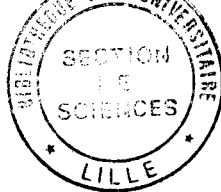


50376  
1967  
88



50376  
1967  
88

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

-----

MEMOIRE

Pour l'Obtention du  
DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES  
de Sciences Physiques

-----

OKYDATION DE BASSE TEMPERATURE DU NEOPENTANE

par Daniel SCACHE

JURY :

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Monsieur LUCQUIN  | Président  |
| Monsieur GOUDMAND | )          |
|                   | (          |
| Monsieur BASSERY  | )          |
|                   | Examineurs |

LILLE, le 29 JUIN 1967.

Que Monsieur LUCQUIN, Professeur à la FACULTE DES SCIENCES DE LILLE, me permette de le remercier, au nom de tous mes Collègues Instituteurs, pour l'aide morale et intellectuelle qu'il n'a cessé de nous prodiguer, en propédeutique, après notre longue interruption d'études.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs EGRET, ANTONIK et MERIAUX, Assistants, pour leur bienveillante compréhension.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de CHIMIE de la COMBUSTION, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur LUCQUIN. Je tiens à lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les moyens qu'il s'est efforcé de mettre à ma disposition.

Que Messieurs GOUDMAND et BASSERY soient assurés de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font en participant au Jury.

Je suis heureux d'adresser à Monsieur ANTONIK, Assistant, ma profonde gratitude pour m'avoir initié à la recherche.

Je remercie également Mademoiselle LEMENU, Aide-Chimiste au C.N.R.S., qui a contribué à la réalisation de ces expériences.

## I - INTRODUCTION

-----

L'oxydation des hydrocarbures saturés a lieu selon deux mécanismes distincts, l'un de basse température entre 250 et 350°C, l'autre de haute température au-dessus de 400°C.

Ces réactions d'oxydation et de combustion ne varient pas d'une manière régulière; de nombreuses discontinuités ont été observées en relation avec différentes conditions critiques.

Aux basses températures un diagramme d'explosions (pression, température) comporte :

- a) Une zone de réaction lente qui se subdivise en deux régions :
  - L'une relative à une réaction en chaîne linéaire.
  - L'autre à une réaction en chaîne ramifiée, une limite correspondant à un facteur de ramification nul les sépare.
- b) Une zone de flammes froides relative à un phénomène le plus souvent périodique.
- c) Une zone de flammes normales de second stade ( $F.N_2$ ).

Ces limites, et en particulier celle qui existe entre les flammes froides et les flammes normales de second stade, permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur la cinétique et le mécanisme de l'oxydation. Nous avons obtenu d'autre part un autre domaine, celui du pic d'arrêt découvert par LUCQUIN (1) qui se traduit par une pulsation lumineuse et de pression en fin de réaction.

La technique utilisée pour la détermination de ces limites a été mise au point par LUCQUIN (2) : on part d'un hydrocarbure connu et en conservant le rapport combustible/comburant constant, on substitue progressivement l'hydrocarbure connu par celui dont nous voulons interpréter la morphologie. C'est ainsi que le néopentane substitué au pentane fait disparaître progressivement le lobe  $L_1$  du pentane; quand l'hydrocarbure ramifié devient l'unique combustible, seul subsiste le lobe  $L_2$ .

En travaillant sur des mélanges néopentane-méthane, EGRET, SOCHET et LUCQUIN (3) ont mis en évidence sur la limite des explosions de second stade du néopentane un nouveau lobe  $L_3$ .

Les travaux de ZEKLENBERG<sup>(4)</sup> ont montré le rôle prépondérant de certains composés intermédiaires au cours de l'oxydation du néopentane.

Nous nous sommes attachés, à l'intérieur de chaque domaine à effectuer des analyses chimiques ; à partir des résultats expérimentaux et compte tenu de l'importance des produits, nous avons essayé d'expliquer la formation des produits de la combustion et leur évolution en relation avec les conditions paramétriques du milieu réactionnel.

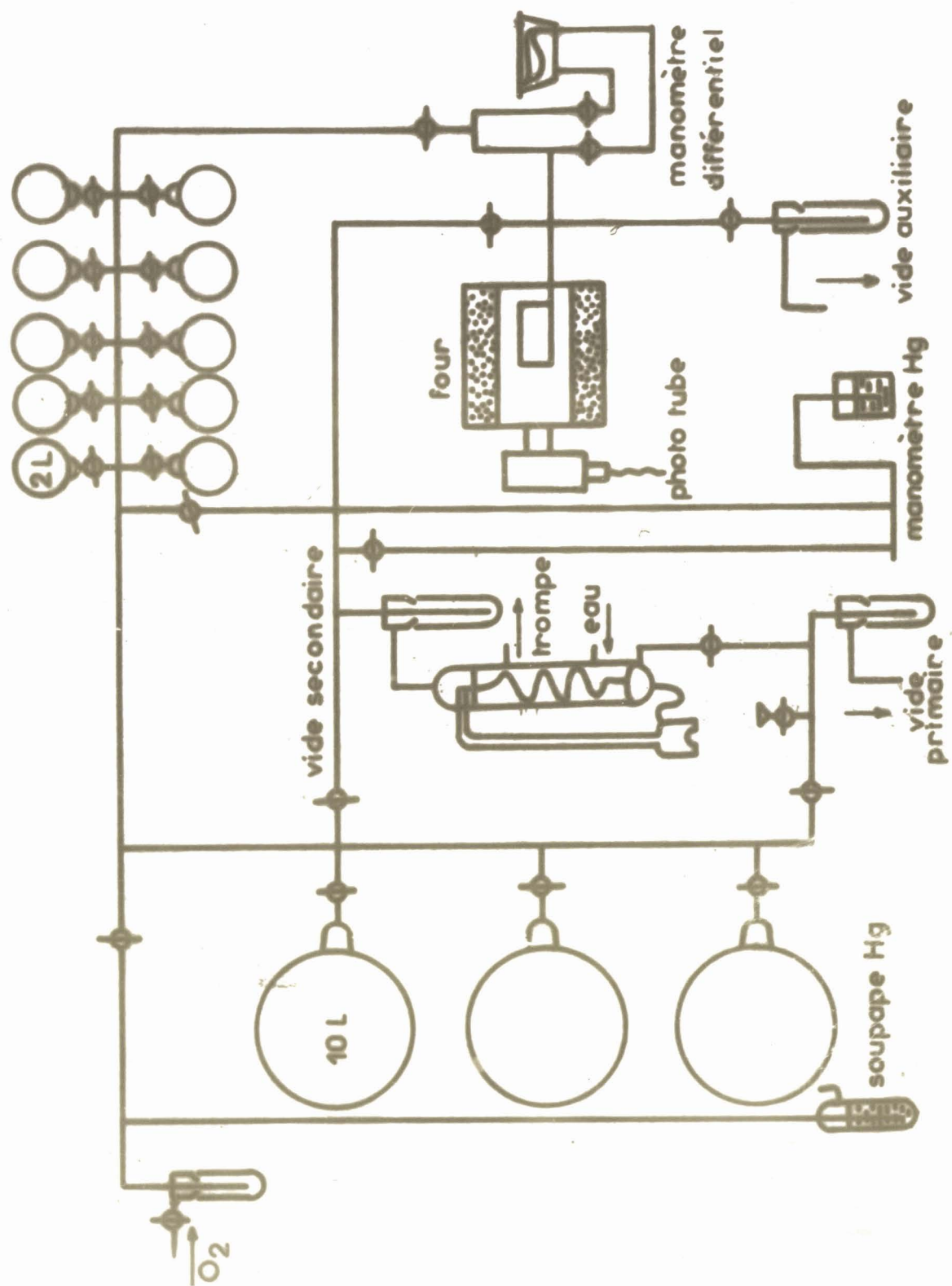


fig. 1

Schéma de l'appareil

## II - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

-----

L'appareil que nous avons construit est une adaptation de la méthode du "Pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER, perfectionné par de nombreux chercheurs. Il est représenté schématiquement sur la Fig.1, et comprend essentiellement :

- Un réacteur et ses accessoires.
- Une installation d'obtention du vide.
- Des éléments d'introduction et de stockage du gaz.
- Des appareils de mesure.
- Des instruments d'enregistrement.

### 1°) LE REACTEUR :

C'est un cylindre de pyrex de 10 cm de longueur et de 22 mm de diamètre intérieur. Un ajutage constitué par un tube de 6 mm de diamètre intérieur permet l'introduction puis l'évacuation des gaz ; il est placé légèrement en dessous du réacteur pour ne pas nuire à l'observation visuelle aux extrémités du four. Le gradient de température qui pourrait perturber les expériences est atténué par l'emploi d'un manchon en duralumin.

L'ensemble est logé à l'intérieur d'un four électrique tubulaire dont l'une des extrémités est obstruée par un bouchon d'amiante présentant une petite ouverture cylindrique en double paroi de mica qui permet la visualisation des phénomènes ; deux petits orifices livrent passage l'un à l'ajutage, l'autre à la gaine du thermocouple. A l'autre extrémité du four, est fixé un tombac que prolonge un photomultiplicateur refroidi par un ventilateur.

La température mesurée au moyen d'un thermocouple est stabilisée par un régulateur de tension, sa variation est assurée par l'intermédiaire d'un alternostat.

### 2°) INSTALLATION DE VIDE :

Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes BEAUDOIN donnant un vide dit "primaire" de  $10^{-2}$  mm de mercure et d'une trompe à vapeur de mercure susceptible de fournir un vide dit "secondaire" de  $10^{-4}$  mm de mercure. Une pompe auxiliaire permet de vidanger le réacteur.

3°) LES ELEMENTS D'INTRODUCTION ET DE STOCKAGE DES GAZ :

- 3 ballons de 10 litres renferment de l'oxygène.
- 10 ballons de 2 litres destinés à être mis directement en communication avec le réacteur, contiennent le mélange hydrocarbure-oxygène, dans des proportions déterminées.

Pour remplir ces différents éléments, nous avons placé un piège pouvant être refroidi par le mélange acétone-carboglace ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) qui condense les impuretés liquéfiables de l'oxygène.

4°) LES APPAREILS DE MESURE :

Ils comprennent :

- un thermocouple chromel.Alumel dont la soudure froide est thermostatée par l'eau contenue dans un Dewar et la soudure chaude logée au niveau du réacteur.
- un photomultiplicateur alimenté par une haute tension variable permettant différentes sensibilités.
- des manomètres de 2 types :
  - un manomètre différentiel pour mesurer la variation de pression qui se produit au cours de la réaction.
  - un manomètre à mercure pour mesurer la pression des gaz.

5°) DES INSTRUMENTS D'ENREGISTREMENTS :

- Le graphispot "SEFRAM" qui comporte une cellule photorésistante.
- Le "VARIAN" en relation avec le photomultiplicateur, la totalité de l'échelle représente 10 mV.



### III - PRODUITS UTILISES ET METHODE

-----

#### A) PRODUITS UTILISES :

- L'oxygène provient de l'air liquide, il est purifié par passage dans un piège refroidi à  $-80^{\circ}\text{C}$ .
- Le néopentane est celui de la "PHILLIPS PETROLEUM COMPANY". C'est du Research Grade titrant 99,97 % de pureté.

#### B) MODE OPERATOIRE :

Outre les possibilités de détermination des limites d'explosions et de mesure des périodes d'induction, un dispositif de piégage à la sortie du réacteur permet l'analyse chimique des produits à divers stades du déroulement de la réaction.

##### 1°) Préparation des mélanges :

On effectue d'abord un vide dans tout l'appareil puis on introduit l'hydrocarbure jusqu'à la pression désirée dans la réserve; on pompe de nouveau jusqu'à ce qu'on obtienne un vide satisfaisant. On introduit l'oxygène en ouvrant le robinet à partir du moment où la pression du comburant dans les canalisations est supérieure à celle de l'hydrocarbure à l'intérieure du ballon.

##### 2°) Obtention du vide au cours des manipulations :

Nous avons adopté un temps de pompage de 10 mn entre chaque introduction des gaz; le vide reste sensiblement constant et on peut admettre que la paroi du réacteur se trouve dans le même état au moment de chaque expérience.

##### 3°) Détermination des limites :

On se place à l'intérieur du domaine d'explosion et on se rapproche progressivement de la zone de réaction lente.

On opère de deux manières :

- Si la limite varie peu avec la température, nous nous déplaçons suivant un isotherme et faisons varier la pression.
- Si la limite varie peu avec la pression, nous nous déplaçons suivant un isobare.

La détermination de ces limites s'obtient :

- Par la méthode visuelle qui permet de distinguer les explosions froides de celles de second stade mais qui nécessite une obscurité complète.
- Par l'utilisation du photomultiplicateur et d'un enregistreur "VARIAN" au cours de l'expérience.
- Par l'usage du manomètre différentiel.

#### 4°) Piégeage et analyse des produits de la réaction :

Au niveau du réacteur, un circuit annexe en relation d'une part avec le réacteur, d'autre part avec la pompe auxiliaire de vidange du réacteur, comporte deux pièges susceptibles d'être refroidis par de l'azote liquide. Nous avons toujours opéré de la façon suivante :

- Une manipulation sans dosage qui permet de repérer exactement le lieu et l'instant de l'analyse des produits.
- Une manipulation avec dosage s'effectuant dans les mêmes conditions paramétriques que la précédente. Au moment opportun, par la pompe auxiliaire, on refroidit brutalement les produits de la réaction qui, grâce à l'azote liquide, restent figés. On les réchauffe à température ambiante puis on les reprend par un solvant (l'eau par exemple).

