

THÈSE

PRESENTÉE

*à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lille*

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE

PAR

Guy Hermant

**OXYDATION LENTE ET PIC D'ARRÊT DE BASSE TEMPERATURE DU BUTANE
INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LES DIVERS DOMAINES D'OXYDATION**

SOUTENUE LE 23 AVRIL 1969 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. M LUCQUIN } Président
A LABLACHE COMBIER } Examineurs
L BASSERY }



UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P.GERMAIN, KAMPE DE FERIET,
KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN,
ZAMANSKY.

DOYEN :

M. DEFRETIN, Biologie et Physiologie Animales

ASSESSEURS :

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale
LEBRUN, Professeur en Electronique

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie Animales
BONTE	Sciences de la terre
BOUGHON	Mathématiques Pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie Animales
BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
CORSIN	Sciences de la terre
DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATTRE	Sciences de la terre

MM. DELEAU	Sciences de la terre
DELHAYE	Chimie
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
HOCQUETTE	Biologie Végétale
M ^{le} LENOBLE	Physique
MM. LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARION	Chimie
MARTINOT LAGARDE	Mathématiques Appliquées
M ^{le} MARQUET	Mathématiques Pures
MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
PEREZ	Physique
PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
POUZET	Mathématiques Appliquées
PROUVOST	Sciences de la terre
SAVARD	Chimie
SCHILTZ	Physique
SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
M ^{me} SCHWARTZ	Mathématiques Pures
MM. TILLIEU	Physique
TRIDOT	Chimie
VIDAL	E.E.A.
DERCOURT	Sciences de la terre
VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
WATERLOT	Géologie Stratigraphique
WERTHEIRMER	Spectroscopie Hertziennne et Electronique quantique
VAILLANT	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. AUBIN	Mathématiques Pures
BEGHIN	Mécanique des Fluides
BELLET	Spectroscopie Hertzienne et Electronique quantique
BENABOU	Mathématiques
BILLARD	Stases Anisotropes
BOILLET	Spectroscopie Infra-Rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON	Biologie Animale
CHERRUAULT	Mathématiques
CARREZ	Calcul Numérique
CORTOIS	Physique
DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme DRAN	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND	Photochimie
GUILBAULT	Physiologie Comparée
GUILLAUME	Microbiologie
HUARD de la MARRE	Calcul Numérique
JOLY	Endocrinologie des Arthropodes
LABLACHE-COMBIER	Chimie Organique Physique
LACOSTE	Cryptogamie
LANDAIS	Chimie Organique II
LAURENT	Mathématiques
LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique Quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
PONSOLLE	Chimie
RACZY	Hyperfréquence et semi-conducteurs
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

Ce travail a été effectué au Laboratoire de CHIMIE de la COMBUSTION sous la direction de Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à la FACULTE des SCIENCES de LILLE.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici nos vifs remerciements pour nous avoir accueilli dans son Service et guidé ces recherches.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur LABLACHE-COMBIER et à Monsieur BASSERY de l'honneur qu'ils nous font de participer à notre Jury.

Que Monsieur DECHAUX, qui nous a initié à la recherche et aidé à réaliser une partie de ce travail trouve ici le témoignage de toute notre reconnaissance.

Nous remercions également les chercheurs, les techniciens et le personnel du Laboratoire de l'aide qu'ils nous ont apportée.

S O M M A I R E

--oo O oo--

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

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

- A. DESCRIPTION DE L'APPAREIL.
- B. METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION.
- C. METHODES D'ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION.
 - 1.- Analyses chromatographiques.
 - 2.- Analyses polarographiques.
 - 3.- Dosage des peroxydes par colorimétrie.
- D. PRODUITS UTILISES.

I è r e P A R T I E

ETUDE MORPHOLOGIQUE DU MELANGE REACTIONNEL BUTANE-OXYGENE.

- A. GENERALITES.
- B. MORPHOLOGIE DE LA REACTION LENTE DE BASSE TEMPERATURE.

ETUDE ANALYTIQUE DU PIC D'ARRET.

- A. HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LE PIC D'ARRET.
- B. RESULTATS EXPERIMENTAUX.
 - 1.- Incidence du P.A. sur la formation des alcanes dégradés.
 - 2.- Evolution des dérivés carbonylés.
 - 3.- Evolution du peroxyde d'hydrogène et du formaldéhyde.

C. INTERPRETATION DES RESULTATS.

- 1.- Réactions de recombinaison radicalaire.
- 2.- Réactions d'abstraction d'hydrogène.
- 3.- Réactions de décomposition induite.

D. CONCLUSION.

2ème PARTIE

OXYDATION DU BUTANE EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE : GENERALITES.

- A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.
- B. CONCLUSION DE CETTE ETUDE.
- C. EXAMEN DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.

INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LES DOMAINES D'EXPLOSIONS NORMALES ET FROIDES.

- A. MORPHOLOGIE DU MELANGE BUTANE 50 % - OXYGENE 45 % - PEROXYDE D'AZOTE 5 %.
- B. INTERPRETATION DES RESULTATS.
 - 1.- Stabilité des dérivés nitrés en fonction de la température.
 - 2.- Influence sur les lobes.
 - 3.- Influence sur les explosions froides.

INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LA REACTION LENTE ET LE PIC D'ARRET DE BASSE TEMPERATURE.

- A. ETUDE MORPHOLOGIQUE.
 - 1.- Diagramme isotherme 290°C à 5 % de NO₂.
 - 2.- Etude systématique de l'influence de NO₂ sur les caractères morphologiques à 290°C.

B. RESULTATS ANALYTIQUES EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE.

- 1.- Consommation des réactifs initiaux.
- 2.- Mise en évidence de l'effet inhibiteur par dosage des produits de la réaction.
 - a) Influence du peroxyde d'azote sur l'évolution des alcanes dégradés et les oléfines.
 - b) Influence du peroxyde d'azote sur la formation des produits oxygénés.
 - c) Influence du peroxyde d'azote sur la formation du formol et des peroxydes.
 - d) Dosage des dérivés nitrés.

C. INTERPRETATION DES RESULTATS ANALYTIQUES.

- 1.- Réactions d'initiation.
- 2.- Réactions de NO_2 avec les divers radicaux.
 - a) Action sur les radicaux alcoyle. Application au pic d'arrêt.
 - b) Action sur les radicaux alcoyle.
 - c) Action sur les radicaux peroxyde.

C O N C L U S I O N

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

--oo O oo--

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

--oo O oo--

Les réactions d'oxydation de basse température des hydrocarbures saturés, qui s'effectuent pour des températures comprises en général entre 200 et 400°C, peuvent être étudiées par des méthodes physico-chimiques.

Si on suit la réaction par ses effets lumineux à l'aide d'un photomultiplicateur, on observe dans les dernières étapes, pour des conditions paramétriques définies, une pulsation lumineuse semblant marquer l'arrêt de la réaction. Il s'agit du "pic d'arrêt" découvert par LUCQUIN (1). Ce phénomène s'accompagne d'une légère pulsation de pression, qui devient importante pour les fortes concentrations en hydrocarbure.

Un certain nombre de résultats physico-chimiques et analytiques obtenus par LEFEBVRE et LUCQUIN (2,3), SOGHET et LUCQUIN (4,5) à haute température, puis DECHAUX et LUCQUIN (6) nous ont permis d'orienter nos travaux dans une direction bien déterminée. Au moyen d'une étude analytique des produits formés, nous avons essayé de préciser le mécanisme d'oxydation de basse température, en nous attachant particulièrement au phénomène du pic d'arrêt. Comme nous le verrons, ce phénomène est la conséquence d'un changement de réactivité du milieu, dû à la disparition de l'oxygène.

Dans une deuxième partie de notre travail, nous avons ajouté du peroxyde d'azote au mélange réactionnel initial. Cette molécule à structure radicalaire (un électron non apparié) a pour effet d'introduire de nouvelles réactions, qui sont, selon les conditions expérimentales, des ruptures ou des propagations. En particulier, selon le domaine de température, le

peroxyde d'azote se comporte comme un inhibiteur ou comme un promoteur. Ces effets se sont révélés particulièrement intéressants en vue de vérifier des idées acquises par l'étude de l'oxydation sans additif, que ce soit vis à vis du pic d'arrêt lui-même, ou vis à vis des mécanismes généraux d'oxydation.

--oo 0 oo--

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

--oo O oo--

A - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil statique, qui est une adaptation de la méthode du "Pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER comprend :

- Un réacteur cylindrique en silice de 100cc, situé dans un four dont la tension d'alimentation est réglée par un Variac. La température maintenue constante est homogénéisée le long du réacteur par un manchon en acier réfractaire ; elle est mesurée au moyen d'un thermocouple Chromel-Alumel relié à un millivoltmètre-potentiomètre MECI.

- Deux installations de vide indépendantes : la canalisation principale comprend une pompe à palettes et une trompe à vapeur de mercure, ce qui permet d'obtenir un vide de 10^{-3} à 10^{-4} torr ; on utilise aussi une pompe à vide auxiliaire pour évacuer les produits de combustion du réacteur.

- Une réserve principale de mélange gazeux, constituée de trois ballons de 22 litres et d'un ballon de 6 litres, ce dernier contenant uniquement du peroxyde d'azote.

- Une réserve secondaire de dix ballons de 2 litres.

- Un manomètre à mercure, permettant de mesurer la pression à laquelle on effectue les expériences. La surface libre du mercure est recouverte d'une petite couche d'huile de silicone afin d'éviter l'attaque du mercure quand on travaille en présence de NO_2 .

- Un manomètre à huile de silicone Siss Si 702 pour mesurer les faibles pressions de NO_2 .

L'appareil utilisé est représenté sur la figure n° 1a.

B - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION.

Le vide dans le réacteur étant réalisé et celui-ci étant à température convenable, on y détend le mélange gazeux à étudier à partir d'un ballon de deux litres. Par suite de la réaction d'oxydation qui se produit on a :

- une variation de pression,
- une émission lumineuse.

On suit l'évolution de la réaction au moyen de ces grandeurs physiques qui lui sont liées.

L'émission lumineuse de la réaction est transformée en un courant électrique par un photomultiplicateur R.C.A. IP.21 placé dans l'axe du four. Le courant électrique traverse une résistance, on a donc aux bornes de celle-ci une différence de potentiel variable au cours de la réaction. Cette tension variable est enregistrée directement sur un enregistreur potentiométrique de marque Varian, modèle G.10, ce qui donne la courbe de variation d'émission lumineuse en fonction du temps.

