer. Chem. Soc. 1937. 1669-1676.

- (37) J.H.KNOX. 7 th. Symposium on Combustion, Butterworths, London. 1959. p.122.
- (38) J.W.FALCONER. J.H.KNOX. Proc. Roy. Soc. 1959. A.250. 493.
- (39) C.F.CULLIS. A.FISH. J.F.GIBSON. Proc. Roy. Soc. 1965. A.284. 108-124.
- (40) FONER. HUDSON. J. Chem. Phys. 1962. 36. 2681.
- (41) C.N.SATTERFIELD. R.C.REID. J. Phys. Chem. 1955. 59. 283.
- (42) S.W.BENSON. J. Amer. Chem. Soc. 1965. 87. 972.
- (43) C.N.SATTERFIELD. R.E.WILSON. Ind. Engng. Chem. 1954. 46. 1001.
- (44) R.BURT. F.SKUSE. A.THOMAS. Comb. and Flame. 1965. 9(2). 159.
- (45) G.E.McDONALD. R.L.SCHALLA. Natl. Advisory Comm. Aeronaut.NACA. RM.E. 1952. 52. 617.
- (46) J.H.KNOX. Comb. and Flame. 1965. 9. 297.
- (47) D.E.HOARE. J.B.PROTHERO. A.D.WALSH. Trans. Faraday. Soc. 1959. 55. 548.
- (48) R.R.BALDWIN. D.BRATTAN. 8 th. Symposium. on Combustion. Williams et Wilkins, Baltimore. 1962. p.110.
- (49) V.Ya.SHTERN. The gas phase oxidation of hydrocarbons. Pergamon Press. Paris. 1964. p.330.
- (50) ENIKOLOPYZN. NALBANDYAN. Russian. J. Phys. Chem. 1961. 35. 512.
- (51) V.N.KONDRATEV. Chemical Kinetics of gas reactions. Pergamon Press. Paris 1964. p.589.
- (52) B.LEWIS. G. VON ELBE. Combustion Flames and Explosions of gases. Academic. Press. New York 1961.
- (53) P.GRAY. A.WILLIAMS. Trans. Faraday. Soc. 1959. 55. 760.
- (54) F.F.RUST. F.H.SEUBOLD. W.E.WAUGHAN. J. Amer. Chem. Soc. 1950. 72. 338.
- (55) R.F. VASIL'EV. I.F.RUSINA. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1964. 156. 1402.
- (56) J.H.KNOX. C.H.J.WELLS. Trans. Faraday. Soc. 1963. 59. 2786.  
1963. 59. 2801.

# PLAN DU TRAVAIL

## INTRODUCTION

### Première Partie

#### METHODE EXPERIMENTALE

##### Chapitre I

##### L'APPAREIL

p.I

##### Chapitre II

##### METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION

p.3

##### I. - VARIATION DE PRESSION $\Delta p$

##### II. - VITESSE DE REACTION W

1°) Etude théorique du problème.

2°) Réalisation.

3°) Vérification de l'efficacité du système différentiateur.

##### III. - ENREGISTREMENT SIMULTANE DE LA VITESSE DE REACTION ET DE LA VARIATION DE PRESSION .

##### IV. - EMISSION LUMINEUSE.

1°) Le système optique.

2°) Le photomultiplicateur.

##### Chapitre III

##### METHODES D'ANALYSE

p.I2

##### I. - METHODE DE PIEGEAGE.

##### II. - ANALYSE POLAROGRAPHIQUE.

##### III. - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE.

## Deuxième Partie

### R E S U L T A T S

#### INTRODUCTION

p.17

#### Chapitre I

#### MORPHOLOGIE

p.23

#### I. - L'INFLAMMATION NORMALE ET DE DEUXIEME STADE DES HYDROCARBURES.

#### II. - ETUDE DETAILLEE DE LA MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION DU PROPANE.

1°) Diagramme pression - température 50 et 33,3 %.

2°) Diagramme isotherme 429 - 430°C.

#### Chapitre II

#### LA REACTION LENTE ET LE PIC D'ARRET DE HAUTE TEMPERATURE (généralités)

p.28

#### I. - EVOLUTION EN FONCTION DES PARAMETRES T, C, P.

1°) Influence de la température.

2°) Influence de la concentration.

3°) Influence de la pression.

#### II. - VITESSE DE REACTION ET EMISSION LUMINEUSE.

1°) Comparaison des courbes d'intensité et de vitesse de réaction.

2°) Importance de la queue de luminescence en fonction de la pression.

3°) Recherche d'une relation entre la vitesse de réaction W et l'intensité lumineuse I.

4°) Etude de la queue de luminescence à fort avancement de la réaction.

5°) Etude de la limite réactionnelle.

#### III. - NATURE DE L'EMISSION LUMINEUSE.

### Chapitre III

#### LE DOMAINE D'INTERACTION DES MECANISMES DE BASSE ET HAUTE TEMPERATURE.

p.43

### Chapitre IV

#### MECANISME DE LA REACTION LENTE DE HAUTE TEMPERATURE.

p.46

#### I. - GENERALITES.

#### II. - LE MECANISME.

- 1°) Réaction d'initiation.
- 2°) Réactions de propagation.
- 3°) La ramification.
- 4°) Réactions de rupture.

#### III. - CONSEQUENCES.

- 1°) Calcul du facteur de ramification.
- 2°) Equation de la limite réactionnelle.
- 3°) Evolution du facteur de ramification en fonction des paramètres Pression et Concentration.

### Chapitre V

#### LE PIC D'ARRET DE HAUTE TEMPERATURE

p.63

#### I. - DIFFERENTS ASPECTS DU PIC D'ARRET DE HAUTE TEMPERATURE.

#### II. - LE MECANISME DU PIC D'ARRET.

- 1°) Existence du radical  $RO_2^{\cdot}$ .
- 2°) Formation et décomposition du peroxyde.

#### III. - RESULTATS ANALYTIQUES.

- 1°) Rapport entre le pic d'arrêt et la concentration en oxygène.
- 2°) Dosages polarographiques des aldéhydes et du peroxyde d'hydrogène.

3°) Dosage des alcools.

4°) Dosage des hydrocarbures.

C O N C L U S I O N

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

•• -oOo-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LASERS CHIMIQUES"

Vu et Approuvé

Lille, le 30 Janvier 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Lille

Pour le Doyen empêché

L'Assesseur

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de L'Académie de Lille

G. DEBEYRE