L'analyse des produits a été effectuée par polarographie où l'on enregistre la tension appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse et l'intensité du courant qui traverse la cellule à chaque tension. L'amplitude des paliers d'intensité de la courbe enregistrée est proportionnelle à la concentration des corps électrolysés. La valeur de la tension de demi palier, propre à chaque corps réduit, permet ou facilite son identification relative.

Le polarographe utilisé est un radiomètre, type  $PO_4$ , avec une électrode à goutte de mercure reliée à une électrode de référence au calomel saturé. Les électrolytes employés étaient une solution de chlorure de lithium 0,05 M/l et d'hydroxyde de

lithium 0,05 M/l. Les gaz dissous notamment l'oxygène ont été chassés par un barbotage préalable de 15 mm dans l'azote.

Toutes les opérations ont été effectuées avec le maximum de standardisation pour limiter la durée et diminuer les risques d'irreproductibilité.

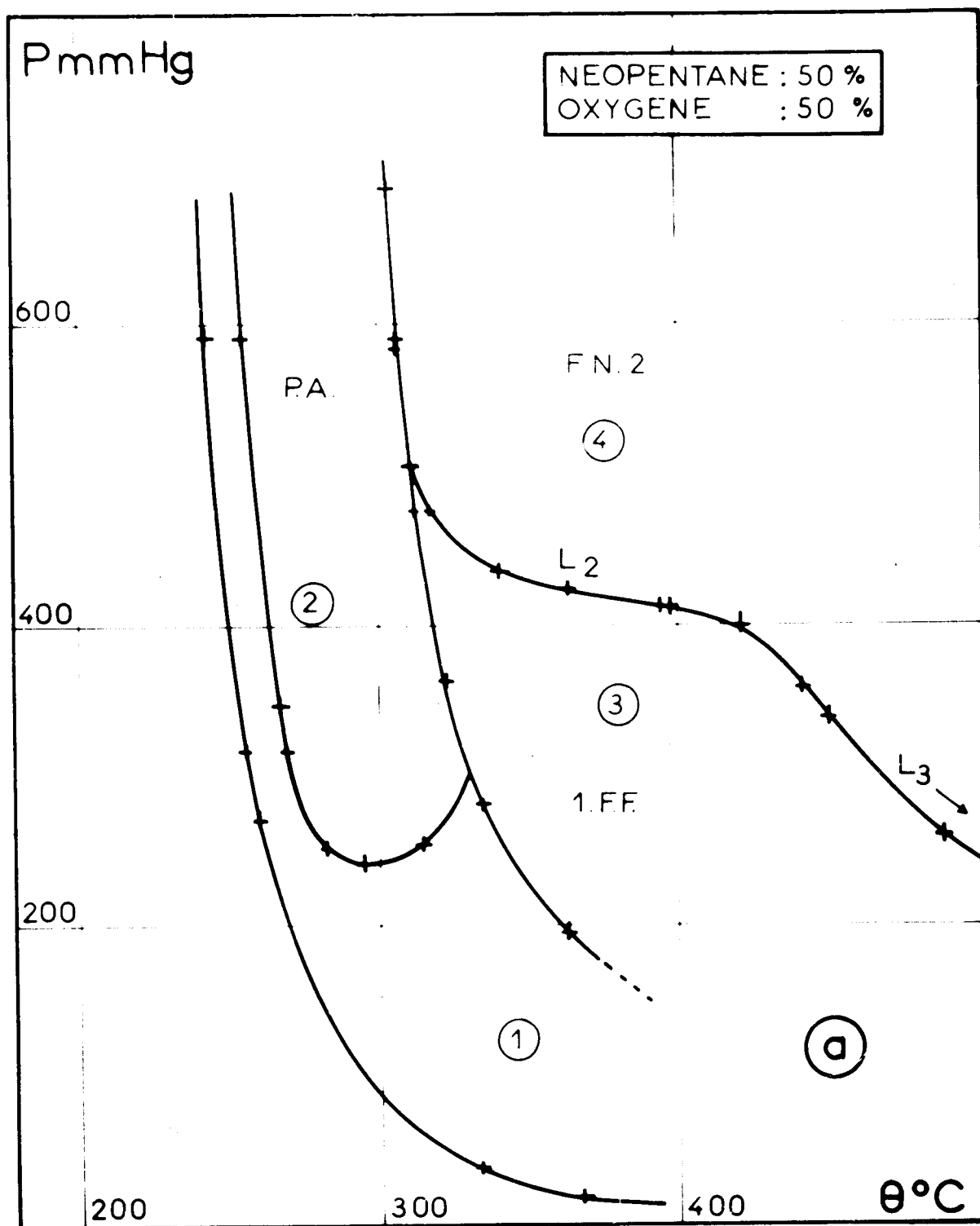


fig. 2

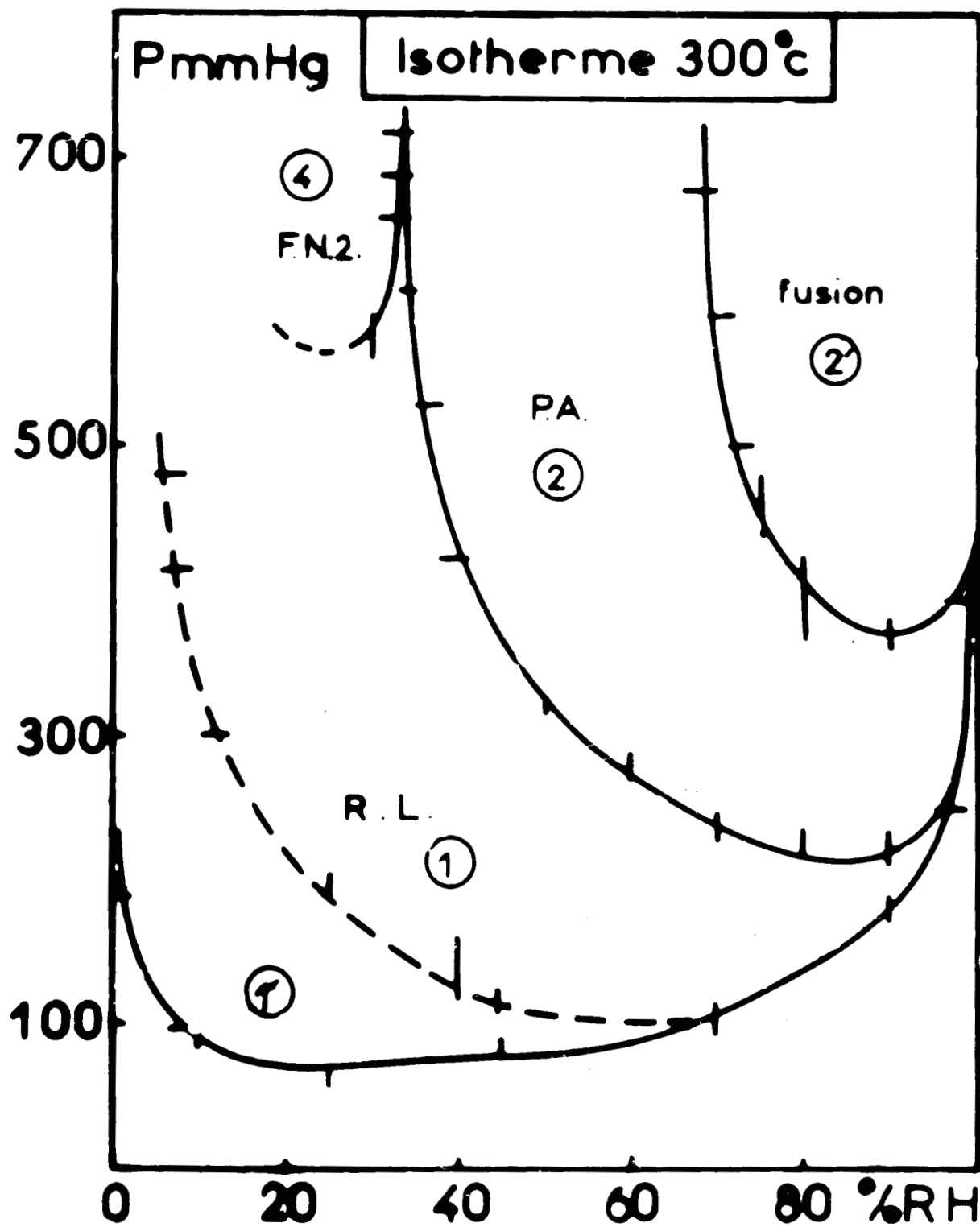


Fig. 3

#### IV - RESULTATS

##### A) INTRODUCTION :

L'équivalence de toutes les liaisons C-C et C-H a orienté notre choix vers le néopentane.

Pour interpréter ses résultats sur la morphologie LUCQUIN <sup>(5)</sup> a proposé un mécanisme de dégradation de la molécule se produisant par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde ou un dialkyl peroxyde  $(CH_3)_3 C-CH_2 - OOX$  qui se décomposerait par rupture de la liaison O-O avec élimination de formaldéhyde.

Les travaux d'ENGEL <sup>(6)</sup> s'appuient sur une pyrolyse induite du néopentane en isobutène et en méthane; chaque molécule d'oxygène consommant 5 à 15 molécules de produits.

Une étude systématique a été entreprise en 1962 par ZELEENBERG <sup>(4)</sup> sur des bases analytiques. Par chromatographie il a mis en évidence les produits suivants :

-Isobutène - acétone - isobutanal - diméthyl 2 propanal - méthanol - diméthyl 2 propanol - oxyde d'isobutène - époxyde 1-3 diméthyl propane - propène - gaz carbonique - acétaldéhyde - oxyde de propène - alcool tertiobutylique et eau.

Il a suivi leur accumulation en fonction du temps, mais malheureusement pour une seule concentration. l'isobutanal, l'isobutène et l'acétone sont en concentration majeure par rapport aux autres produits; le premier produit nommé s'accumulant le plus rapidement.

Nous nous sommes attachés à poursuivre et à compléter ces dosages en nous plaçant à l'intérieur des différents domaines délimités par une étude morphologique.

##### B) DIAGRAMMES :

Les résultats morphologiques que nous présentons concernent essentiellement :

- un diagramme isochoire 50 %.
- un diagramme isotherme 300°C.

1°) Diagramme 50 % néopentane - 50 % oxygène (Fig. 2) :

Ce diagramme diffère notablement de ceux de la plupart des autres hydrocarbures par l'absence de périodicité dans le domaine d'inflammation froide (3). Cette absence est totale quelque soit la concentration. Ce cas est absolument unique ; en effet, pour tous les composés organiques qui présentent un mécanisme de basse température, il existe toujours une périodicité dans le domaine de flammes froides.

La limite des explosions de second stade (4) comporte deux lobes  $L_2$  et  $L_3$  (ce dernier non représenté ici).

La zone (1) est le domaine de la réaction lente en chaînes ramifiées, la zone (2) celui du pic d'arrêt. La courbe de gauche est la limite de luminescence, ou limite réactionnelle. Elle correspond sensiblement à la disparition de la réaction en chaînes ramifiées.

2°) Diagramme isotherme 300°C (Fig.3) :

Vers les hautes pressions et à gauche se situe le domaine des explosions de second stade.

La zone de réaction lente est complexe.

- le domaine (2) est compris entre la limite d'apparition du pic d'arrêt et la limite de fusion. Il correspond à une réaction lente suivie de son pic d'arrêt ; celui-ci étant séparé du maximum d'intensité lumineuse par un temps  $\tau \neq 0$ .

- Le domaine (2') à partir de la limite de fusion et jusqu'à la limite réactionnelle du côté des grandes concentrations en hydrocarbure est celui où le pic d'arrêt se superpose au maximum d'intensité lumineuse de la réaction lente.