La variation de pression est mesurée par une jauge différentielle de marque A.C.B., type 440 HD. Cette jauge, de part le caractère particulier de sa membrane en acier inoxydable permet d'étudier les réactions en présence de peroxyde d'azote sans ennuis de corrosion. Nous pouvons enregistrer, soit la variation de pression en fonction du temps, soit la dérivée de

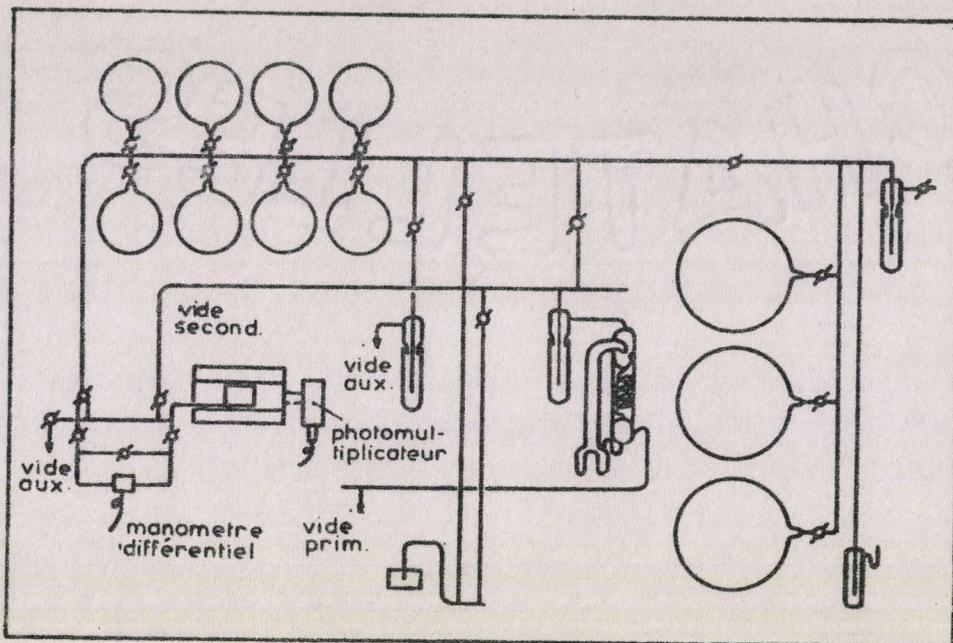


Fig. I a

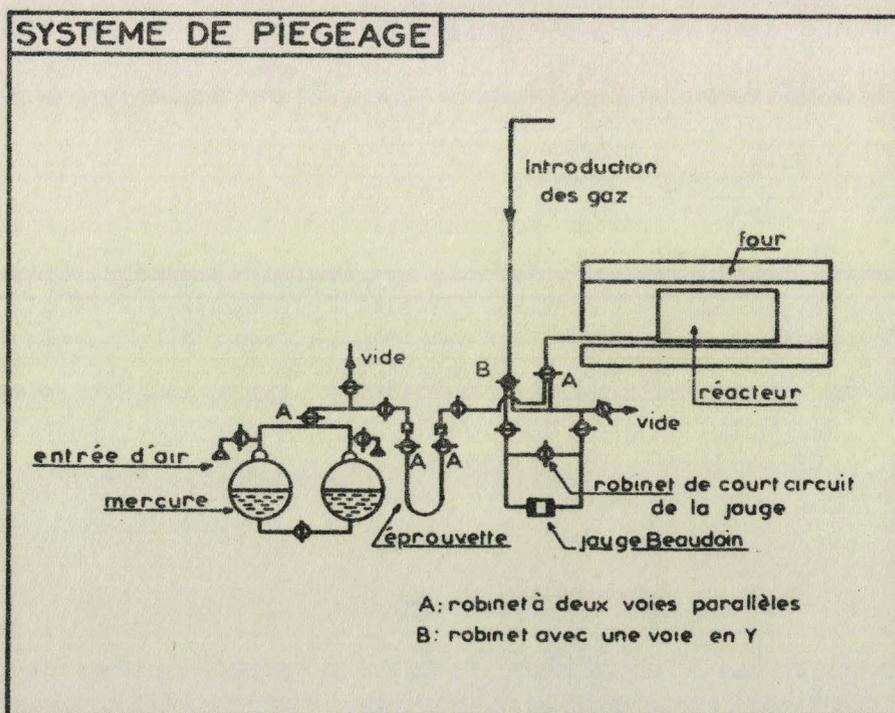


Fig. I b

BUS
LILLE

celle-ci par rapport au temps, au moyen d'un système dérivateur approprié. L'intérêt de ce dernier enregistrement est qu'on peut assimiler la vitesse globale W de la réaction à la dérivée de la variation de pression par rapport au temps $\frac{d(\Delta P)}{dt}$ (7).

Notons que nous n'avons pas eu d'ennuis de reproductibilité, à condition d'éliminer systématiquement les 2 premières mesures lors d'une série d'expériences.

C - METHODES D'ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION.

L'évolution de la réaction peut également être suivie en dosant les divers produits formés en fonction du temps. A un instant donné on arrête la réaction par piégeage des produits.

Le dosage des produits gazeux à température ambiante s'effectue de la façon suivante : on met au moment voulu le réacteur en communication pendant 30 secondes avec un compartiment d'une pompe TOPPLER de 1 litre, représentant un volume au moins dix fois supérieur à celui du réacteur. Entre le réacteur et le TOPPLER on place un tube en U refroidi par de l'azote liquide. La détente étant faite, on recomprime les produits du TOPPLER dans le tube en U. Le piège à azote liquide arrête le peroxyde d'azote et empêche l'attaque du mercure du TOPPLER.

Pour les produits aisément condensables dans l'azote liquide, on effectue un pompage direct dans le réacteur pendant 30 secondes, et on arrête l'échantillon dans le tube en U plongé dans de l'azote liquide. Cette façon de procéder est valable pour le peroxyde d'azote, les alcools, les aldéhydes, les cétones.

Notons que nous avons combiné les deux méthodes au moment où nous avons utilisé la colonne chromatographique Porapak Q permettant de doser à la fois des produits gazeux et liquides à température ambiante.

Le système utilisé est représenté sur la figure n° 1b.

1.- ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES :

Nous avons utilisé un chromatographe Aerograph modèle 90 P₄ à catharomètre, muni d'une vanne à gaz.

Les produits gazeux recueillis dans le tube en U sont injectés directement dans le chromatographe. Par contre, les produits piégés dans l'azote sont réchauffés à température ambiante pendant 2 minutes, puis préchauffés dans un four à 150°C pendant 3 minutes avant leur injection.

Toutes ces opérations ont été standardisées au maximum, ce qui nous a assuré une bonne reproductibilité.

Pour doser les hydrocarbures et l'anhydride carbonique nous utilisons une colonne à 20 % d'hexadécane sur firebrick 42/60, dimensions 20', 1/4", avec l'appareil à température ambiante ; gaz porteur : hydrogène, débit 60 ml/mn. Nous avons associé à cette colonne un tamis moléculaire 13 x de 6 pieds, 1/4", placé en colonne extérieure il permet de doser l'oxygène, le méthane et l'oxyde de carbone. Nous représentons sur la figure n° 2 un chromatogramme obtenu avec un tel dispositif.

Par la suite nous avons également dosé l'oxygène, le méthane et l'oxyde de carbone sur un tamis moléculaire 5A de 6 pieds placé en colonne intérieure ; gaz porteur : hydrogène à 150 ml/mn ; température : injecteur 77°, colonne 94°, détecteur 70°, collecteur 60°C. La séparation méthane-oxyde de carbone est meilleure sur ce tamis que sur le tamis 13 x.

Le peroxyde d'azote est analysé sur le tamis moléculaire 13 x ; gaz porteur : hélium. Injecteur, colonne et détecteur sont à 50°C.

Les produits oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones) ont été dosés par une colonne à carbowax 1540 sur chromosorb W 45/60, dimensions 10', 1/4" ; gaz porteur : hydrogène à 150 ml/mn. La colonne est à 65°C.

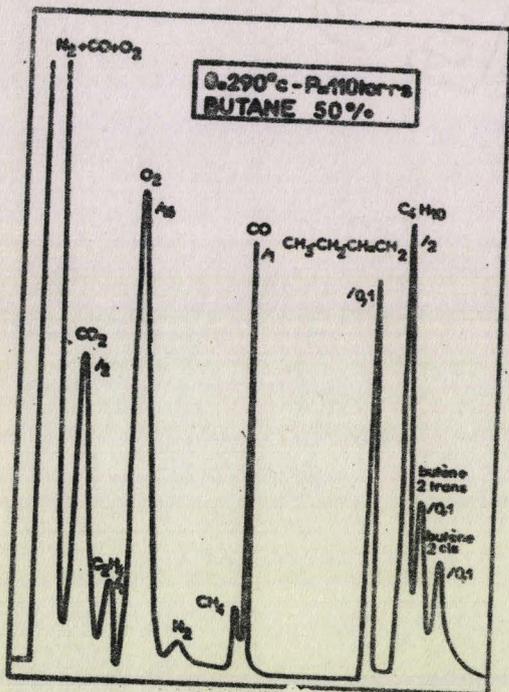


Fig. 2

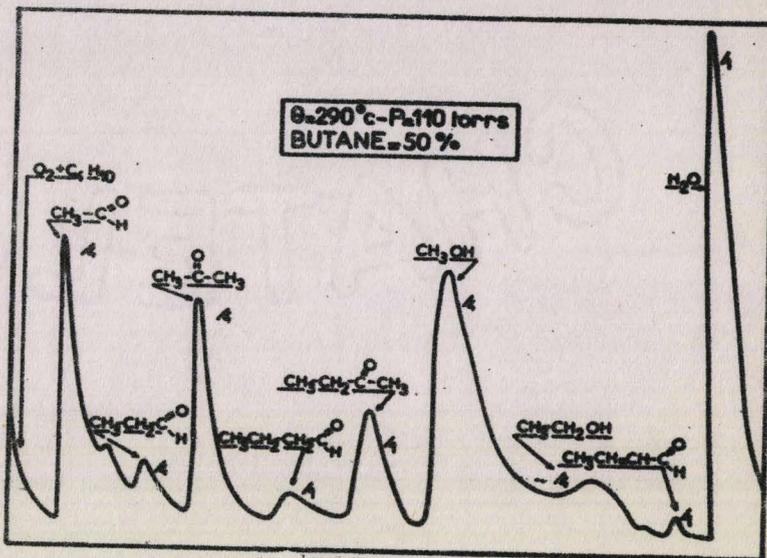


Fig. 3

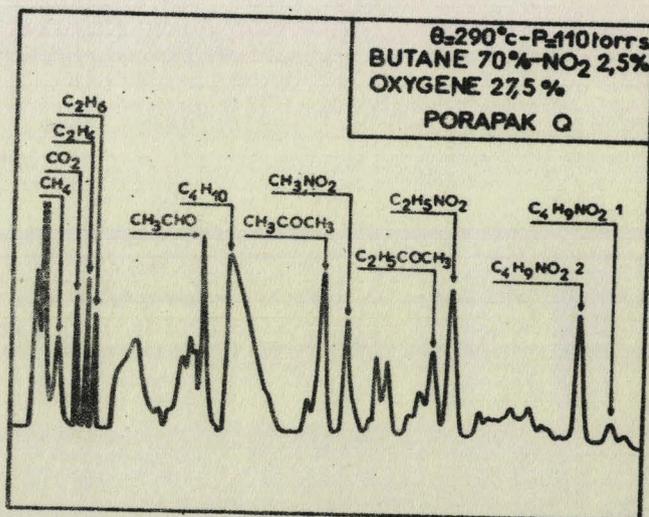


Fig. 4



Injecteur et détecteur sont à 200°C. Nous représentons sur la figure n° 3 un chromatogramme correspondant à cette colonne. Notons que pour certains produits la résolution n'est pas très bonne. Température et débit ne peuvent être diminués, car l'eau sort sur cette colonne avec un temps de rétention déjà élevé dans ces conditions. La programmation de température semble s'imposer, mais malheureusement cette colonne ne supporte qu'une vitesse de programmation de 1 à 2°C par minute, ce qui n'apporte pratiquement aucune amélioration.

La dernière colonne utilisée est une colonne à Porapak Q, dimensions 5', 1/4". Gaz porteur : hélium, de débit initial 40 ml/mn. Injecteur et détecteur sont à 200°C. La colonne subit une programmation de température balistique de 65 à 215°C pendant la durée de l'analyse, qui est de 80 minutes. Ce temps assez long est compensé par les bonnes performances de cette colonne, qui sur trente pics plus ou moins bien séparés permet d'en doser convenablement une douzaine, notamment les dérivés nitrés. Un exemple de chromatogramme est présenté sur la figure n° 4.

L'identification des divers pics a été effectuée, d'une part par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons connus, et d'autre part par la méthode du renforcement des pics. Notons que pour acquérir plus de certitude nous avons fait varier au maximum les conditions de travail et comparé les courbes d'accumulation des produits, obtenues sur des colonnes différentes.

2.- ANALYSES POLAROGRAPHIQUES :

Les produits de combustion condensés dans l'azote liquide sont repris par 5 cm³ d'eau distillée et sont réchauffés à température ambiante pendant 10 minutes ; on ajoute ensuite 5cc de LiOH (0,05 M) servant d'électrolyte support. On élimine l'oxygène dissous dans la solution ainsi obtenue, par barbotage d'un gaz inerte (azote R). Ensuite on effectue l'analyse polarographique à l'aide d'un appareil Radiometer type PO₄.

En utilisant cette méthode, nous détectons et analysons quantitativement :

- Le peroxyde d'hydrogène (potentiel de demi-vague - 1,05 volt),
- le formol (potentiel de demi-vague - 1,72 volt),
- les aldéhydes supérieurs (potentiel de demi-vague - 1,95 volt).