- Vers les hautes concentrations en comburant, le domaine compris entre la limite réactionnelle et la limite d'apparition du pic d'arrêt, se sépare en 2 parties (1 et 1'). Dans la zone (1), les enregistrements lumineux font apparaître deux maximum d'intensité lumineuse, dans la zone (1'), seul subsiste le premier maximum qui possède les propriétés suivantes :

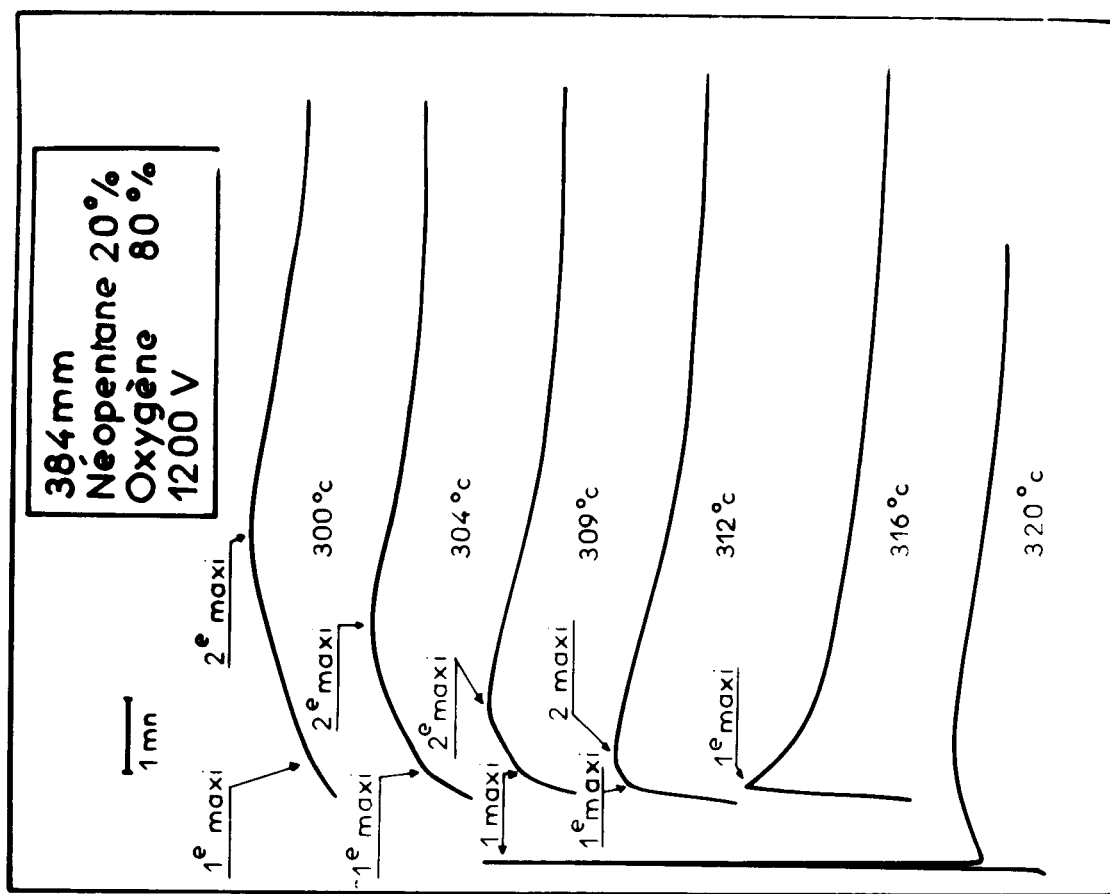
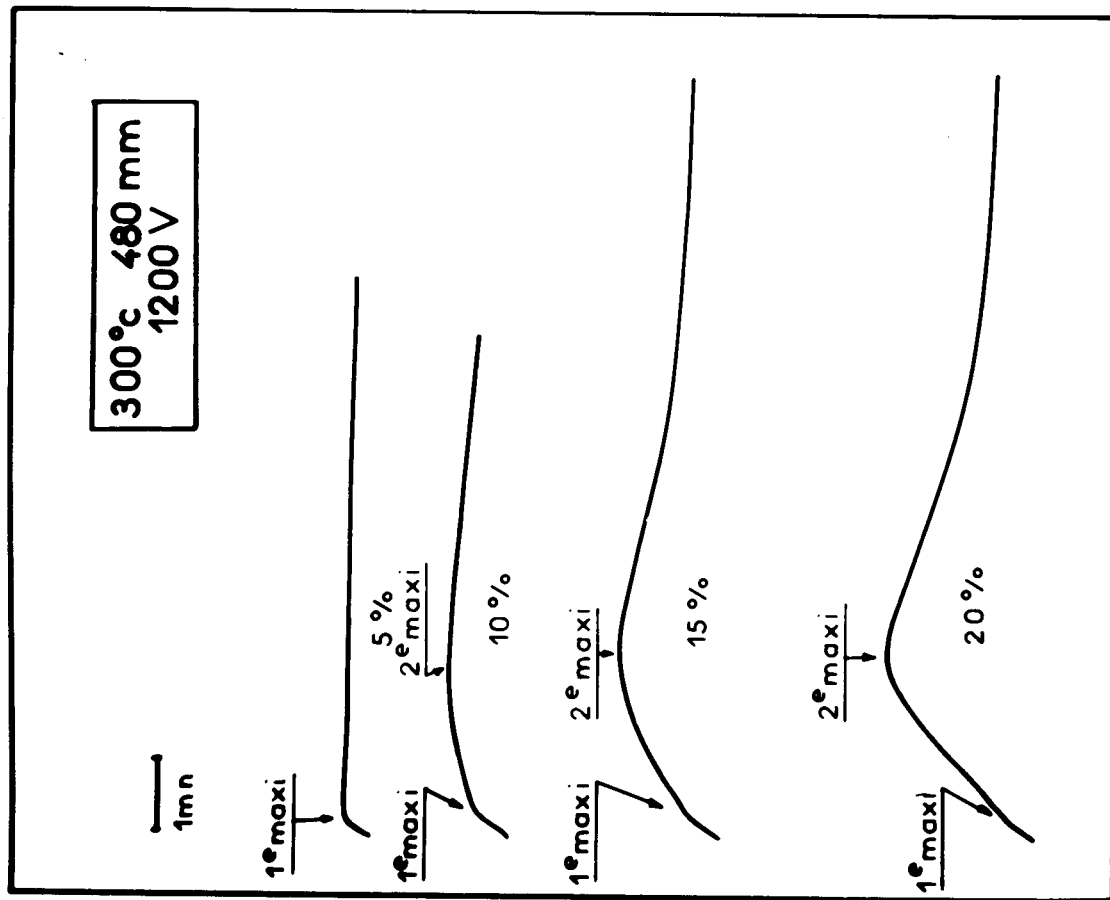


Fig. 4



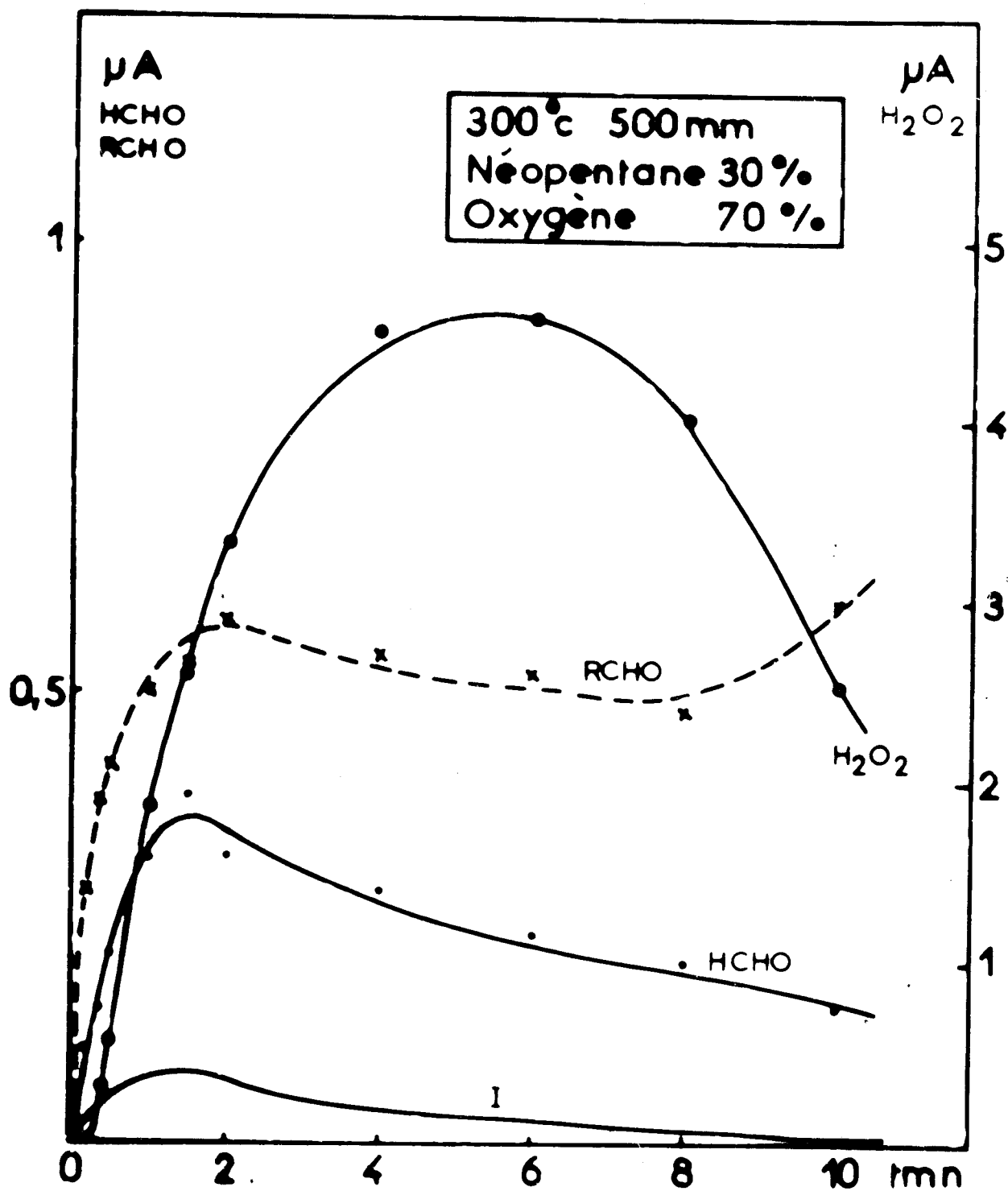


Fig. 5

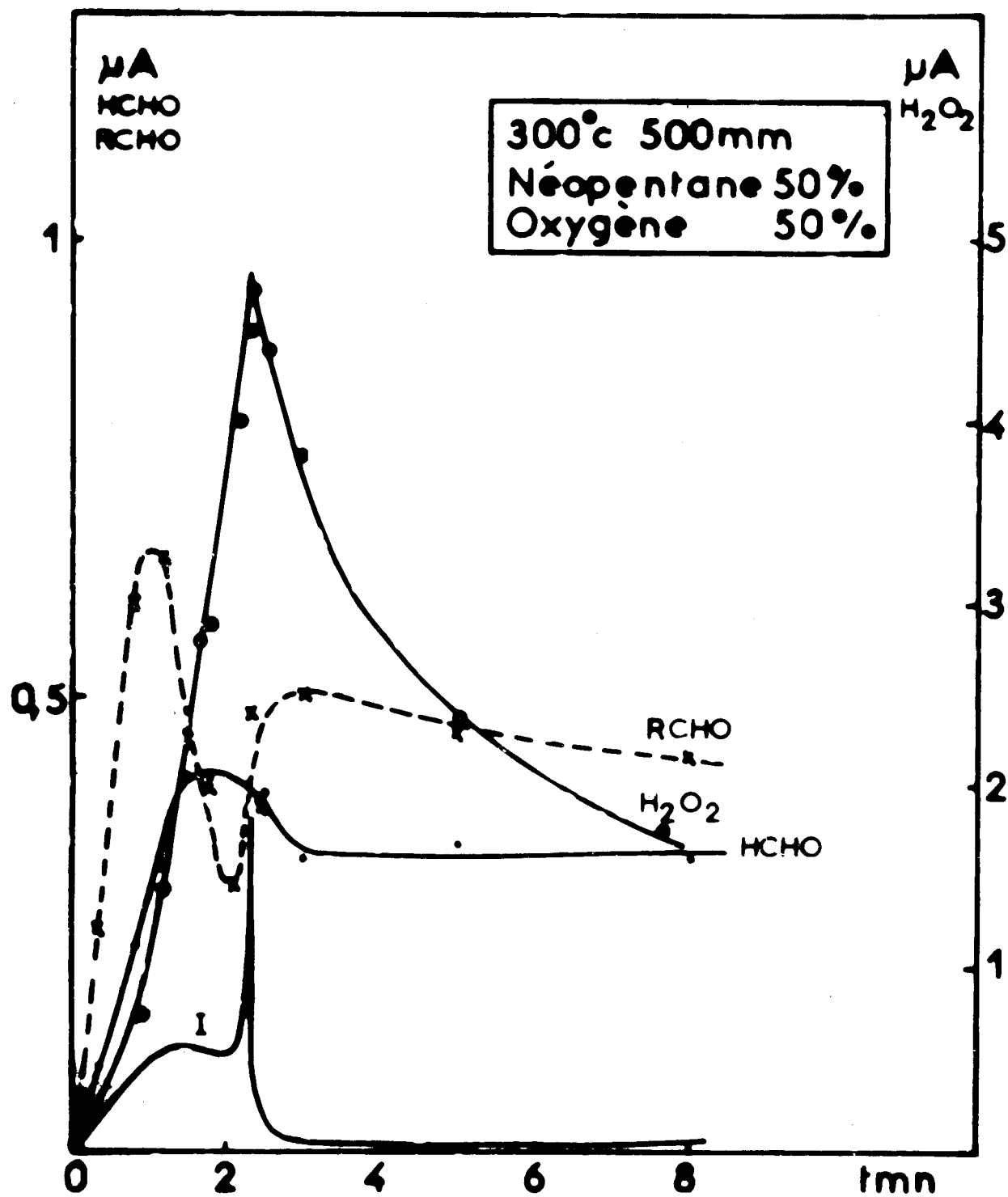


Fig. 6

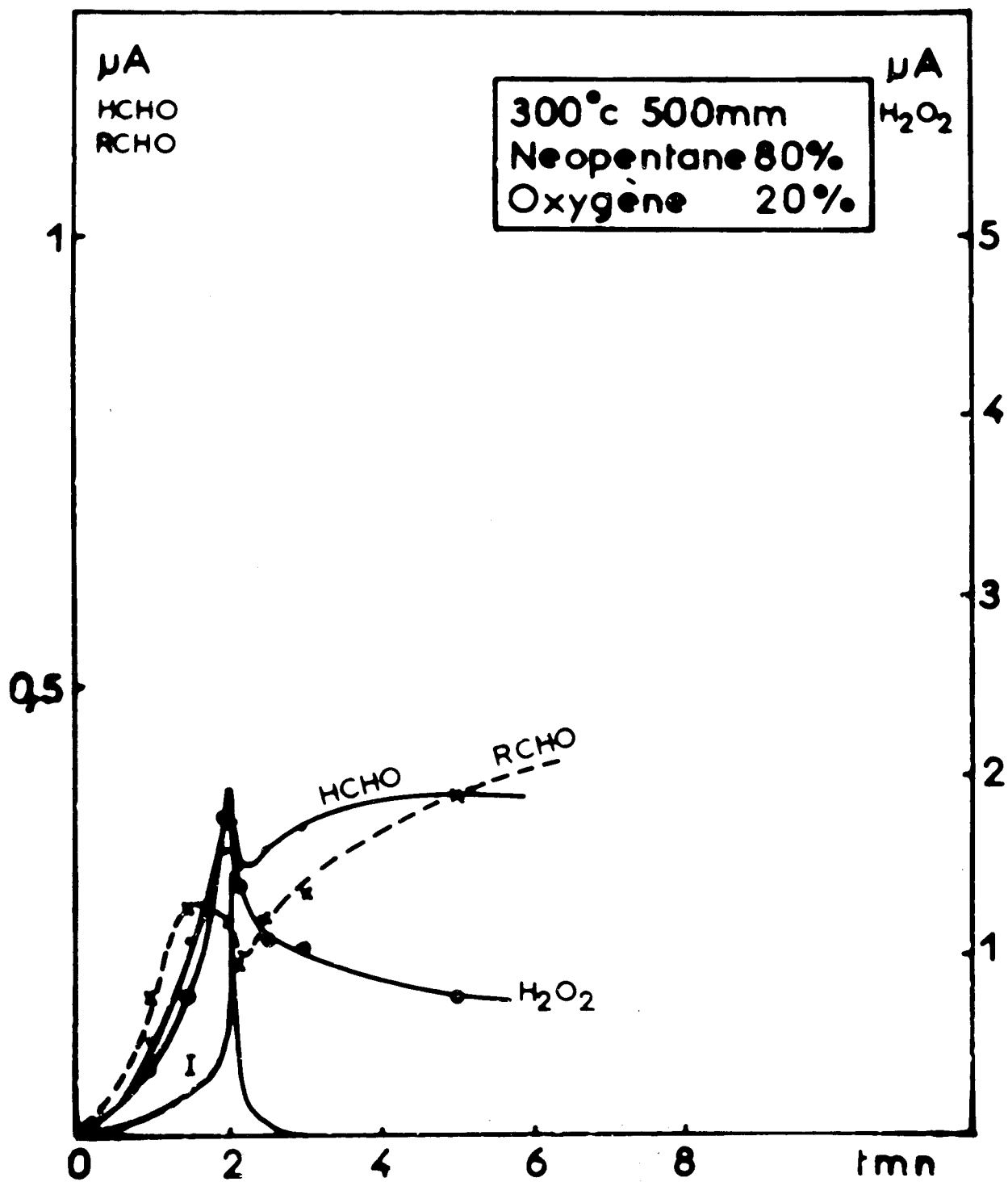


Fig. 7

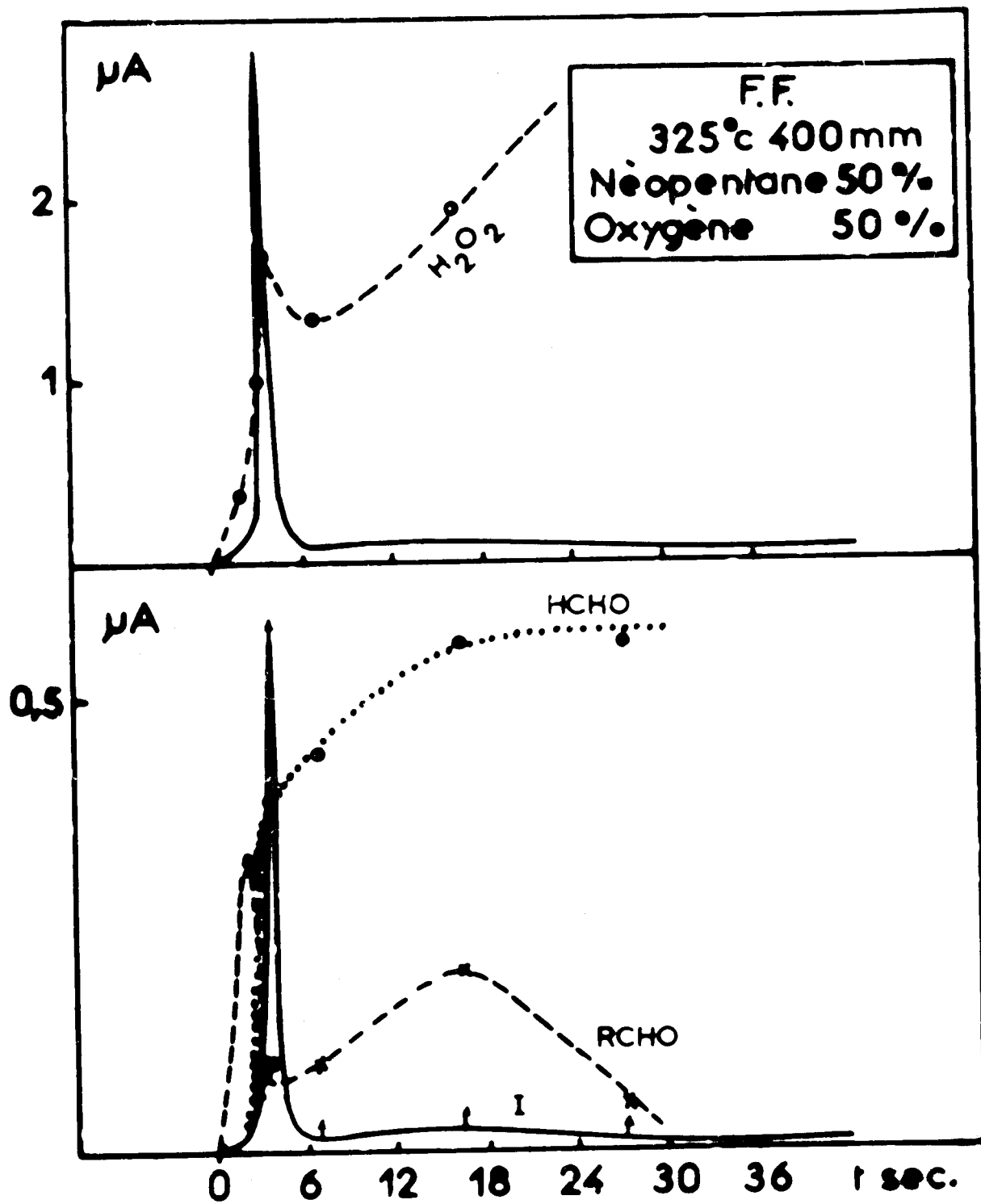


Fig. 8

- il se manifeste seul, apparemment sans période d'induction, du côté des grandes concentrations en oxygène et vers les basses pressions (Fig.3).

- Il n'est plus décelable aux concentrations plus élevées en hydrocarbure, on peut donc penser, que le mécanisme qui en découle diminue d'importance, quand la concentration en hydrocarbure augmente. Ceci est d'ailleurs confirmé par le relèvement de la limite réactionnelle vers les grandes concentrations en hydrocarbure.

- Il ne se manifeste nettement qu'à partir d'une certaine température (inférieure à 290°C), mais alors à partir de ce moment, quand la température croît, il s'accroît très rapidement et devient prépondérant; on pense que c'est ce premier phénomène qui est à l'origine de l'explosion froide (Fig.4).

### C) DOSAGES DES PRODUITS AU COURS DE LA REACTION :

Nous n'avons pas repris les dosages chromatographiques de ZEELENBERG<sup>(4)</sup> qui a mis en évidence trois produits principaux : isobutanal, isobutène et acétone ; par contre, nous nous sommes attachés à doser par polarographie le peroxyde d'hydrogène, le formaldéhyde et les aldéhydes ; par cette méthode, seuls, les produits solubles dans l'eau ont été analysés.

Nous avons reporté les résultats de dosages concernant :

- la zone de réaction lente (mélange 30 % Fig.5).
- la zone de réaction lente avec pic d'arrêt séparé du maximum d'intensité lumineuse (mélange 50 % Fig.6).
- la zone de fusion (mélange 80 % Fig.7).
- La Fig. 8 nous montre l'évolution des produits, au cours d'une flamme froide.

Nous constatons que :

- les aldéhydes et le formaldéhyde passent par un maximum au cours de la réaction. Au moment du pic d'arrêt on observe une nouvelle accumulation d'aldéhydes; par contre, le formaldéhyde reste sensiblement stationnaire.

Le peroxyde d'hydrogène suit en première approximation la variation de la pression totale, sauf au moment du pic d'arrêt où il chute brutalement.

Au cours d'une flamme froide on constate :

- une diminution rapide des aldéhydes.

- une accumulation de peroxyde d'hydrogène et de formaldéhyde.

D) SCHEMA REACTIONNEL :

Le schéma réactionnel que nous proposons repose en plus sur les arguments théoriques et expérimentaux suivants :

1°) Aspect thermique de la relation lente :

BEN AIM et LUCQUIN (7) en mesurant l'élévation de température qui se produit au cours de la réaction lente ont mis en évidence deux maximums de température. Il est d'ailleurs probable que ces deux maximums sont intimement liés avec les deux maximums d'intensité lumineuse que nous observons.

Or, théoriquement YENIKOLOPYAN (8) a montré que deux maximums de température peuvent survenir dans un mécanisme réactionnel évoluant suivant deux stades macroscopiques :

- si les deux stades sont tous deux complexes et non autocatalytiques.
- ou alors si tous les deux sont autocatalytiques.

Par conséquent, dans l'oxydation du néopentane, il y a interférence de deux réactions en chaînes ramifiées, la première conduisant à l'explosion froide.

2°) Interprétation des résultats expérimentaux de ZELENSBERG (4) :

Après la formation initiale des radicaux, l'oxydation de l'hydrocarbure se poursuit par l'attaque de l'oxygène selon :



a) Isomérisation des radicaux  $RO_2^{\bullet}$  (Fig. 9) -

La présence, dès les premiers stades de la réaction, de composés tels que l'isobutanal, le diméthyl propanal et l'époxyde 1.3 diméthyl 2 propane ne peut s'expliquer autrement que par isomérisation des radicaux  $RO_2^{\bullet}$ .

- Isomérisation selon SEMENOV : abstraction d'H en  $\alpha$  :