Un étalonnage préalable a été réalisé avec des solutions étalons. Lorsque nous employons le mélange réactionnel Butane-Oxygène-Peroxyde d'azote, les dérivés nitrés obtenus sont réductibles par polarographie, leur potentiel de demi-vague, en milieu basique, (Ph = 12, électrolyte LiOH 0,05M) est environ - 0,98 volt, donc voisin du potentiel de demi-vague du peroxyde d'hydrogène. Ceci concorde avec ce que nous avons trouvé dans la littérature (8). Les polarogrammes relatifs aux produits de combustion donnent une seule vague (potentiel de demi-vague - 1 volt) à celle-ci correspond le peroxyde d'hydrogène et les dérivés nitrés (nitroéthane, nitrométhane).

Nous avons donc utilisé une autre méthode pour doser le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes.

3.- DOSAGE DES PEROXYDES PAR COLORIMETRIE :

La méthode utilisée est celle de SCHÖNN qui consiste à oxyder une solution chlorhydrique de chlorure de Titane IV en un composé jaune d'or appelé improprement acide pertitanique. La coloration obtenue est stable.

On prend comme réactif une solution de $TiCl_4$ dans HCl concentré dont les proportions sont les suivantes : 10 g $TiCl_4$, 50 cm^3 d'eau distillée et 20 g d'HCl concentré.

Cette solution est abandonnée pendant 24 heures, puis ensuite décantée et clarifiée.

Les produits de la réaction sont repris après condensation par 5 cm^3 d'eau distillée et sont réchauffés à température ambiante pendant

10 minutes ; ensuite on ajoute trois gouttes de réactif (TiCl_4 dans HCl concentré) on obtient un complexe stable jaune d'or dont on mesure la densité optique par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre JOUAN. En pratique, la solution étant le plus souvent contenue dans une cuve, on compare la transmittance de l'ensemble cuve plus solution à celle d'une cuve identique remplie de solvant pur.

On définit la transmittance de la solution par :

$$T_s = \frac{I_{\text{solution}}}{I_{\text{solvant}}}$$

I : Intensité du faisceau transmis.

La densité optique est $D = -\text{Log } T_s = \xi Cl$, équation où :

C : Concentration du corps absorbant en mole/litre.

l : Longueur de la cuve en cm.

ξ : Coefficient d'absorption en $\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Avec des solutions étalons de peroxyde d'hydrogène, on vérifie la loi de BEER-LAMBERT, à savoir que la courbe $D = f(C)$ est une droite passant par l'origine, cette droite servant d'ailleurs d'étalonnage. Nous effectuons les mesures pour $\lambda_0 = 4850 \text{ \AA}$ (λ_0 longueur d'onde du faisceau incident).

Cependant, cette méthode de dosage colorimétrique présente l'inconvénient de ne pas doser sélectivement le peroxyde d'hydrogène. En effet, les hydroperoxydes et les peroxydes donnent le même complexe jaune d'or avec le réactif (TiCl_4 dans HCl).

Les dosages effectués sont donc relatifs aux peroxydes totaux formés lors de l'oxydation du butane.

D - PRODUITS UTILISES :

Tous les produits utilisés proviennent de la Société l'Air Liquide. Le Butane à 99 % de pureté a comme principale impureté de l'isobutane ; on l'utilise sans purification préalable. L'oxygène est purifié par passage à vitesse convenable dans un piège refroidi par de l'azote liquide.

Le peroxyde d'azote (99,5 % de pureté) contient de l'eau sous forme acide (0,1 %) et du chlorure de nitrosyle. Il est purifié par passage sur de l'anhydride phosphorique.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE LA REACTION LENTE ET DU
PIC D'ARRET DE BASSE TEMPERATURE

ETUDE MORPHOLOGIQUE DU MELANGE

REACTIONNEL BUTANE - OXYGENE

--oo O oo--

A - GENERALITES.

L'oxydation du butane est soumise à divers paramètres : pression, température, concentration, nature de la paroi du réacteur. On peut préciser les divers modes d'oxydation au moyen d'un diagramme dont les coordonnées sont la pression et la température. L'état de paroi est supposé constant, ce qui est d'ailleurs vérifié étant donné la reproductibilité des expériences.

Nous reproduisons le diagramme isochore 50 %, résultat d'une étude effectuée au laboratoire par DECHAUX (figure 5). Sur ce diagramme existent des limites déterminant des régions à l'intérieur desquelles a lieu un mode d'oxydation donné. On peut définir ce mode d'oxydation en suivant la variation d'une grandeur physique liée à la réaction, par exemple l'émission lumineuse ou la variation de pression.

Sur ce diagramme, nous distinguons certaines régions qui correspondent chacune à un aspect différent de la réaction.

- Zone de réaction lente de basse température (R.L.B.T.)

Ce domaine, situé entre 250 et 350°C, est limité vers les basses pressions par la limite réactionnelle (non représentée sur ce diagramme) et vers les hautes pressions par la limite d'explosion des flammes froides.

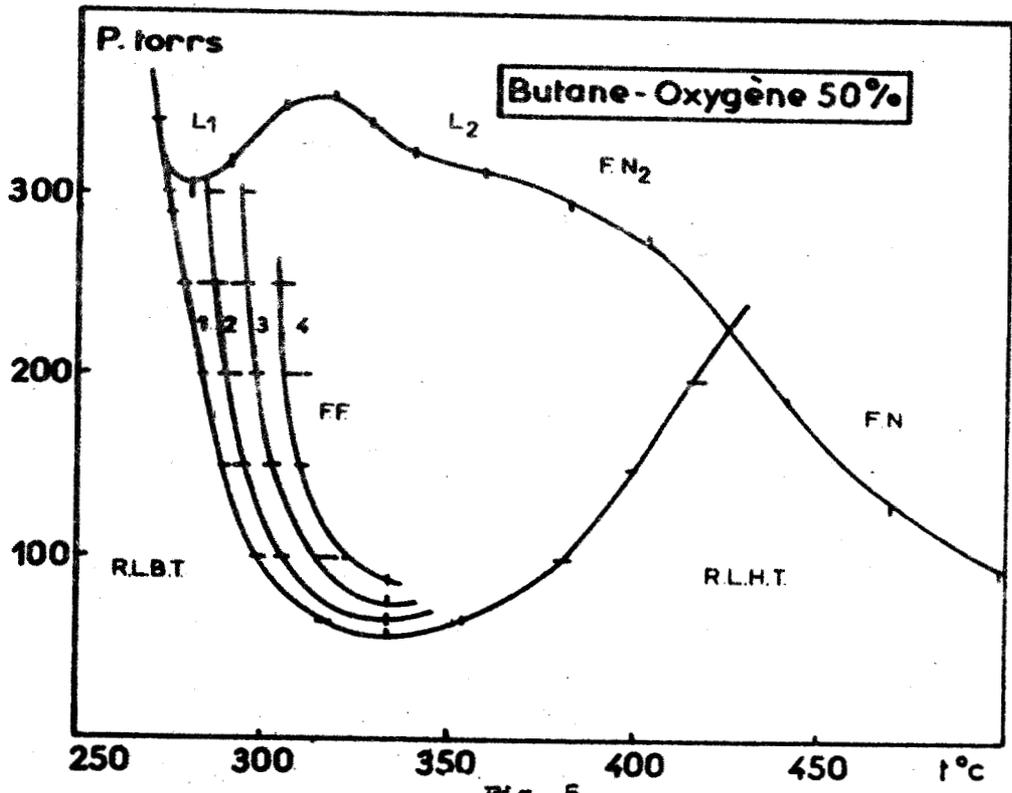


Fig. 5

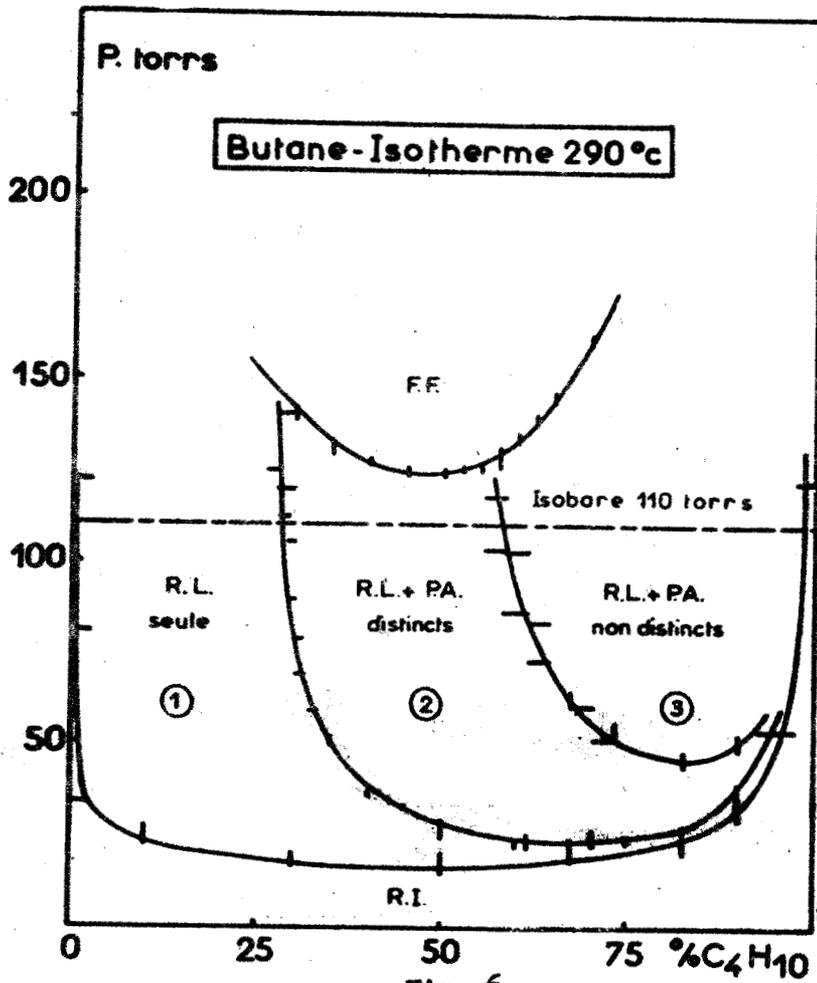


Fig. 6

BUS
LILLE

- Zone de flammes froides, ou explosions de basse température (F.F.)

Pour certaines conditions de pression et de température, la réaction lente peut conduire à une ou plusieurs flammes froides. Avec le butane on obtient au maximum quatre flammes froides successives, celles-ci se traduisent par une pulsation de pression et d'émission lumineuse.

- Zone de flammes normales de deuxième stade (FN 2)

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. L'explosion normale se manifeste par une émission lumineuse beaucoup plus intense, une pulsation de pression et un effet thermique important. Ce domaine est limité vers les basses pressions par la limite d'explosion en deux stades. Comme pour le pentane (9) et le propane (10) cette limite est formée de deux maxima et deux minima. Si on reprend la terminologie de WALSH (11) habituellement utilisée : L_1 , L_2 , L_3 , pour les différents minima ou lobes, l'oxydation du butane présente donc les deux lobes L_1 et L_2 .

- Zone de réaction lente de haute température (R.L.H.T.)

Ce domaine présente un certain nombre d'analogies avec la zone de réaction lente de basse température mentionnée auparavant.

- Zone de flammes normales (F.N.)

La réaction dans cette zone, qui est localisée vers les hautes températures, correspond à une combustion complète.

B - MORPHOLOGIE DE LA REACTION LENTE DE BASSE TEMPERATURE.

La température choisie pour nos expériences est 290°C, celle-ci réalise un compromis entre la nécessité d'avoir de courtes périodes d'in-

duction et celle d'avoir une zone de réaction lente suffisamment étendue pour pouvoir travailler à une pression assez élevée sans tomber dans le domaine de flammes froides. Dans le domaine paramétrique pression-concentration on peut tracer un diagramme isotherme. Nous reproduisons le diagramme isotherme 290°C établi par DECHAUX (6) sur la figure n° 6.

On trouve dans ces conditions :

- La zone de flammes froides (F.F.).
- La zone de réaction lente (R.L) divisée en trois régions distinctes :

Réaction lente seule : domaine (1).

Réaction lente et pic d'arrêt distincts : domaine (2).

Réaction lente et pic d'arrêt non distincts : domaine (3).

Les zones (1) et (2) sont séparées par la limite d'apparition, les zones (2) et (3) par la limite de fusion. Chacune de ces régions est caractérisée par une allure particulière de l'émission lumineuse en fonction du temps (figure n° 7). Le passage de la zone 2 à la zone 3 se fait de façon continue, l'écart $\Delta \tau$ entre le pic d'arrêt et le maximum de la réaction lente tendant vers zéro quand la concentration initiale en butane augmente.

- La zone de réaction initiale en chaîne linéaire ou avec un facteur de ramification négatif. Contrairement au domaine de réaction lente, dans cette zone la réaction s'effectue sans émission lumineuse et sans période d'induction. Rappelons que la période d'induction est le temps qui sépare l'introduction des gaz dans le réacteur du maximum de vitesse de la réaction, c'est-à-dire du maximum de pente de la courbe de variation de pression en fonction du temps.

Sur ce diagramme, on remarque une courbure très nette des limites à basse pression vers les fortes concentrations en hydrocarbure : c'est-à-dire qu'il existe vers les fortes concentrations en hydrocarbure une zone où le pic d'arrêt ne se forme pas.

--oo 0 oo--

ETUDE ANALYTIQUE DU PIC D'ARRET

--oo O oo--

A - HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LE PIC D'ARRET.

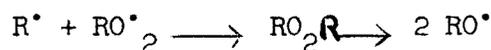
LEFEBVRE et LUCQUIN (2,3) ont été les premiers à présenter une étude systématique du phénomène à basse température, dans le cas du propane. Une étude morphologique a montré que :

- Le pic d'arrêt ne se produit pas vers les hautes concentrations en oxygène.

- Il présente un coefficient négatif de température, ce qui laisse à penser que les peroxydes pourraient jouer un certain rôle.

- Il est suivi d'un arrêt de la réaction, ce qui semble indiquer que son mécanisme comprend une disparition rapide par recombinaison de radicaux propagateurs de chaîne.

Compte tenu de ces résultats, ces auteurs pensent que la réaction du pic d'arrêt serait une recombinaison de radicaux alcoyle et peroxyde :



En mesurant l'intensité lumineuse obtenue et en faisant varier la concentration initiale d'un des deux réactifs, LEFEBVRE et LUCQUIN ont montré que l'expression mathématique de l'intensité lumineuse est vérifiée expérimentalement, ce qui semble confirmer le schéma proposé.

Ensuite SOCHET et LUCQUIN (4,5) ont essayé d'appliquer ce mécanisme au pic d'arrêt de haute température, étant donné l'analogie morphologique des deux phénomènes. Lors du pic d'arrêt, une augmentation d'aldéhydes supérieurs et d'alcools confirme la production de radicaux RO^{\bullet} provenant du peroxyde RO_2R . De même, par suite du défaut d'oxygène, la formation d'hydrocarbures saturés dégradés met en valeur l'importance que prennent les radicaux alcoyle à cet instant de la réaction. Ainsi ces résultats analytiques justifient le mécanisme proposé préalablement. Cependant, de tels faits restaient à prouver pour le domaine de basse température.

DECHAUX et LUCQUIN (6) à l'occasion d'une étude sur la consommation des réactifs initiaux dans l'oxydation lente du butane ont confirmé expérimentalement que le pic d'arrêt se produit lorsque la concentration en oxygène est extrêmement faible. L'absence d'oxygène est donc une condition nécessaire à l'apparition du pic d'arrêt. Ce fait est un argument important en faveur du mécanisme proposé qui semble être la conséquence d'une réactivité particulière des radicaux alcoyle en absence d'oxygène.

Nous avons donc entrepris une étude analytique en vue de préciser le rôle des radicaux alcoyle et peroxyde. Rappelons que certains produits formés tels que les alcanes peuvent être considérés comme des "traceurs" de radicaux. L'analyse de ces produits permettra de mettre indirectement en évidence l'importance de tels radicaux.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1.- INCIDENCE DU PIC D'ARRET SUR LA FORMATION DES ALCANES DEGRADES :

Nous avons étudié en fonction du temps la formation des divers hydrocarbures en nous plaçant successivement dans les trois domaines de la zone de réaction lente, suivant l'isobare 110 torrs et à 290°C (figure 6).

Nous présentons (figure 7) les résultats relatifs à trois concentrations 10, 30 et 70 % en butane, correspondant aux trois domaines précisés auparavant.

Les courbes d'évolution des produits sont accompagnées des courbes de variation d'intensité lumineuse I et de vitesse de réaction $W = \frac{d(\Delta P)}{dt}$. Dans la zone de réaction lente seule (10 %), on constate une accumulation d'éthylène et on détecte du propylène en faible quantité. Le butène 1 et l'isobutène non séparables passent globalement par un maximum voisin du maximum de vitesse. Aucun alcane n'a été mis en évidence à cette concentration, contrairement à ce qui se passe à haute température (5).

A 30 % en hydrocarbure le pic d'arrêt est nettement séparé du maximum de la réaction lente. En plus des oléfines qui évoluent de la même façon, on constate une accumulation d'alcanes, semblant liée à la formation du pic d'arrêt. Le plus important de ces hydrocarbures est le méthane.

A 70 % l'évolution de ces composés est la même.

Des expériences analogues faites pour les concentrations de 20, 50 et 90 % donnent les mêmes résultats, à savoir que :

- Dans la zone de réaction lente seule on ne détecte pas d'alcanes.
- Quand le pic d'arrêt apparaît il s'accompagne d'une formation d'alcanes. Le plus important de ceux-ci est le méthane. Viennent ensuite l'éthane et le propane.
- La formation d'alcanes est maximum vers 50 %, où le pic d'arrêt est le plus intense.

Le rendement en alcanes exprimé en nombre de moles, par rapport au butane consommé pendant toute la réaction est supérieur à 12 %.

- La présence du pic d'arrêt ne perturbe pas le comportement des éthyléniques. Notons cependant que le butène continue à décroître après celui-ci, bien qu'il n'y ait pratiquement plus d'oxygène dans le milieu (6).

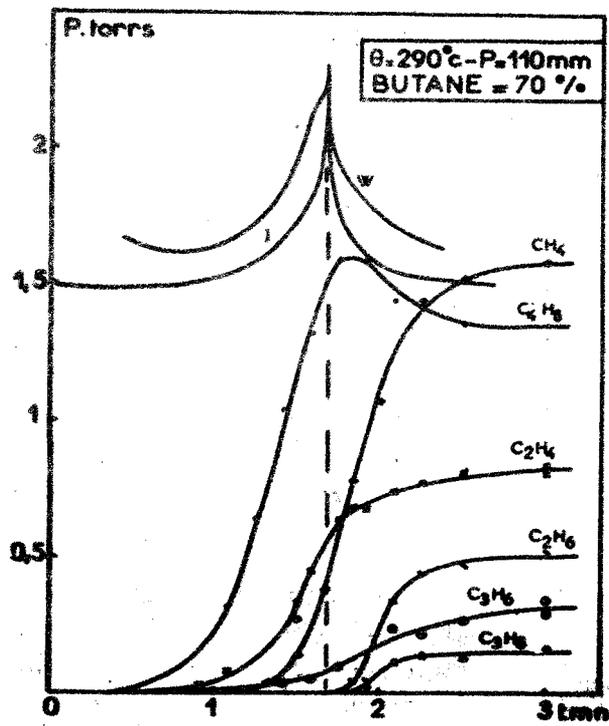
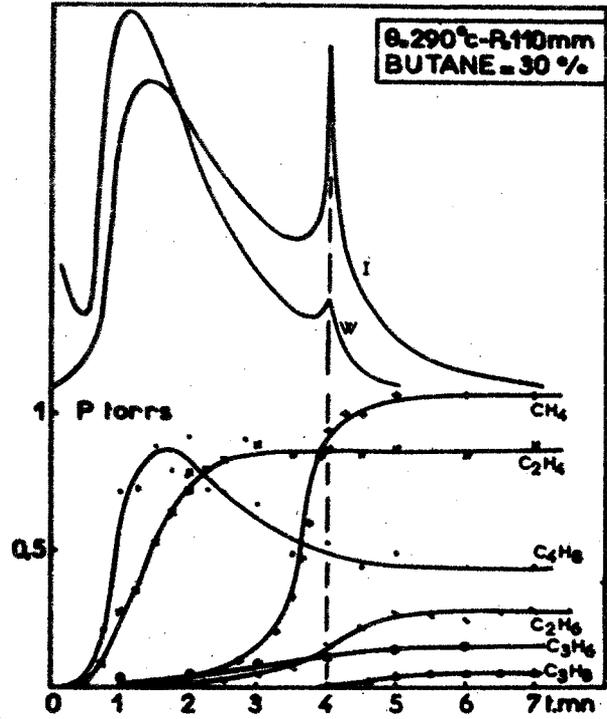
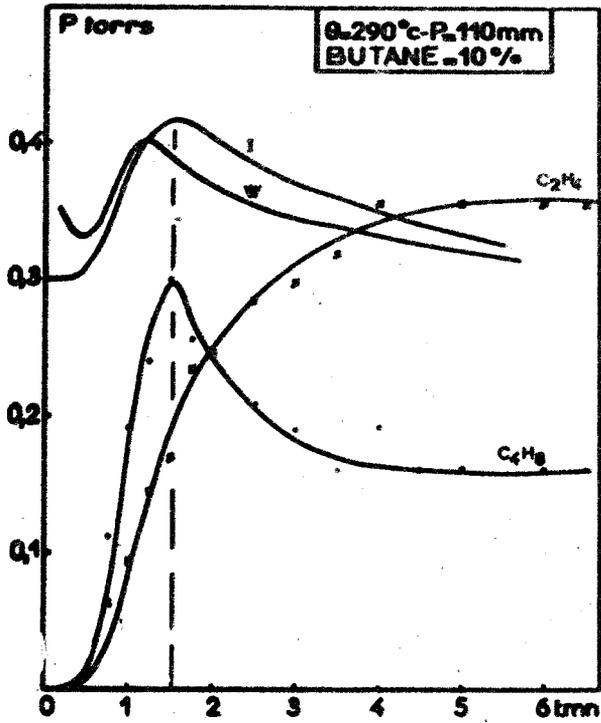