# Isomérisations de $RO_2^{\cdot}$

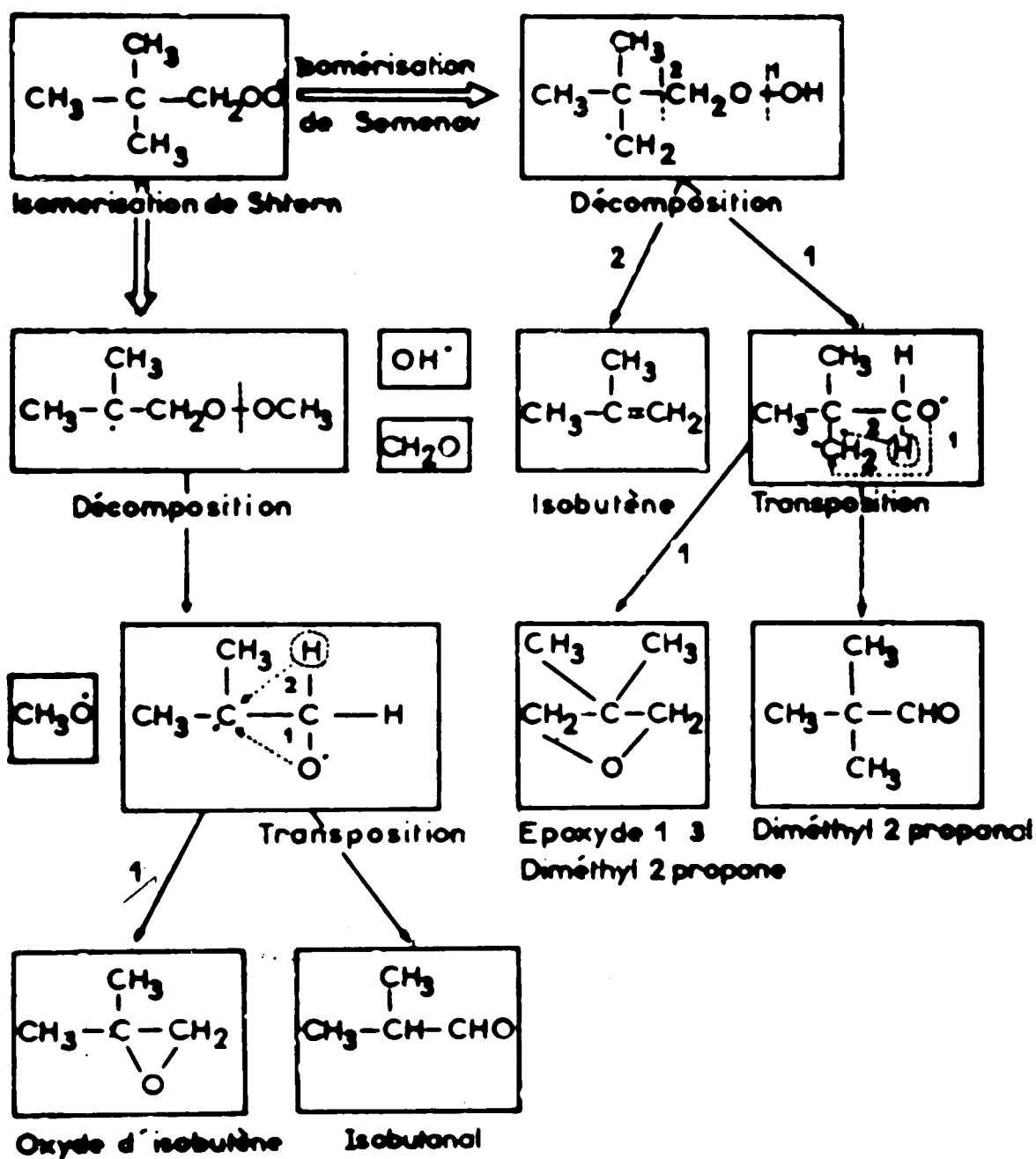
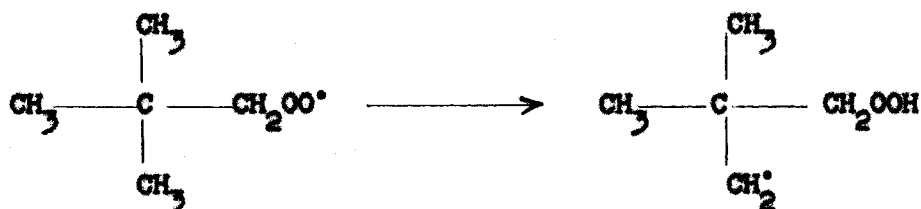
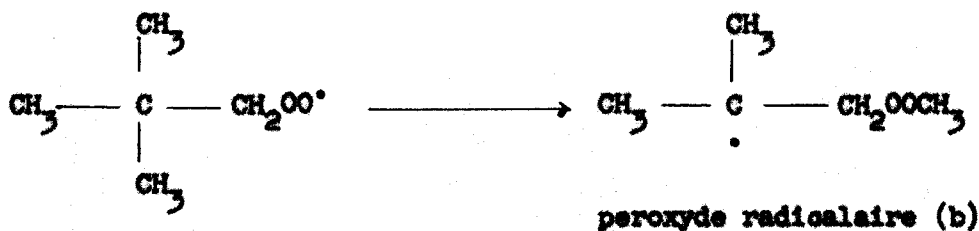


Fig. 9



hydroperoxyde radicalaire (a)

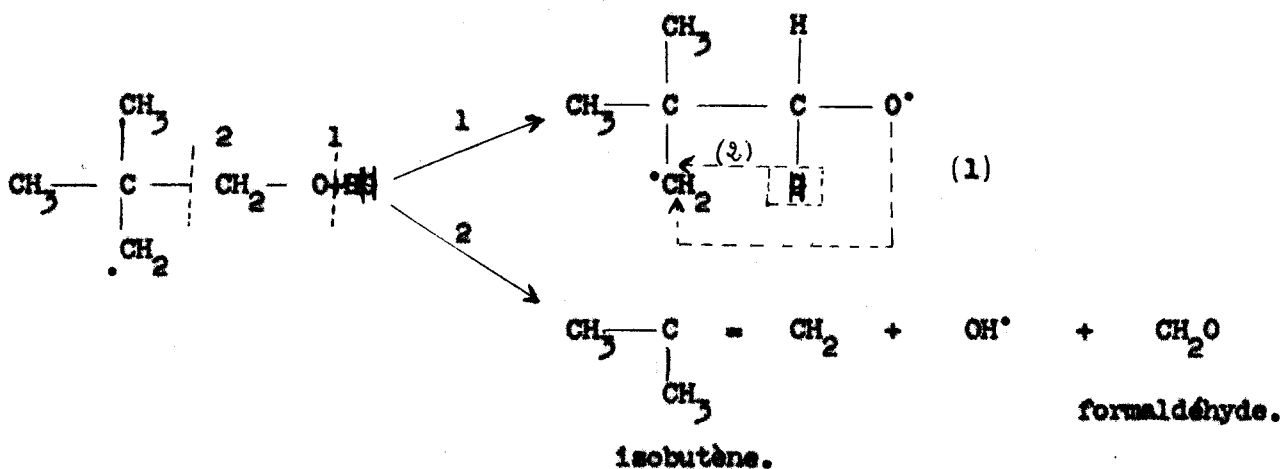
- Isomérisation selon SHTERN : abstraction d'un radical méthyl en  $\beta$  :



peroxyde radicalaire (b)

Ces radicaux formés se décomposent par coupure au niveau de la liaison O-O ou au niveau de la liaison C-C en $\alpha$  par rapport à O-O

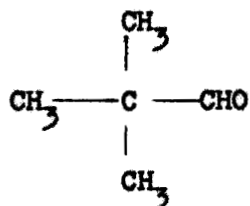
1°) Evolution de (a) :



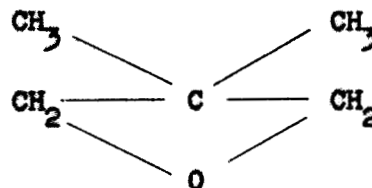


Le biradical (1) évolue de 2 façons :

- par fermeture du cycle on obtient l'époxyde.
- Par transposition d'un hydrogène, on aboutit à l'aldéhyde.

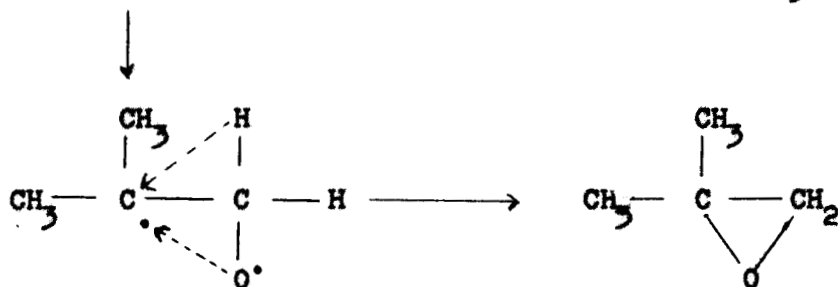
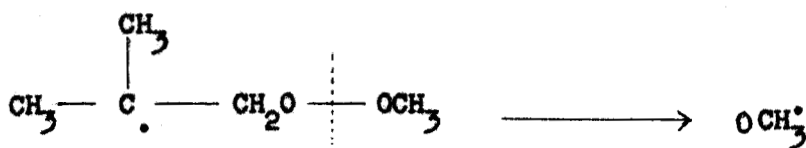


diméthyl 2 2 propanal.

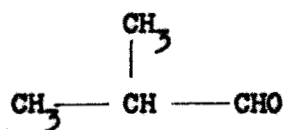


époxyde 1.3  
diméthyl 2 2 Propane.

2°) Evolution du radical tertiaire (b) :



oxyde d'isobutène



isobutanal.

# Décomposition du monohydroperoxyde

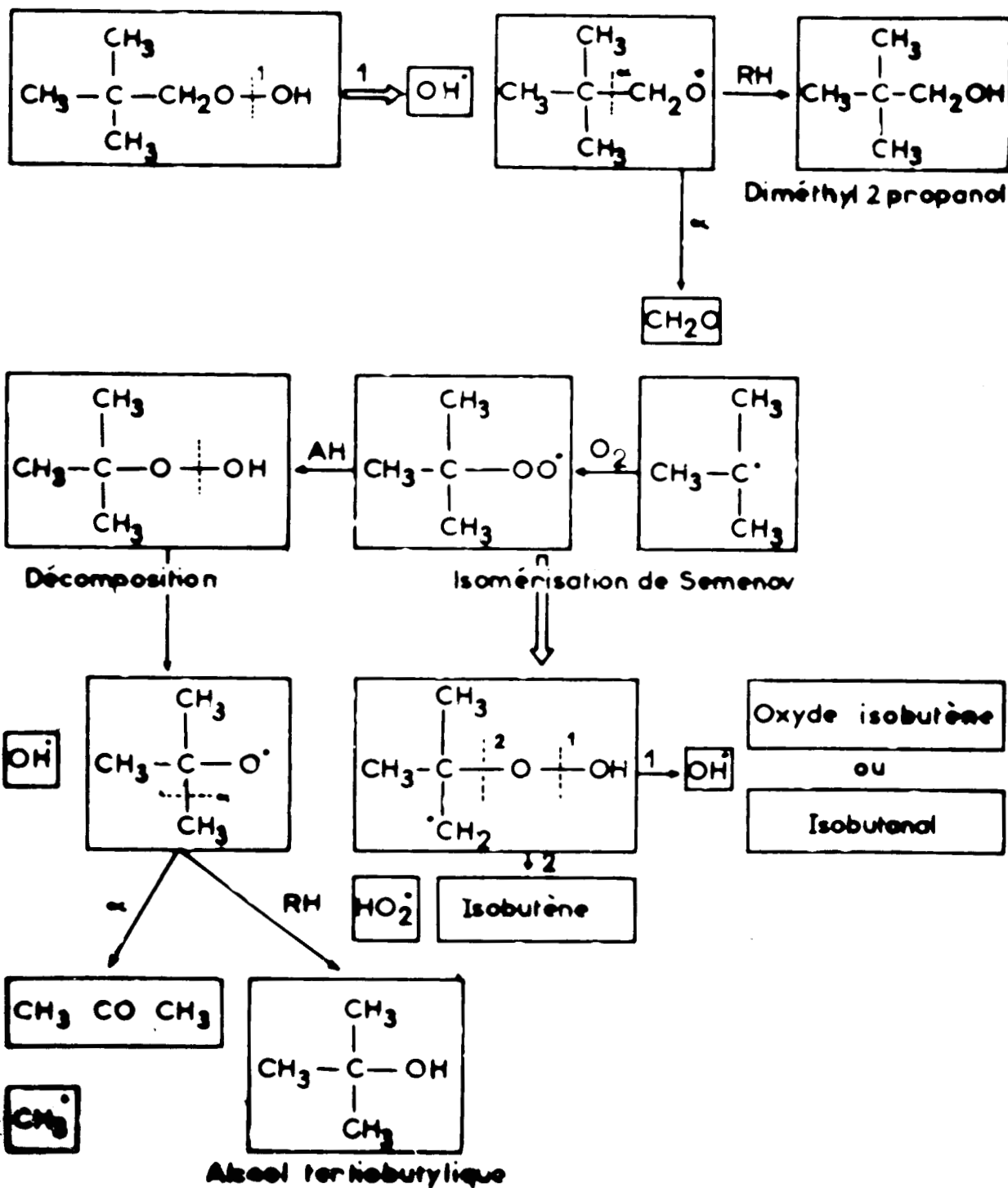


Fig. 10

b) Formation des hydroperoxydes :

Les hydroperoxydes sont formés par la réaction :



(AH symbolise surtout la molécule d'isobutanal)

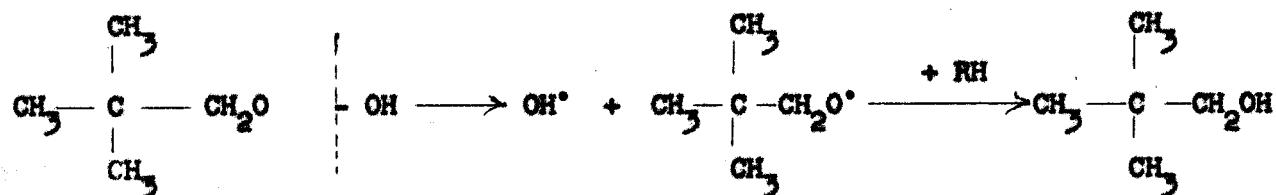
et non par la réaction :



La réaction (2) exige la rupture d'une liaison C-H qui vaut 100 kcal. pour former un composé instable dont l'énergie de liaison ROO-H n'est que de 90 kcal; elle est moins probable que la réaction (1) qui elle implique la rupture d'une liaison aldéhydique qui vaut environ 80 kcal.