Fig. 7

BUS
LILLE

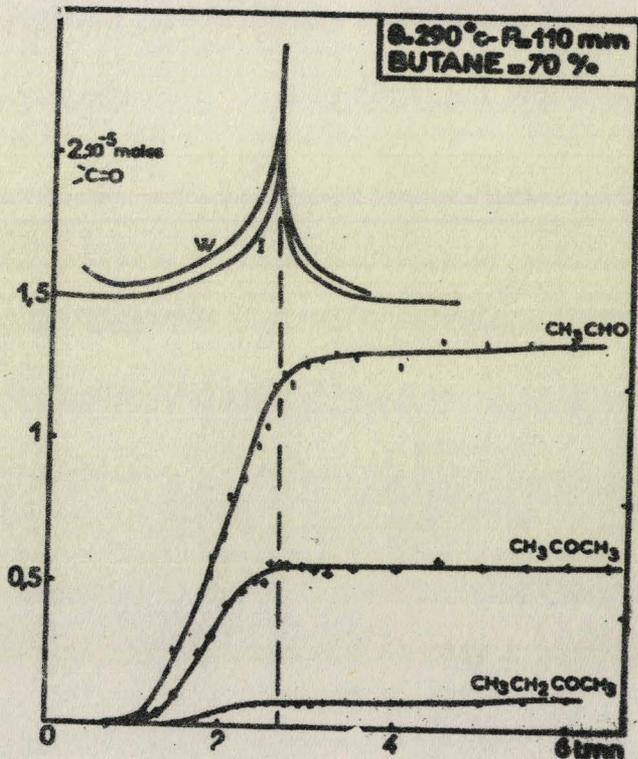
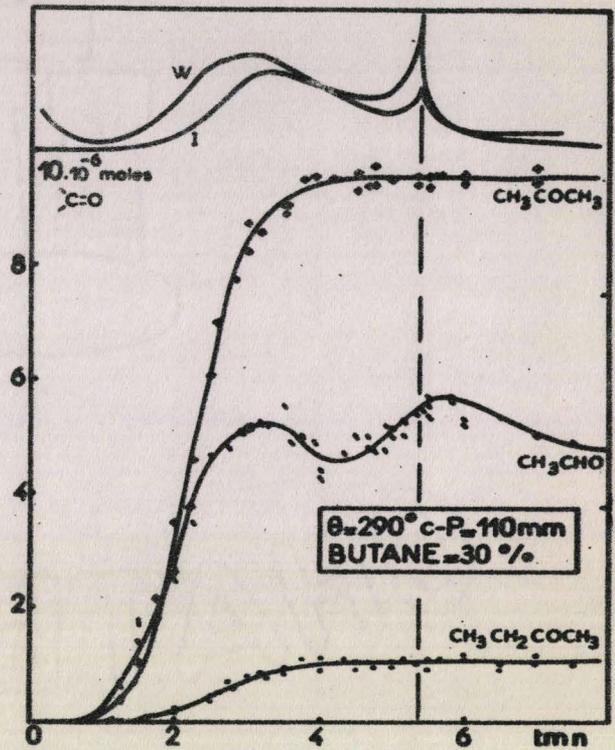
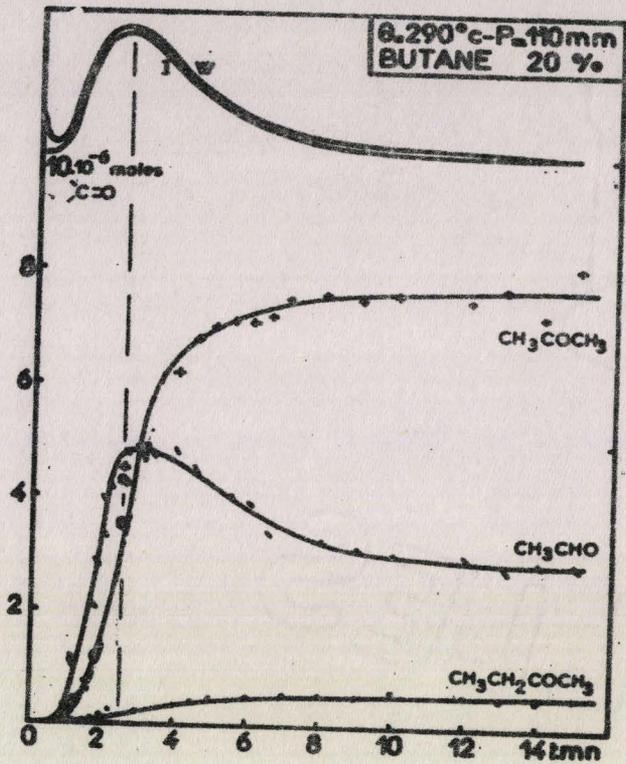
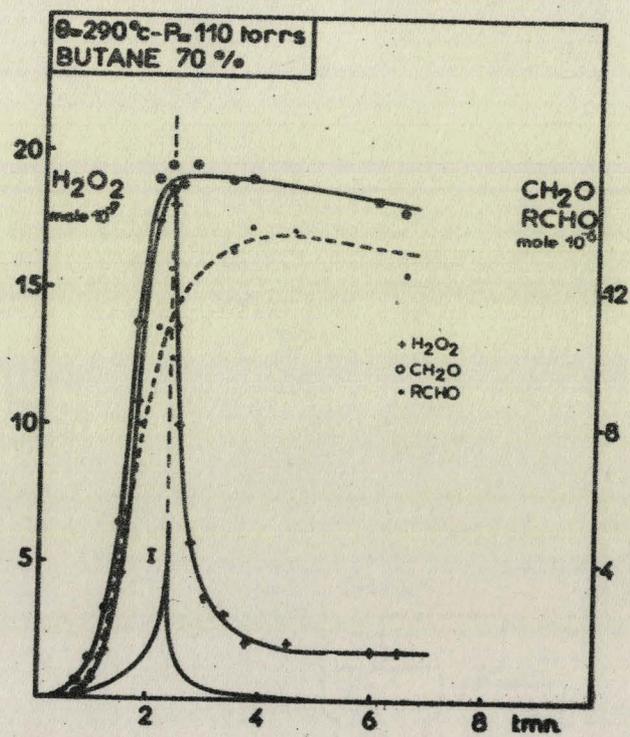
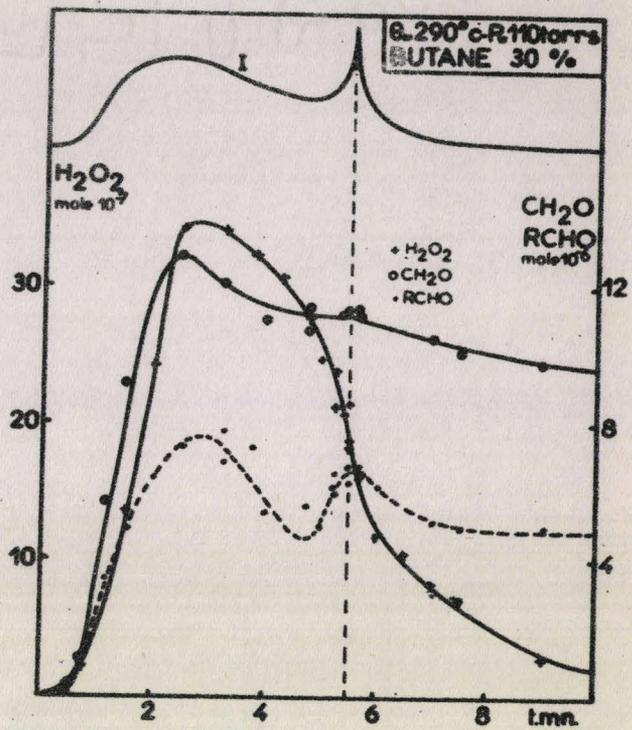
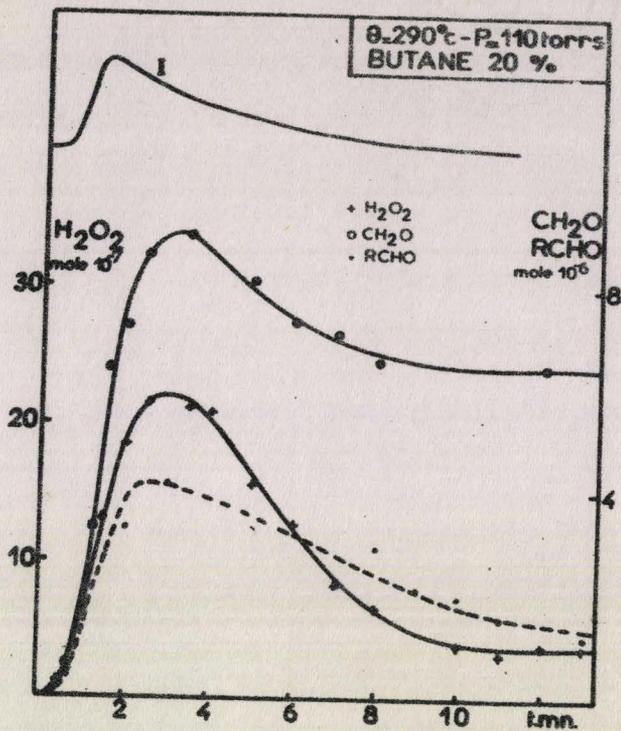


Fig. 8

BUS
LILLE



BUS
MFG

Fig. 9

2.- EVOLUTION DES DERIVES CARBONYLES :

Nous avons effectué des dosages dans les trois régions de la zone de réaction lente. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 8.

A 20 % en butane on voit que l'acétone et la butanone se comportent comme des produits finaux. L'acétaldéhyde par contre passe par un maximum près du maximum de vitesse. Ce comportement est semblable à celui des aldéhydes supérieurs observé à haute température pour le propane (4,5).

Pour la concentration de 30 % il y a aussi accumulation d'acétone et de butanone. La présence du pic d'arrêt se manifeste sur la courbe de formation d'acétaldéhyde par une assez brusque augmentation. Il y a aussi analogie avec ce qu'on observe à haute température dans le cas du propane.

A 70 % tous les corps dosés sont des produits finaux. A noter une croissance assez faible mais régulière de l'acétaldéhyde après le pic d'arrêt. On peut penser qu'à 30 % la nette augmentation liée au pic d'arrêt est aisée à mettre en évidence du fait que l'acétaldéhyde passe par un premier maximum puisqu'il participe à la réaction dans cette zone (12).

3.- EVOLUTION DU PEROXYDE D'HYDROGENE ET DU FORMALDEHYDE (figure 9) :

Les dosages polarographiques ont permis de suivre le comportement du peroxyde d'hydrogène, du formaldéhyde et des aldéhydes supérieurs. L'abondance des radicaux en fin de réaction pouvait à priori faire penser à des réactions de décomposition induite, en particulier vis à vis du peroxyde d'hydrogène. Le rôle du formol dans la luminescence étant connu (13,14, 15,16,5), ainsi que dans la luminescence propre au pic d'arrêt (2), il était intéressant de suivre ce composé.

Pour le mélange à 20 % en butane, le formaldéhyde, les aldéhydes supérieurs et le peroxyde d'hydrogène passent par un maximum qui est légèr-

ment décalé par rapport au maximum d'intensité lumineuse.

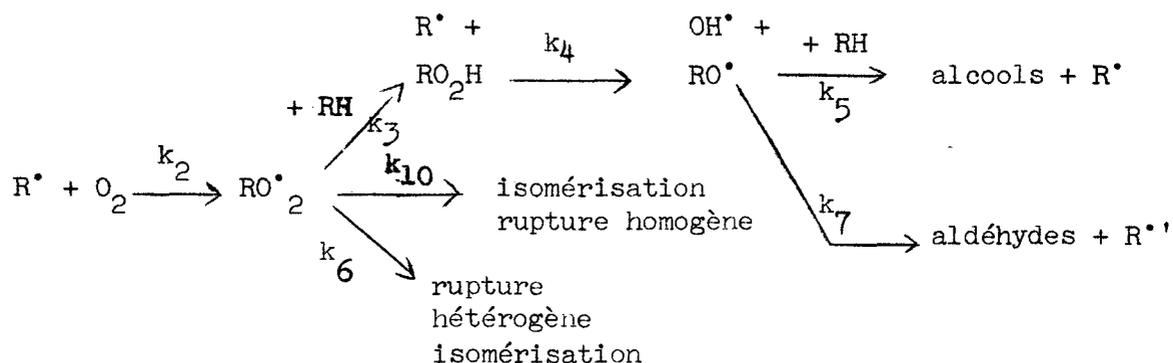
Dans le cas du mélange 30 %, l'évolution est identique dans les premiers stades de la réaction et ne diffère qu'à partir du pic d'arrêt ; avec l'apparition de celui-ci on a une augmentation d'aldéhydes supérieurs et une disparition plus rapide du peroxyde d'hydrogène. Quant au formol, il se comporte plus ou moins comme un produit final et continue à décroître très légèrement après le pic d'arrêt.

A 70 % le formaldéhyde, les aldéhydes supérieurs s'accumulent brutalement en fin de réaction et on observe une chute tout aussi brutale du peroxyde d'hydrogène avec l'apparition du pic d'arrêt.

Notons que par chromatographie, nous avons identifié les aldéhydes suivants : butanal, propanal et acétaldéhyde. Ce dernier étant en quantité beaucoup plus importante que les deux autres, on peut pratiquement assimiler les aldéhydes supérieurs dosés par polarographie à l'acétaldéhyde. Dans ce cas, les résultats polarographiques confirment ceux obtenus par chromatographie.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS.

Avant de nous intéresser aux derniers stades de la réaction, considérons l'ensemble de cette réaction, au moyen d'un schéma réactionnel simplifié d'hydroperoxydation. La réaction initiale $RH + O_2 \longrightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$ sert uniquement à fournir les premiers centres actifs et devient ensuite négligeable devant les réactions de propagation. Schématiquement on a :



Suivant le domaine de concentration étudié, la peroxydation aldéhydrique se produisant à partir de l'isomérisation, et la cooxydation aldéhyde-hydrocarbure, peuvent prendre une grande importance (12). Mais ici dans un but de simplification nous identifions les radicaux alcoyle et les radicaux aldéhydriques.

Les radicaux alcoyle précurseurs des alcanes, se forment par les réactions 3, 5 et 7. Contrairement à ce qui se passe à haute température, il est peu vraisemblable d'envisager une pyrolyse de l'hydrocarbure initial, ce processus requérant une énergie d'activation de 80 à 100 Kcal/mole. Ces radicaux obtenus par la réaction 3 conduisent par la réaction 7 à des radicaux plus petits. Il y a donc dégradation par coupure jusqu'au radical le plus petit : CH_3^\bullet . Quand le milieu est assez riche en oxygène, la réaction la plus importante de ces radicaux est une combinaison avec l'oxygène :



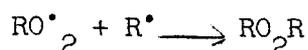
L'énergie d'activation de cette réaction est considérée comme très faible par de nombreux auteurs (17 à 21) : de 1 à 3 Kcal/mole. Si la quantité d'oxygène diminue, cette réaction perd de son importance, et alors la concentration en radicaux alcoyle augmente. Or, on sait qu'au moment du pic d'arrêt la concentration en oxygène est très faible. Les radicaux alcoyle vont donc à ce moment donner lieu à de nouvelles réactions, certaines d'entre elles contribuant à donner au pic d'arrêt un caractère explosif assez marqué. Ceci entraîne donc l'apparition ou l'accélération de l'accumulation de certains produits (alcanes), ainsi que la disparition ou l'accélération de la disparition de certains autres (peroxydes).

Il nous faut donc maintenant envisager la réactivité des différents radicaux en l'absence d'oxygène.

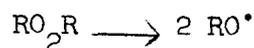
1.- REACTIONS DE RECOMBINAISON RADICALAIRE :

a) Recombinaison avec les radicaux peroxyde.

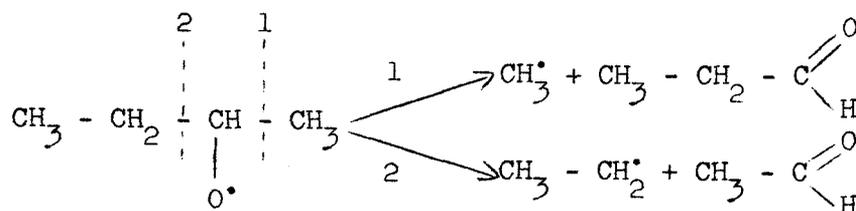
(R[•]) augmentant et (RO₂[•]) diminuant, on pourra atteindre l'état (R[•]) \rightleftharpoons (RO₂[•]), et c'est à ce moment que la probabilité de formation d'un peroxyde dialcoylé est la plus grande selon la réaction :



Cette réaction est très exothermique ($\Delta H = 70$ Kcal/mole). Le peroxyde obtenu se décompose selon l'équation :

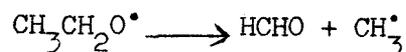


l'énergie d'activation requise variant de 34 à 38 Kcal/mole (22,23). Les radicaux alcoyle peuvent donc être dans un état excité et conduisent à la formation d'aldéhydes. Exemple :



Selon WALSH (24) la réaction (2) est prépondérante.

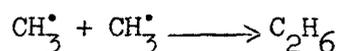
Dans le cas d'un radical primaire, on aura donc possibilité de formation du formaldéhyde :



b) Recombinaison des radicaux alcoyle entre eux.

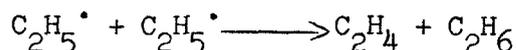
Cette réaction peut se produire avant le pic d'arrêt, mais cependant elle doit être négligeable devant la propagation $R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet}$. La recombinaison radicalaire ne prend de l'importance qu'en fin de réaction, c'est-à-dire pour des très faibles concentrations en oxygène dans le milieu réactionnel. Ceci permet d'expliquer la formation d'alcanes observés après le pic d'arrêt.

Par exemple pour l'éthane on aura :



Cette réaction a une très faible énergie d'activation, augmentant un peu avec la grosseur du radical alcoyle. Notons qu'on a sans doute un choc triple du type $R^{\bullet} + R'^{\bullet} + M \longrightarrow R-R' + M$, surtout pour de petits radicaux, la réaction étant fortement exothermique.

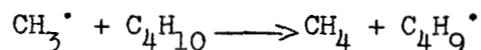
Les réactions de dismutation du type :



ne semblent pas en cause. En effet, bien que les énergies d'activation soient sensiblement les mêmes (25,26), le rapport k_d/k_r entre la constante de dismutation k_d et la constante de recombinaison k_r est de l'ordre de 0,12 pour la réaction $C_2H_5^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet}$ (27). La dismutation semble donc négligeable. Ceci est d'ailleurs vérifié expérimentalement car l'apparition des alcanes n'est nullement accompagnée d'une accélération de la formation des oléfines (fig. 7).

2.- REACTIONS D'ABSTRACTION D'HYDROGENE :

Ces réactions conduisent à la formation d'hydrocarbures saturés. On a remarqué une légère décroissance du butane après l'apparition du pic d'arrêt (6) ce qui correspond à une réaction du type :



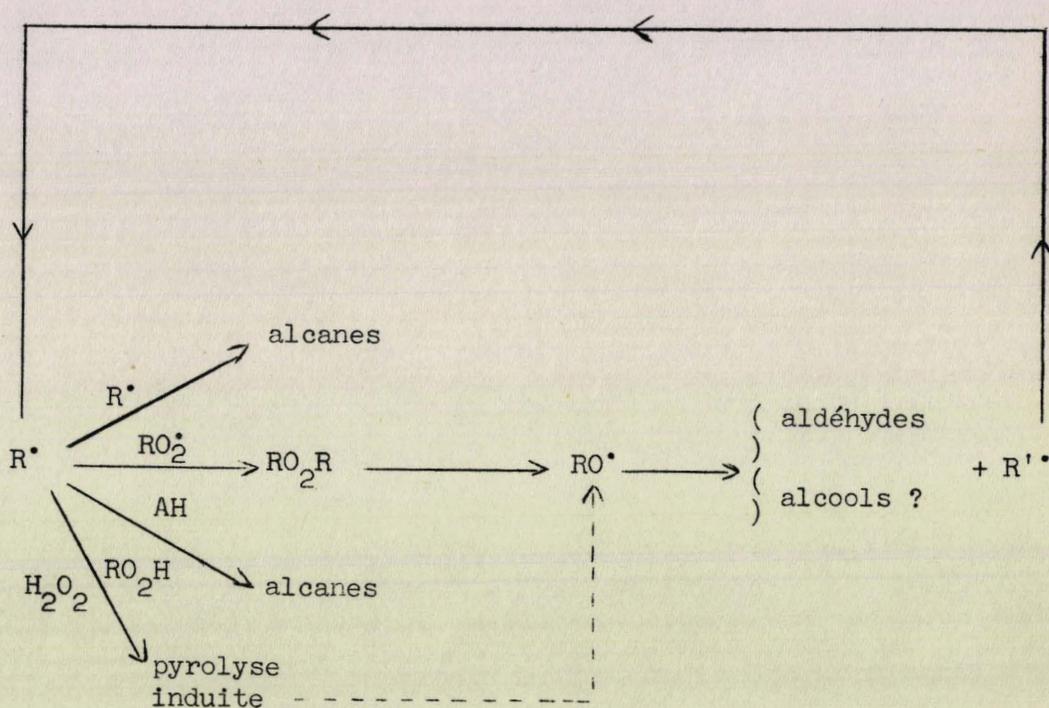
Cette abstraction est favorisée sur les carbones secondaires, son énergie d'activation variant selon les auteurs de 8 à 10 Kcal/mole (28,29,30). Par ailleurs, les radicaux CH_3^\cdot sont certainement les plus actifs abstrauteurs d'hydrogène, puisqu'en fin de réaction la dégradation étant forte, leur concentration est importante. De plus, les énergies d'activation sont plus faibles pour CH_3^\cdot que pour les radicaux alcoyle plus lourds (31,32).

3.- REACTIONS DE DECOMPOSITION INDUITE :

L'étude du pic d'arrêt du butane pour les fortes concentrations en hydrocarbure montre qu'à 80 % le pic d'arrêt se manifeste par une forte pulsation de pression : il y a par effet de pression une continuité morphologique apparente entre la zone de réaction lente et la zone de flamme froide (33). Cet effet est beaucoup moins marqué dans le domaine des faibles concentrations en hydrocarbure et a été également observé dans le cas de l'isobutane (34). L'effet lumineux par contre semble indiquer une discontinuité. Le dosage du peroxyde d'hydrogène (fig. 9) montre que l'apparition du pic d'arrêt accélère fortement sa disparition. En l'absence du pic d'arrêt on a simplement une décroissance légère et régulière après le maximum d'émission lumineuse. Par ailleurs des résultats relatifs à l'iso-

butane (34) mettent aussi en évidence une chute de peroxyde d'hydrogène, ainsi que d'hydroperoxydes, à l'apparition du pic d'arrêt. Ceci semble pouvoir indiquer une décomposition induite par des radicaux alcoyle, étant donné l'importance de ces derniers. Une telle réaction a déjà été envisagée par certains auteurs, en particulier SKIBIDA et GONIKBERG pour l'oxydation du p cymène (35).

L'ensemble de ces résultats montre que la réactivité au moment du pic d'arrêt est fortement tributaire du comportement des radicaux alcoyle à cet instant, et elle peut être représentée à l'aide du schéma suivant :



D - CONCLUSION.

Le fait fondamental mis en évidence est le changement de réactivité du milieu, basé sur la disparition de l'oxygène, et entraînant en particulier une modification du comportement des radicaux alcoyle. Ce changement de comportement conduit en outre au pic d'arrêt.

Les radicaux alcoyle n'étant plus oxydés donnent alors lieu à un large éventail de réactions. D'une part, on peut regrouper les réactions de recombinaison radicalaire du type $R^{\cdot} + R^{\cdot}$ ou $R^{\cdot} + RO_2^{\cdot}$ conduisant à la formation d'alcanes, ainsi qu'à celle de produits oxygénés par l'intermédiaire de peroxydes dialcoylés RO_2R . D'autre part, existent des réactions du type radical + molécule, responsables de la formation du méthane quand le radical mis en jeu est CH_3^{\cdot} et expliquant aussi la chute d'hydroperoxydes et de peroxyde d'hydrogène qui a lieu à ce moment. Cette décomposition induite semble particulièrement marquée vers les fortes concentrations en butane, zone où le pic d'arrêt se manifeste par une pulsation de pression intense.

--oo O oo--

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE
SUR L'OXYDATION DU BUTANE

OXYDATION DU BUTANE
EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE

GENERALITES

--oo O oo--

A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

Les effets de l'addition du peroxyde d'azote sur les mélanges oxygène-hydrocarbure ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. En général les auteurs se sont rattachés surtout à l'étude de l'influence de NO_2 sur des caractéristiques morphologiques. Nous allons passer rapidement en revue les travaux les plus importants.

Les travaux les plus anciens sont ceux de BONE en 1930 (36-39), relatifs au méthane, à l'éthane et à l'éthylène. Cet auteur met en évidence pour des concentrations de NO_2 allant jusqu'à 1 %, une accélération importante de la réaction vers les basses températures. Ensuite une étude, toujours sur le méthane, par NORRISH et WALLACE (40), montre qu'on a pour des températures élevées un effet promoteur et ceci jusqu'à des concentrations de 8 % de NO_2 .

Les effets sur le propane ont été étudiés par KANE et TOWNEND (41-42) : de 0,1 à 1 % NO_2 on a abaissement de la limite de flammes normales ; l'effet à basse température est beaucoup moins marqué. Dans le cas du propylène l'effet à haute température est analogue ; par contre il est beaucoup plus intense à basse température, allant jusqu'à entraîner la disparition des flammes froides.

AIVAZOV et NEIMAN (43), dans le cas du pentane, trouvent des résultats en contradiction avec les précédents ; on aurait un effet promoteur sur les flammes froides.