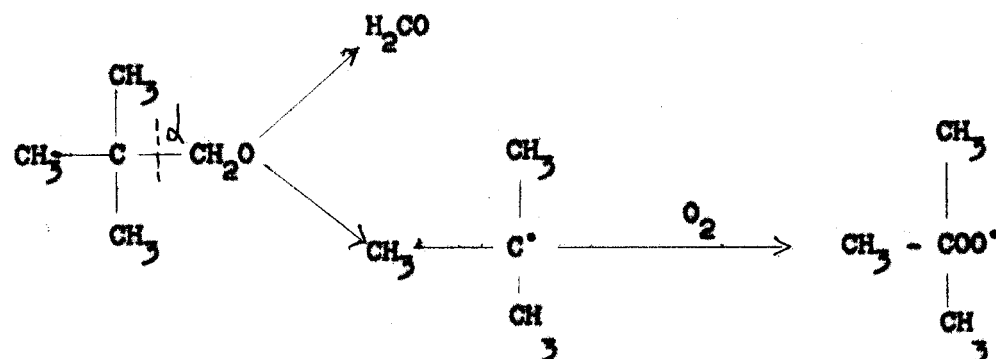
La réaction d'abstraction d'H à partir du composé aldéhydique est plus facile qu'à partir de l'hydrocarbure ramifié à cause du plus grand encombrement stérique.

c) Décomposition des hydroperoxydes (Fig. 10) :



diméthyl 2 2 propanol

Mais le radical alcoyle subit aussi très facilement la coupure en  $\downarrow$  :

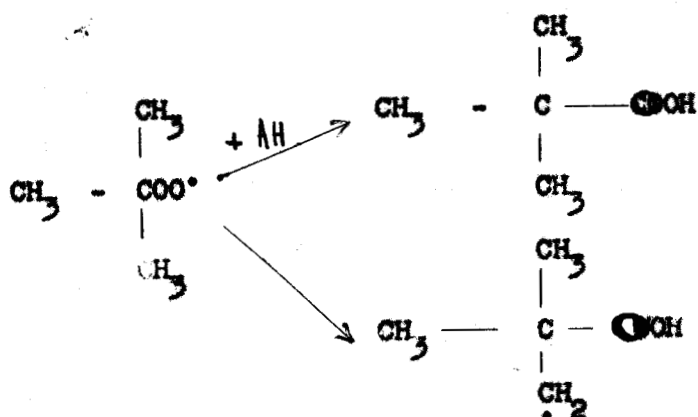


Ce nouveau radical  $RO_2^\bullet$  formé peut à son tour :

- ou bien s'isomériser et cette isomérisation est favorisée par une élévation de température car l'énergie d'activation d'une telle réaction est assez élevée.

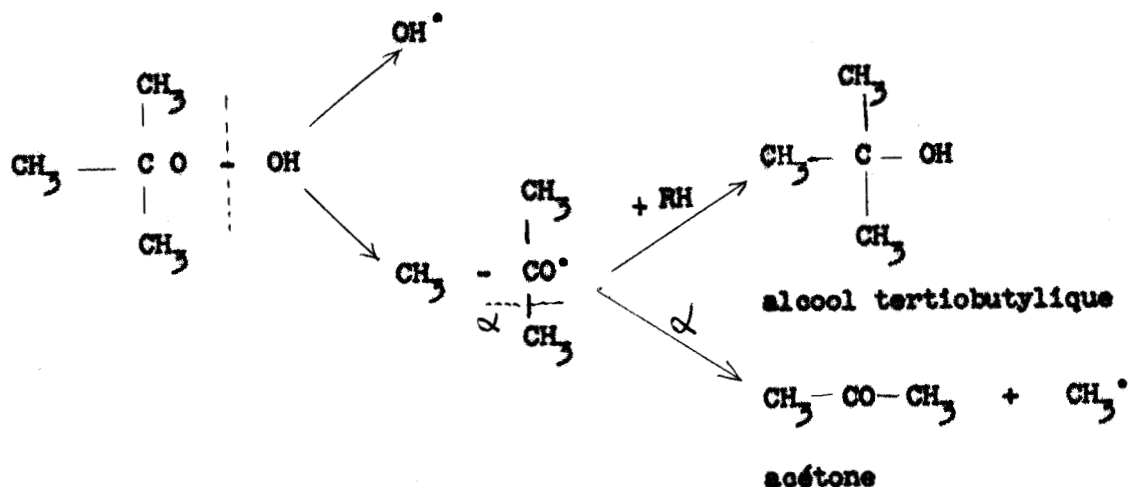
- ou bien enlever un H à une autre molécule AH.

Les réactions d'isomérisation (rupture de chaîne) et de transfert (propagation de chaîne) sont compétitives.



isomérisation de Semenov

L'hydroperoxyde de tertiobutyl se décompose à son tour suivant :



## Oxydation de l'isobutanol

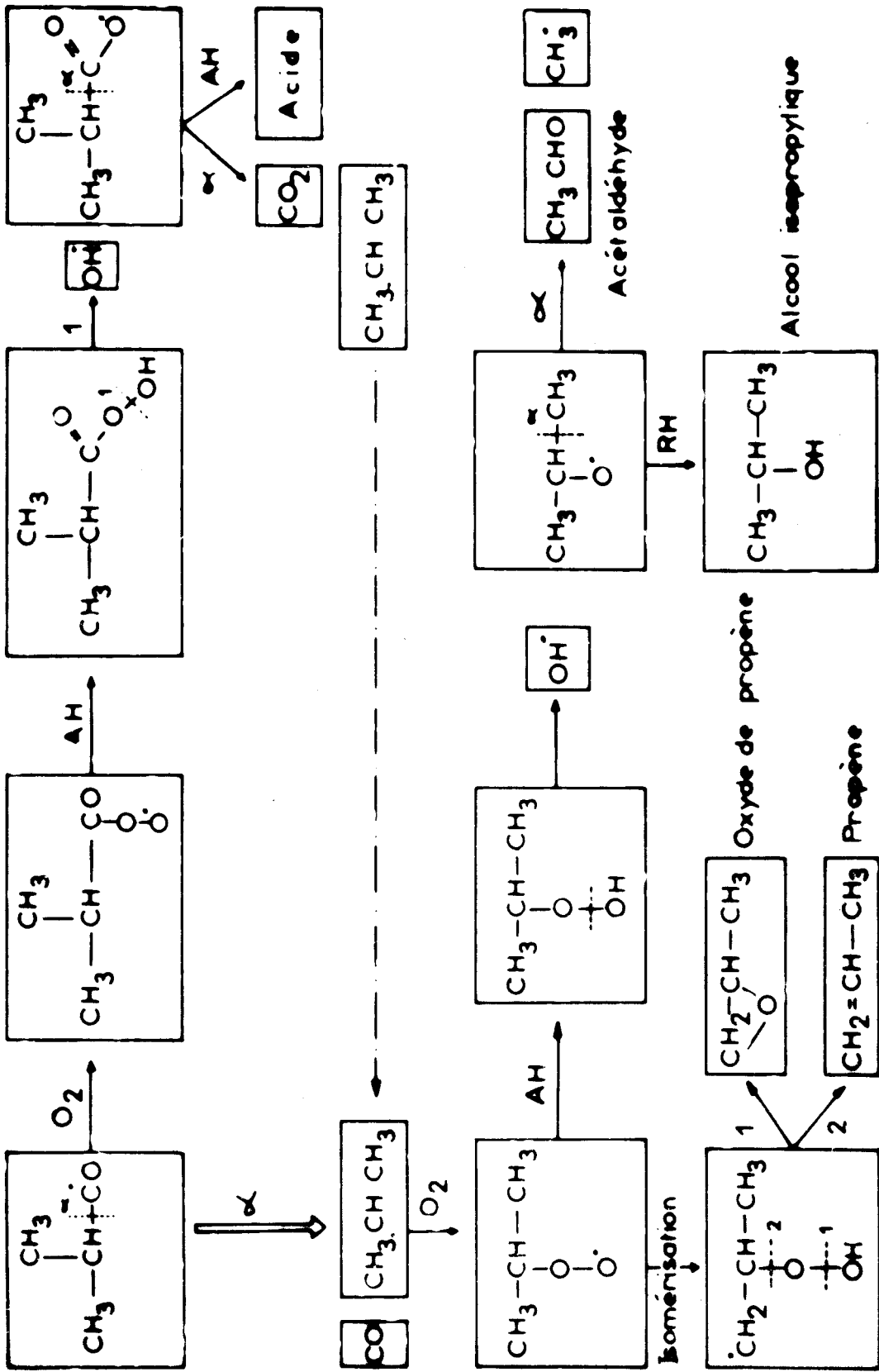
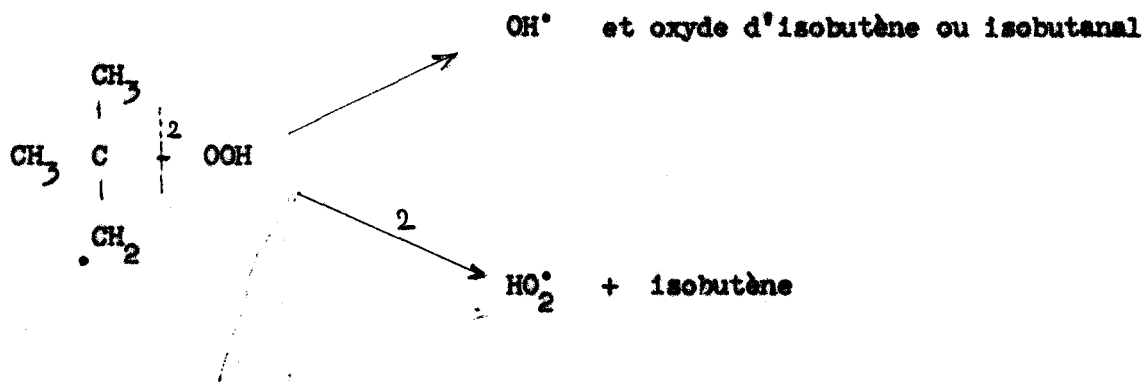


Fig. 11

Le radical issu de l'isomérisation de Semenov évolue selon :



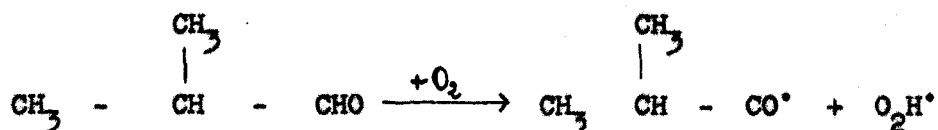
d) Oxydation de l'isobutanol (Fig.11) :

Dans les derniers stades de l'oxydation, la consommation des produits et en particulier celle des aldéhydes joue un rôle important; comme l'isobutanol est le seul produit qui passe par un maximum au cours de la réaction, on peut penser qu'il s'oxyde, surtout dans les mélanges riches en oxygène ce qui favorise la formation des peroxyacides.

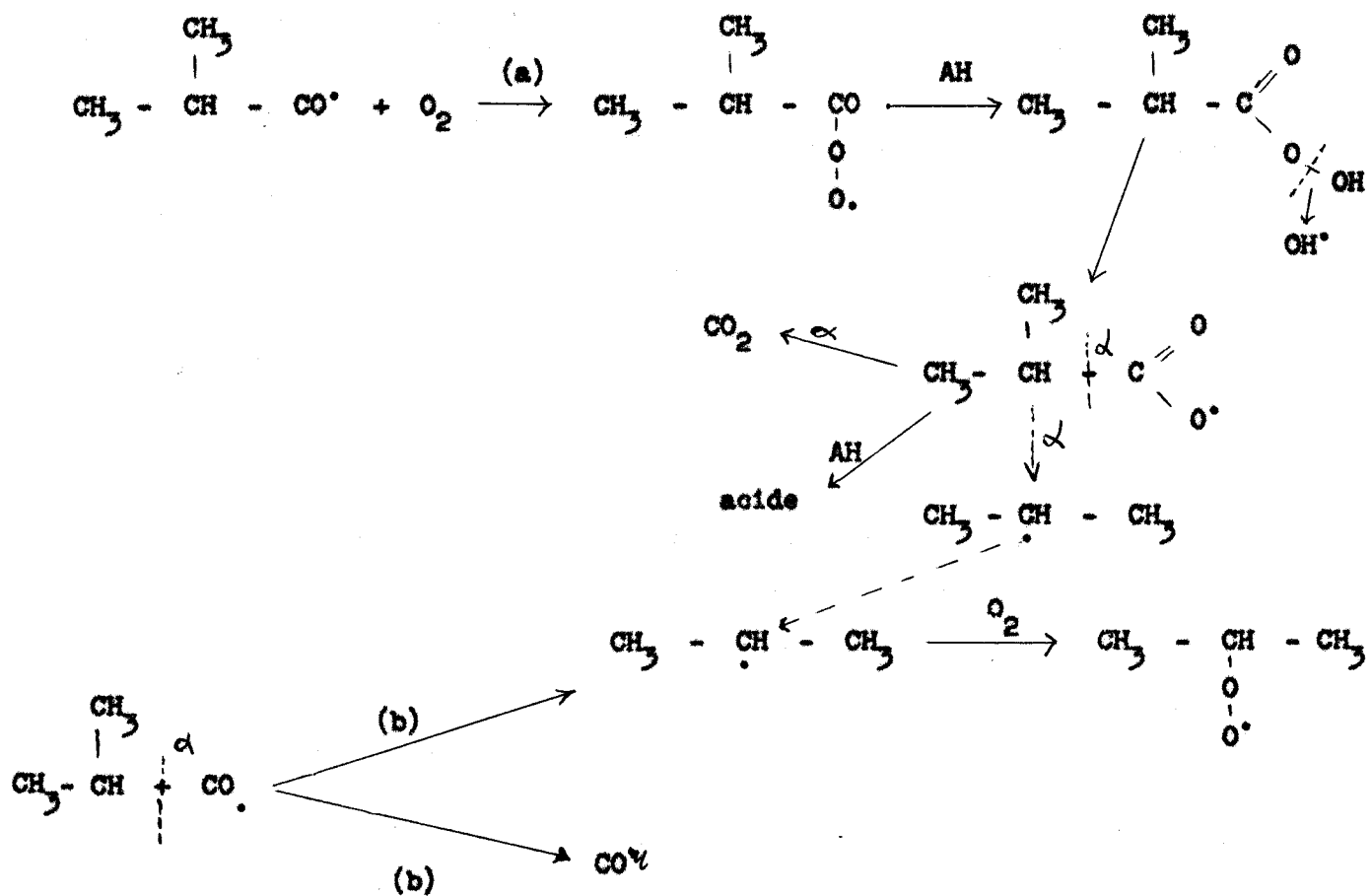
Or l'abstraction d'hydrogène sur la molécule d'isobutanol peut s'effectuer :

- sur l'H du carbone tertiaire.
- sur l'H du carbone portant la fonction aldéhydrique.