Les travaux de SHTERN (44) mettent en évidence un raccourcissement de la période d'induction du propane à basse température, variable selon la température choisie.

L'effet de 5 % de NO_2 sur l'oxydation du propane a été étudié par MAIZUS et EMANUEL (45,46). Dans le cas de la basse température, cette addition fait disparaître la forme en S de la courbe de variation de pression en fonction du temps, et on obtient semble-t-il une réaction en chaîne linéaire. Au moyen d'enregistrement de l'effet thermique de la réaction, deux maxima ont été mis en évidence, dont la nature n'est pas nette.

URIZKO et POLYAKOV (47) ont également détecté ces deux maxima dans le cas du méthane à température plus élevée.

Le cas du méthane à des températures voisines de 460°C a été encore examiné par YENIKOLOPYAN (48,49) qui a trouvé un effet promoteur.

Une étude récente à signaler est celle d'ASHMORE et PRESTON (58) relative au méthane : abaissement des limites vers 520°C .

La revue des travaux relatifs à la combustion des produits oxygénés apporte des renseignements intéressants :

L'influence sur la combustion de l'acétaldéhyde, étudiée par SPENCE et TOWNEN (50), indique sans équivoque une disparition des flammes froides et un abaissement de la limite de flammes normales de deuxième stade. D'autres travaux confirment cette action (51). Seul le premier stade des flammes normales de deuxième stade est inhibé.

La disparition des flammes froides de l'éther diéthylique a été également prouvée par CHAMBERLAIN et WALSH (52,53), ce qui confirme les résultats sur l'acétaldéhyde. Cet effet sur l'éther diéthylique a été éga-

lement montré par ailleurs (54). De même que pour CH_3CHO , il y a inhibition du premier stade des flammes normales de deuxième stade, alors que le deuxième stade est favorisé.

Notons pour terminer que lors de l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide, NO_2 semble toujours avoir un effet promoteur, comme il résulte des travaux de l'école russe (55,56,57).

B - CONCLUSION DE CETTE ETUDE.

A la suite de cet examen, on voit que l'unanimité semble faite pour attribuer un effet promoteur à NO_2 vis à vis des mécanismes de haute température : flammes normales et flammes normales de deuxième stade. Les flammes froides sont généralement inhibées, et même disparaissent parfois complètement. L'effet sur la zone de réaction lente de basse température n'est, semble t-il, pas très net, certains auteurs indiquant une accélération, d'autres une inhibition.

On peut remarquer que ces études n'ont que rarement un caractère systématique. La consommation des réactifs initiaux n'est pas envisagée, la formation des produits ne l'est que peu. L'explication des effets ne consiste souvent qu'en des hypothèses demandant confirmation.

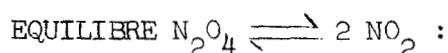
Le peroxyde d'azote semble avoir un effet marqué sur les lobes de flammes normales. Il est donc intéressant d'entreprendre une étude systématique dans ce domaine, en vue d'une confrontation avec les théories qui s'y rapportent. Ceci peut nous permettre d'obtenir des renseignements utiles sur les mécanismes mis en jeu. La première partie de notre travail concerne ces phénomènes. Nous avons rattaché à cette étude l'influence sur les flammes froides, étant donné que leur apparition s'accompagne d'une forte élévation locale de température.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'effet du peroxyde d'azote sur la réaction lente et le pic d'arrêt de basse température. Nous avons vu en particulier lors du pic d'arrêt le rôle déterminant de certains radicaux. NO_2 possédant un électron célibataire peut être assimilé à un radical libre et a priori on pense que les réactions du type radical + NO_2 vont se produire. L'étude de ces réactions peut donc se révéler fructueuse en vue d'une vérification du mécanisme que nous avons proposé précédemment.

C - EXAMEN DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Etant donné que dans la suite de notre travail nous allons faire varier systématiquement les trois paramètres, pression, température et concentration, il est nécessaire d'étudier l'influence de ces trois facteurs sur la stabilité du peroxyde d'azote.

Les mélanges des trois constituants sont faits préalablement à leur introduction dans le réacteur. Ils ne subissent aucune évolution appréciable à température ambiante, du fait qu'un mélange abandonné pendant une durée de l'ordre d'un mois présente toujours les mêmes caractères réactionnels.

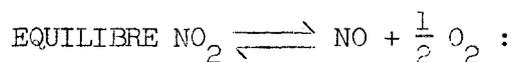


Cet équilibre endothermique dans le sens de formation de NO_2 a été très étudié. Les données rappelées ici sont tirées du "Nouveau Traité de Chimie Minérale" de PASCAL.

La fraction de NO_2 présente à l'équilibre passe de 19,95 % à 26,7°C à 100 % à 140°C. Donc si nous travaillons à une température supérieure à 140°C, et si l'équilibre est atteint, N_2O_4 n'existe plus. De plus, la cinétique de cet équilibre montre que sa vitesse d'établissement à des tem-

pératures de l'ordre de 300°C est pratiquement instantanée, le temps de demi-réaction à 25°C étant déjà de l'ordre de 10^{-5} seconde. Nos expériences ne font donc pas intervenir le dimère.

Notons que la préparation des mélanges se fait avec des pourcentages bien connus des deux corps. Par la suite quand nous indiquerons sur nos graphiques un certain pourcentage initial de NO_2 , cela signifiera en fait le pourcentage du mélange $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ à 25°C.



A 140°C NO_2 existe seul. A 222°C on a 4,17 % de NO_2 dissocié, pour arriver à 100 % à 619°C. Il semble donc a priori que plus la température s'élève, plus on a de NO dans le milieu réactionnel. Cependant, on a initialement une forte proportion d'oxygène dans le mélange, ce qui fait que l'équilibre est fortement déplacé du côté de NO_2 . La présence de NO ne sera donc à prendre en considération que si on travaille à des faibles concentrations en oxygène, à des températures élevées, et aussi à des pressions pas trop fortes.

--oo O oo--

I N F L U E N C E D E N O ₂ S U R L E S D O M A I N E S
D' E X P L O S I O N N O R M A L E E T F R O I D E

--oo O oo--

A - MORPHOLOGIE DU MELANGE BUTANE 50 % - OXYGENE 45 % - PEROXYDE
D'AZOTE 5 %.

Contrairement à l'acide bromhydrique par exemple (12), il nous est apparu que les quantités de NO₂ à ajouter devaient être de l'ordre du % pour avoir des effets assez notables. Nous avons donc tracé le diagramme isochore pression-température avec 5 % de NO₂ (figure 10). Ce diagramme est groupé avec le même tracé sans NO₂. Comparons ces 2 diagrammes :

On a tout d'abord un abaissement net de la limite de flammes normales, de l'ordre de 50 torrs ; les limites obtenues dans les deux cas sont parallèles. La limite de flamme normale de 2ème stade est abaissée de 50 torrs au niveau du lobe L₂, et de 165 torrs au niveau du lobe L₁. On voit donc que ces deux lobes sont très accentués, en particulier L₁. L'abaissement des limites corrobore les résultats de KANE et TOWNEND (41). Le creusement des lobes correspond à ce qui a été trouvé par CHAMBERLAIN et WALSH en ce qui concerne l'éther diéthylique (52).

Quant à la limite de flammes froides, elle est remontée en pression de 20 torrs à 300°C, et beaucoup plus dans la zone de coefficient négatif de température (environ 70 torrs). Du fait de l'abaissement de la limite de FN₂ et du relèvement de la limite de flammes froides, le domaine d'explosion des flammes froides est très réduit. Par ailleurs, nous n'observons que trois

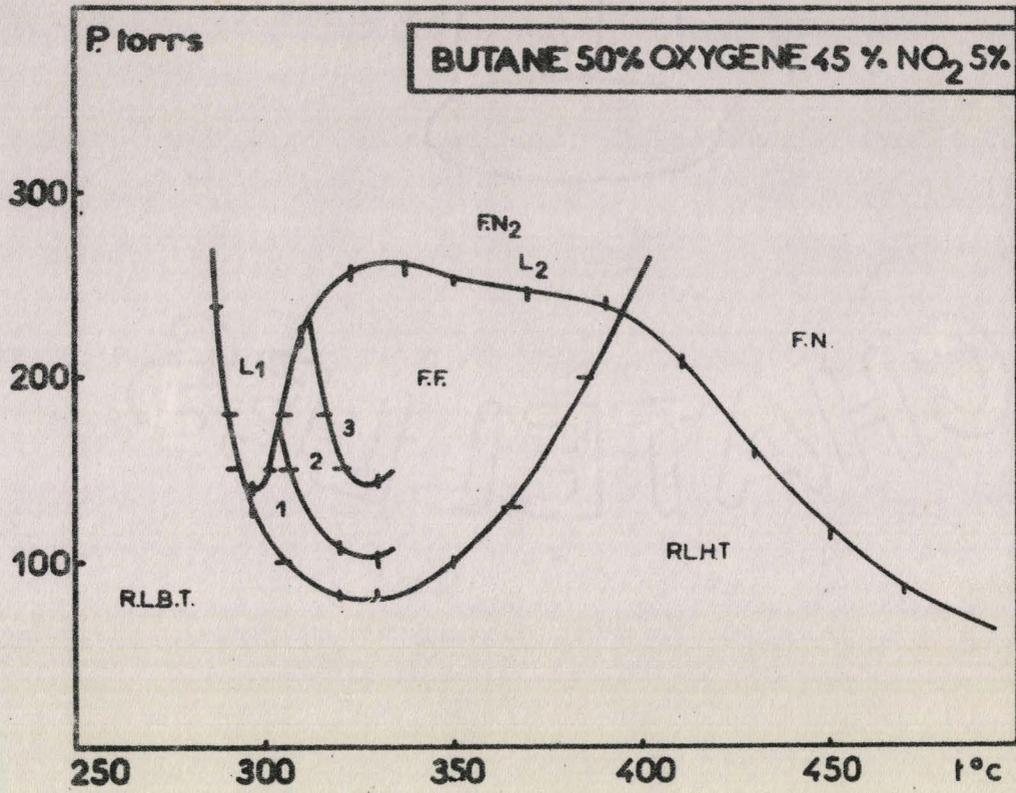


Fig. 1C

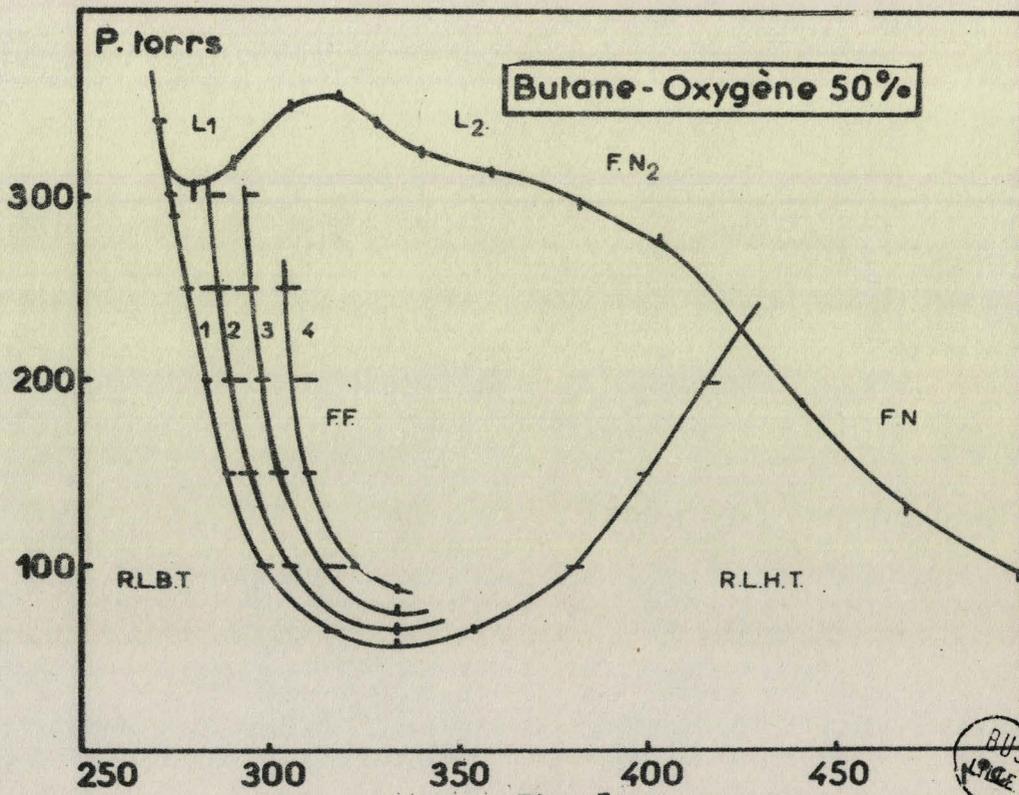


Fig. 5

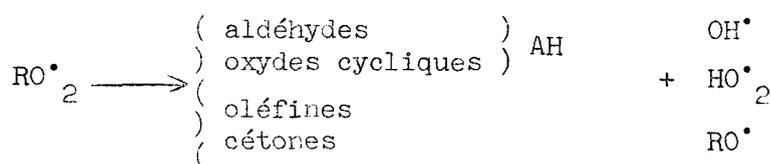


flammes froides au lieu de quatre pour une combustion sans NO_2 . NO_2 inhibe donc les flammes froides de deux façons : il en restreint le nombre ; il en réduit le domaine : ceci est en accord avec certains des travaux que nous venons d'examiner (41,42,50,52,53).