Les énergies qui les lient à leur carbone respectif sont sensiblement équivalentes; on admet que l'attaque se porte principalement sur le C qui porte la fonction aldéhydrique; de toute manière, les produits obtenus sont identiques.

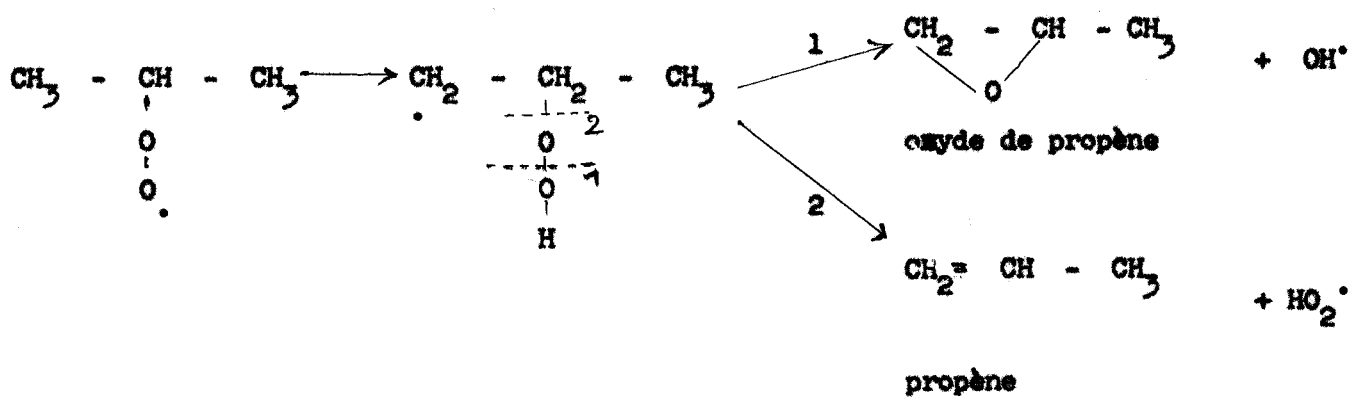


Le radical aldéhydrique peut évoluer de deux manières (a) et (b)

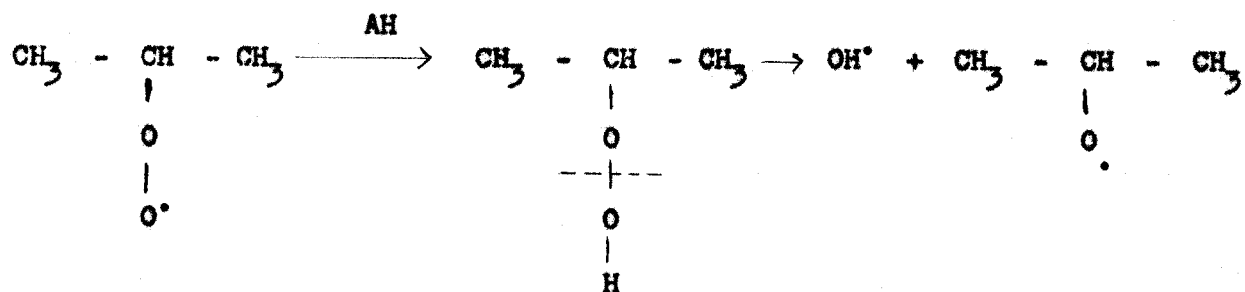


Ce nouveau radical  $\text{RO}_2^\bullet$  formé peut :

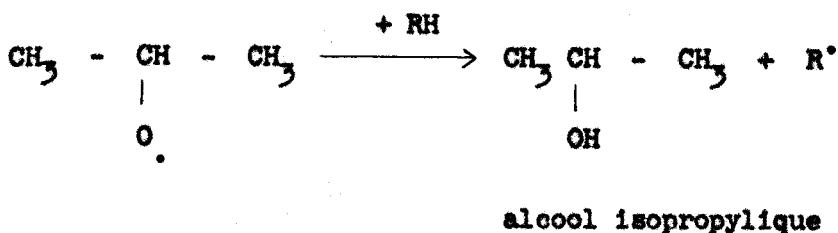
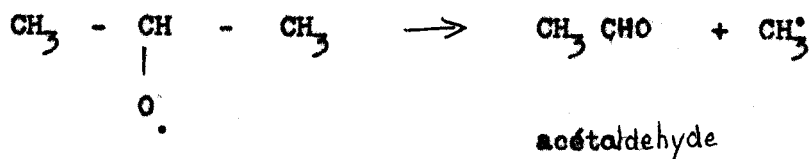
- ou bien s'isomériser :



- ou bien enlever un H à une molécule (aldéhyde ou isobutanol)

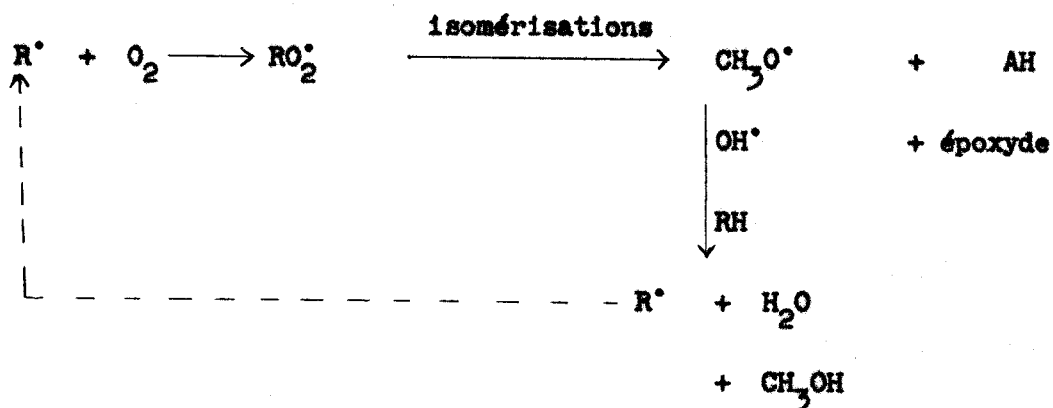


Ce radical isopropyloxy :



Compte tenu de ces considérations, nous proposons le schéma général suivant :

- la réaction débute par un processus en chaîne linéaire :

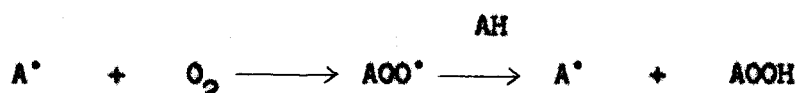




- quand la quantité d'aldéhyde accumulée est suffisante, la réaction



La décomposition de ROOH donne lieu à deux radicaux  $\text{RO}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ , donc une ramification. Mais, en présence d'oxygène, le radical aldéhydique  $\text{A}^\bullet$  s'oxyde pour donner un peroxyde :

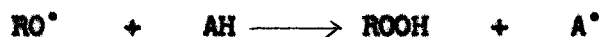


qui, par décomposition donne à son tour deux radicaux ( $\text{AO}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ ) qui assure une autre ramification.

Suivant les conditions paramétriques, l'un ou l'autre de ces processus est prépondérant :

- Aux grandes concentrations en hydrocarbure, le radical aldéhydique  $\text{A}^\bullet$  se décomposera surtout par rupture de la liaison C-C en  $\alpha$  pour donner CO et un radical alcoyle plus petit. Par conséquent, la ramification assurée par l'intermédiaire des peroxydes sera peu importante.

- Aux grandes concentrations en oxygène, AH s'oxyde très facilement au détriment de la réaction :



La ramification assurée par l'intermédiaire des hydroperoxydes est alors négligeable

- En ce qui concerne l'influence de la température, quand celle-ci augmente la durée de vie du radical  $\text{RO}_2^\bullet$  diminue et sa décomposition devient trop rapide pour lui permettre de réagir avec une molécule AH. Il s'en suit que la ramification par les hydroperoxydes est en régression par rapport à celle des peroxydes.

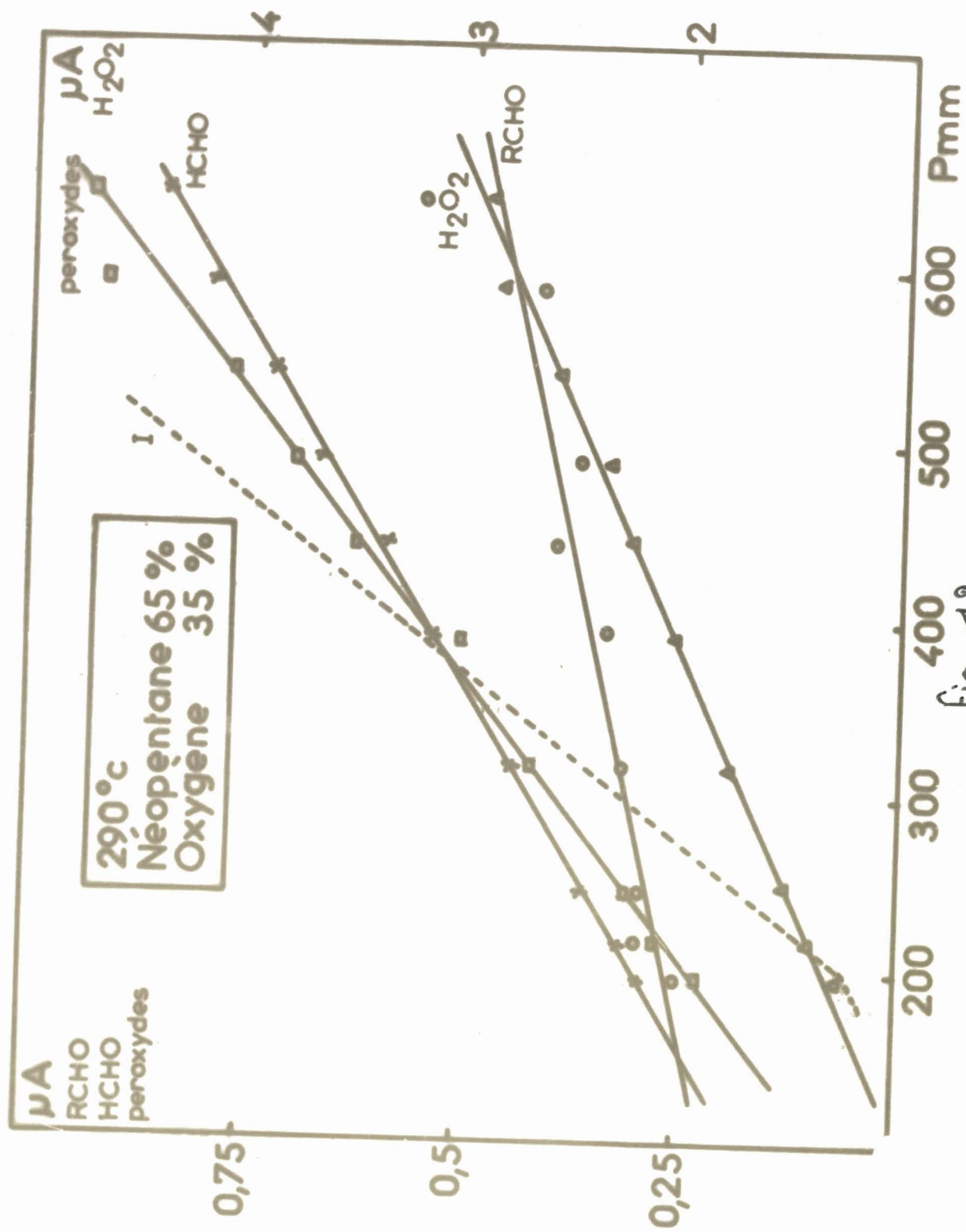


Fig. 12

e) Réaction de rupture :

Nous sommes amenés à admettre une réaction de rupture hétérogène, par recombinaison de deux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  :



En effet :

L'accumulation de peroxyde d'hydrogène, suit sensiblement la variation de pression totale de la réaction, sauf après le pic d'arrêt. Quantitativement, on a pu l'évaluer jusqu'à 10 % de l'oxygène consommé. Quand la concentration en hydrocarbure croît, la quantité maximale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtenue au cours d'une réaction, décroît. La réaction :



tant, au détriment de la réaction :



E) DOSAGE DES PRODUITS AU MOMENT DU PIC D'ARRÊT :

Après avoir suivi les produits formés au cours de la réaction d'oxydation, nous avons effectué des dosages polarographiques en cherchant à nous situer à un stade déterminé du déroulement de la réaction; nous nous sommes placés au pic d'arrêt qui correspond, dans le milieu réactionnel, à une disparition du comburant.

Suivant les conditions paramétriques, les résultats obtenus pour le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes organiques, le formaldéhyde et les aldéhydes, ont été les suivants :

a) Evolution des produits suivant la pression à concentration et température constantes : (Fig. 12)

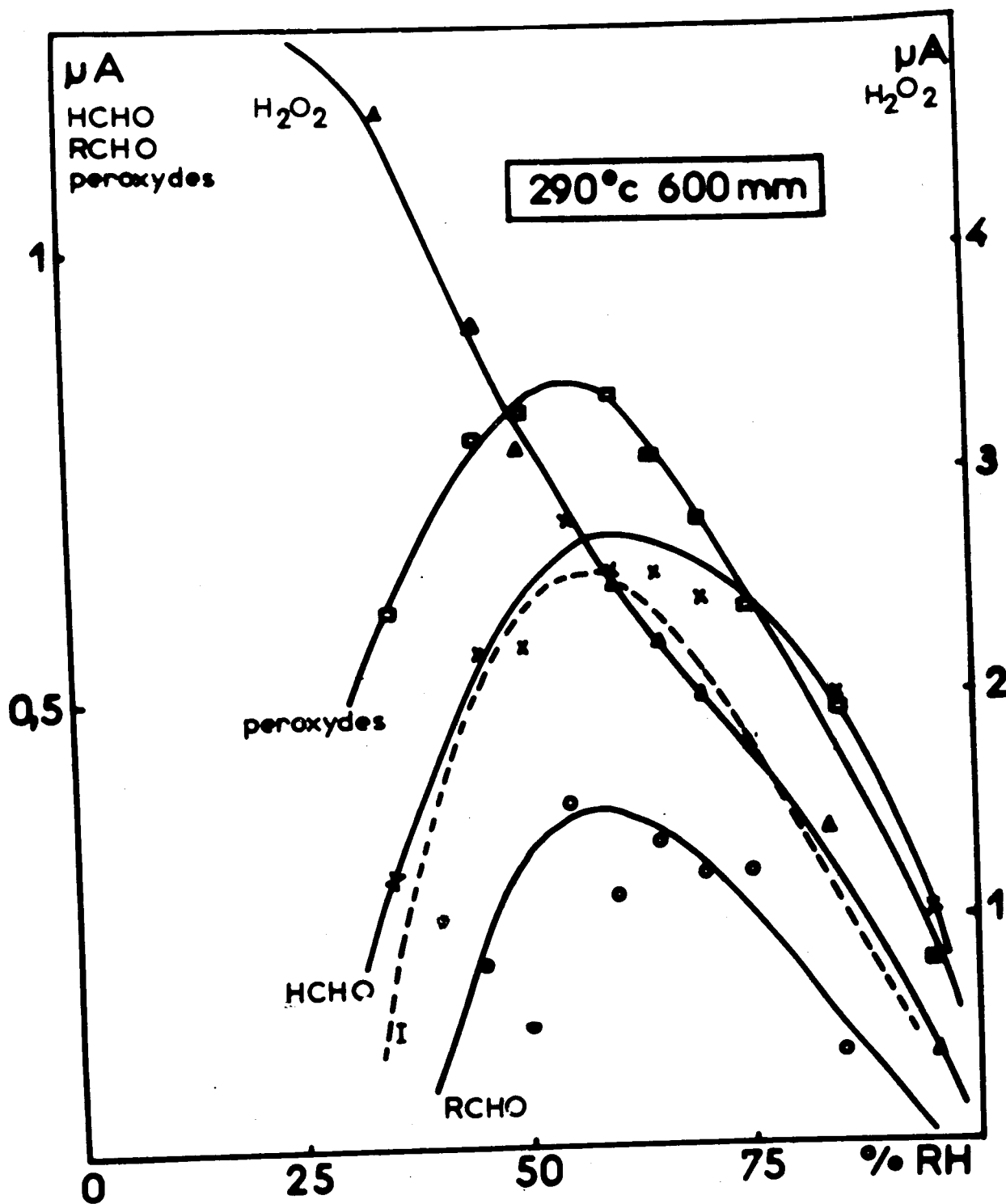


fig. 13

- Sur les isothermes 290°C, la quantité de peroxyde d'hydrogène croît linéairement avec la pression; avec des mélanges contenant 40, 50, 65 % de néopentane, la fraction accumulée est d'autant plus importante que, toute chose étant égale par ailleurs, la concentration en comburant est plus élevée, du moins, avec les proportions étudiées.

- En première approximation, l'accumulation des peroxydes organiques est proportionnelle à la pression.

- Les aldéhydes suivent moins régulièrement les variations de pression que les autres composés étudiés.

- Avec le peroxyde d'hydrogène, le formaldéhyde apparaît comme un produit qui évolue proportionnellement à la pression d'une manière très favorable. Précisons aussi que la quantité recueillie pour les 3 mélanges est d'autant plus élevée que la proportion de combustible est plus grande; de plus, l'accroissement relatif augmente avec la pression.

La superposition de ces courbes avec celle de l'intensité lumineuse montre que cette dernière évolue, elle aussi, proportionnellement à la pression, sauf vers les faibles pressions où elle s'incurve légèrement.

b) Evolution selon la concentration à pression et température constantes :  
(Fig. 13).

- Le peroxyde d'hydrogène disparaît au fur et à mesure que la proportion du combustible augmente : cette diminution est très sensible; vers les faibles concentrations en hydrocarbure, il s'accumule le plus rapidement.

- Les aldéhydes, les peroxydes organiques et le formaldéhyde croissent jusqu'à 60 à 65 % d'hydrocarbure puis décroissent. Il en est de même pour l'intensité lumineuse qui présente aussi un maximum vers les mêmes proportions en néopentane. En première approximation, on peut donc conclure que la formation ou la décomposition de ces trois produits dépendent étroitement des proportions d'hydrocarbure et d'oxygène dans le milieu réactionnel. Les conditions les plus favorables à leur formation étant : 65 % d'hydrocarbure et 35 % d'oxygène, soit sensiblement 1 et 1/2.

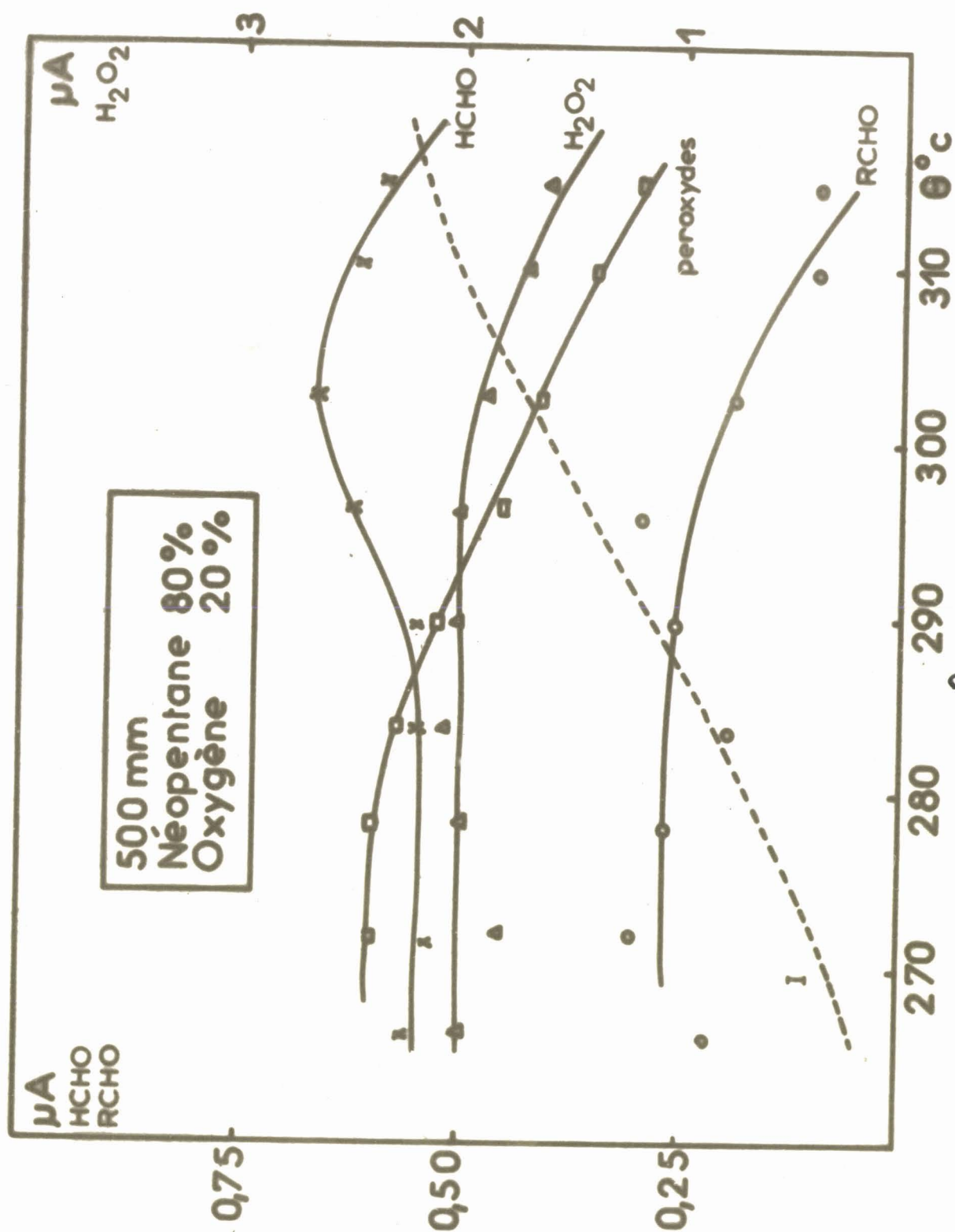


Fig. 14

c) Evolution selon la température à pression et concentration constantes fig. 14

Nous avons fait varier la température entre 260° et 310°C avec des mélanges renfermant 40, 50, 60, 70, 80 % en hydrocarbure.

- L'accumulation de peroxyde d'hydrogène est d'autant plus rapide et aussi d'autant plus importante que la quantité d'oxygène est plus importante. Aux fortes concentrations en hydrocarbure, il reste sensiblement constant puis diminue après 300°C.

- Les aldéhydes ont le même comportement que l'eau oxygénée vis à vis du facteur température. Ils sont le plus abondant à 60 % en hydrocarbure.

Nous avons constaté, avec toutes les proportions de mélange, que les premiers produits qui accusaient une nette régression étaient les peroxydes : elle s'effectue dès 280°C. Ce fait est d'autant plus accentué que la concentration en hydrocarbure est importante.

La concentration du formaldéhyde varie peu avec le facteur température.

Nous précisons que toutes ces expériences ont été effectuées au moment où le pic d'arrêt se produit. Or, si la concentration en formaldéhyde reste sensiblement constante à ce moment, par contre, le peroxyde d'hydrogène chute brusquement, les peroxydes organiques diminuent fortement et les aldéhydes présentent une importante perturbation; en dépit d'une rigoureuse méthode de piégeage, tout décollage, aussi faible soit il, modifie grandement le stade d'évolution du produit dans cette région, ce qui affecte beaucoup la précision des mesures.

## - CONCLUSION -

---

L'étude de la combustion de basse température du néopentane a été effectuée en système statique entre 250° et 350°C. La réaction est suivie par mesures de la variation de pression et de l'effet lumineux, complétées par des dosages polarographiques. La morphologie de la réaction est établie en fonction des paramètres, pression, température et concentration.

Pour rendre compte des faits expérimentaux, nous proposons le mécanisme suivant :

- Dans les premiers stades de la réaction, un processus en chaînes linéaires conduit à la formation de radicaux peroxy et à leur isomérisation.

- Au cours des étapes suivantes, deux ramifications assurées par l'intermédiaire des hydroperoxydes d'une part et les peroxydes d'autre part interfèrent pour des températures inférieures à 300°C. L'une ou l'autre de ces ramifications étant prépondérante suivant les conditions paramétriques du milieu réactionnel.

---



- BIBLIOGRAPHIE -



- (1) M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 1968 p.827.
- (2) M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1958 p.1003.
- (3) J. EGRET - L.R. SOCHET et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1965 p.2205
- (4) A.P. ZEELLENBERG Recueil Travaux Chim. PAYS BAS  
T.81 - N° 8 - 1962.
- (5) M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1958 p.1003.
- (6) J. ENGEL Rev. Inst. Franç du Pétrole 1957 - 12 - 627
- (7) BEN AIM et LUCQUIN Rev. Inst. Franç. du Pétrole 1958 - XIII -  
438.
- (8) YENIKOLOPYAN "L'OXYDATION DES HYDROCARBURES" SHTERN  
p.664 - Pergamon Press 1964.