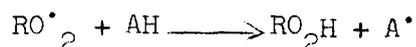
B - INTERPRETATION DES RESULTATS.

Dans un mémoire récent ANTONIK et LUCQUIN (12) ont proposé une explication des mécanismes d'oxydation de basse température des composés hydrocarbonés, à partir d'une **ramification dégénérée croisée**.

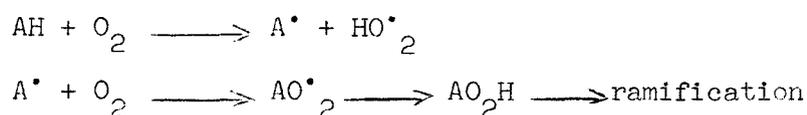
D'après ces auteurs, le mécanisme correspondant au lobe L_1 serait dû à une hydroperoxydation primaire catalysée par des donneurs d'hydrogène (surtout les aldéhydes). On aurait isomérisation du radical RO_2^\bullet :



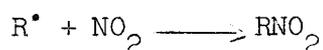
puis formation de l'hydroperoxyde qui va ramifier la réaction :



Quant au lobe L_2 qui se produit pour des températures plus élevées, il serait dû à une oxydation des aldéhydes :



Nous verrons ultérieurement que l'adjonction de NO_2 se traduit par la formation de dérivés nitrés RNO_2 selon la réaction :



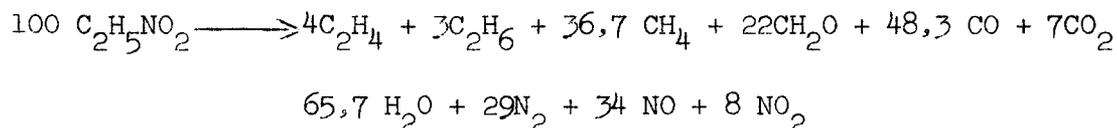
Cette réaction entrant en compétition avec la réaction de propagation $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2^\cdot$. Or, nous allons voir que dans certaines conditions, les dérivés nitrés sont des donneurs d'hydrogène.

1.- STABILITE DES DERIVES NITRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

Examinons la thermochimie de ces corps. Comme nous le verrons ultérieurement, les nitroalcanes jusqu'en C_4 sont stables à des températures voisines de 300°C .

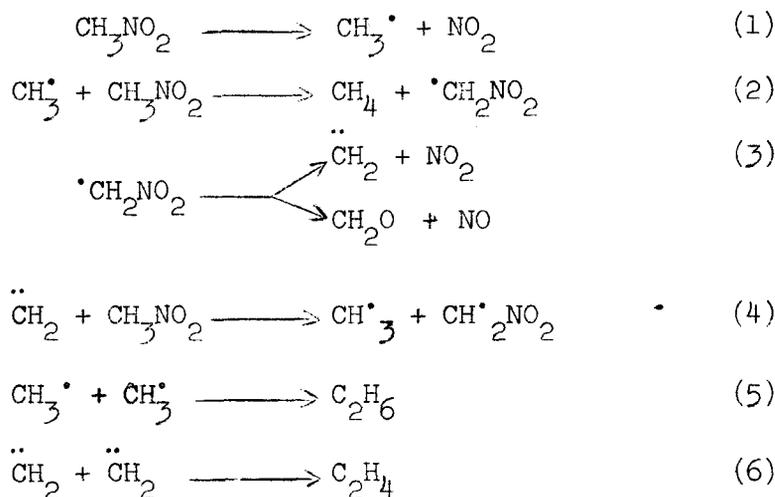
Par contre, dans le domaine d'explosion des flammes froides ces dérivés nitrés sont peu stables. En effet, les travaux de ASHMORE et PRESTON (58) sur le méthane montrent à 524°C une disparition du nitrométhane dans la flamme. YENIKOLOPYAN et KONOREVA (49) constatent le même comportement à 473° .

De même, d'après les travaux de SHTERN (59) sur la nitration du propane à 350°C , la flamme s'accompagne d'une chute brutale des dérivés nitrés, d'une augmentation d'alcanes, d'oléfines et de formol. Ceci rejoint les travaux de GRAY, YOFFE et ROSELAAR (60) sur la pyrolyse du nitroéthane à 477°C , celle-ci se faisant selon l'équation globale suivante :



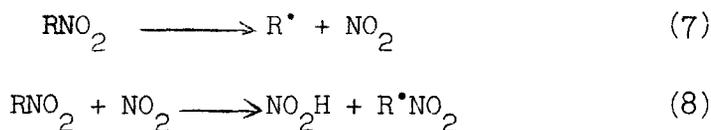
Ces auteurs supposent que l'étape primaire de la décomposition est la rupture de la liaison R-NO_2 , avec formation de radicaux alcoyle et de NO_2 . On a ensuite recombinaison des radicaux alcoyle pour former des hydrocarbures.

COTTREL, GRAHAM et REID d'une part (61), et FREJACQUES (62) d'autre part, ont entrepris des études plus détaillées sur la pyrolyse des dérivés nitrés. Ainsi FREJACQUES propose comme mécanisme une réaction en chaîne, induite par la rupture de la liaison R-NO₂. Il propose le schéma réactionnel suivant :



En ajoutant du plomb tetraethylé générateur de radicaux libres, FREJACQUES constate que la vitesse de décomposition augmente, et que la température de décomposition diminue. La réaction (2) rend compte de ce fait, et implique le rôle de donneur d'hydrogène à CH₃NO₂.

Cette propriété a été reprise par BALLOD, MOLTCHANOVA et SHTERN (63), à la suite d'une étude de la nitration. En examinant le mécanisme de pyrolyse du nitroéthane en présence de NO₂, ils ont montré que celle-ci ne donne pas d'alcanes. Ceci suggère une compétition entre les 2 réactions :



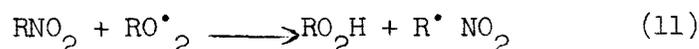
et la chute des dérivés s'expliquerait alors ainsi.

Nous constatons donc que de nombreux auteurs se sont intéressés à cette propriété de donneur d'hydrogène des dérivés nitrés. Notons en résumé qu'ils disparaissent dans les flammes froides, étant donné l'élévation de température assez forte, que leur décomposition peut être induite par les radicaux et qu'ils produisent du formol et des aldéhydes. La réactivité des dérivés nitrés dans le domaine d'explosion de flammes froides permet d'expliquer certains effets du peroxyde d'azote.

2.- INFLUENCE SUR LES LOBES :

a) Lobe L₁.

Par décomposition thermique selon un mécanisme tel que le propose FREJACQUES, les dérivés nitrés donnent des aldéhydes, ceux-ci donneurs d'hydrogène, favorisent la formation du lobe L₁. Cependant nous pensons plutôt que les dérivés nitrés se décomposent selon une pyrolyse induite du type :



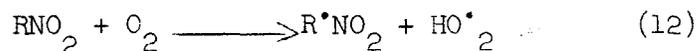
Ceci du fait que dans la flamme, la concentration en radicaux peroxyde est assez élevée. Ainsi, les dérivés nitrés, réagissant en tant que donneurs d'hydrogène conduisent à une hydroperoxydation favorisant le lobe L₁.

b) Lobe L₂.

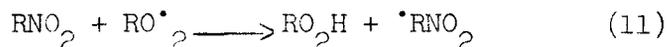
De même, par décomposition thermique de RNO₂, on a formation d'aldéhydes et ceux-ci en s'oxydant favorisent le lobe L₂.

Néanmoins, nous proposons une autre explication, qui cependant conduit aux mêmes résultats (formation d'aldéhydes) :

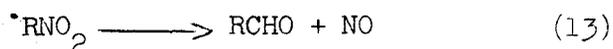
Pour des températures plus élevées, la réaction d'oxydation des dérivés nitrés :



sera sans doute prépondérante sur la réaction de pyrolyse induite :



En effet, la température s'élevant, la concentration en radicaux RO_2^\bullet diminue considérablement du fait de l'augmentation de la vitesse d'isomérisation. Ensuite, par isomérisation du radical $\bullet\text{RNO}_2$, il se forme des aldéhydes :



3.- INFLUENCE SUR LES EXPLOSIONS FROIDES :

Comme nous venons de le voir dans la zone de température étudiée (où nous faisons entrer les flammes froides en raison de la forte élévation locale de température due à leur apparition), les dérivés nitrés peuvent avoir les trois comportements suivants :

- Pyrolyse pure.
- Pyrolyse induite par des radicaux.
- Oxydation.

Ces trois comportements ont un point commun : formation de radicaux du type $\bullet\text{RNO}_2$, lesquels par isomérisation produisent des aldéhydes, et en particulier du formol dans le cas du radical $\bullet\text{CH}_2\text{NO}_2$. Or il est bien connu que le formol inhibe les flammes froides (53,64), ceci explique donc les faits expérimentaux.

En effet, nous avons vu précédemment que par suite de l'abaissement de la limite de flammes normales et du relèvement de la limite d'explosion froide, le domaine d'explosion de flammes froides est très réduit.

En résumé, l'accentuation des lobes L_1 et L_2 est à mettre en rapport avec la formation des dérivés nitrés qui se comportent comme des donneurs d'hydrogène, ou subissent une oxydation. L'inhibition des explosions froides est également la conséquence de ce comportement. Dans un travail futur nous nous proposons de compléter cette étude en ajoutant directement des dérivés nitrés au mélange initial butane-oxygène, en remplacement de NO_2 . Des dosages de dérivés nitrés, de formol et d'aldéhydes sont également prévus dans la zone de flammes froides.

--oo O oo--

I N F L U E N C E D U P E R O X Y D E D ' A Z O T E
S U R L A R E A C T I O N L E N T E E T L E P I C D ' A R R E T
D E B A S S E T E M P E R A T U R E

--oo 0.00--

Nous venons d'examiner le rôle de NO_2 dans les zones où règne une température assez élevée, qu'elle soit initiale ou bien provoquée par l'apparition de flammes froides. Il ressort que l'instabilité des dérivés nitrés joue alors un grand rôle. Il est intéressant de voir l'influence de NO_2 dans une zone de plus basse température où la pyrolyse des dérivés nitrés doit moins se faire sentir.

A - ETUDE MORPHOLOGIQUE.

1.- DIAGRAMME ISOTHERME 200°C A 5% DE NO_2 :

La température de 290°C a été choisie pour pouvoir faire la comparaison avec le diagramme établi sans NO_2 . Le diagramme est tracé sur la figure n° 11. Notons que nous remplaçons l'oxygène par du peroxyde d'azote, ce qui garde constante la concentration en butane.

Dans la zone de réaction lente nous retrouvons les mêmes domaines d'oxydation. Cependant à 110 torrs la limite d'apparition du pic d'arrêt est décalée, et elle passe de 28 % à 31 % en butane ; elle est relevée à basse pression, et passe à 50 % de 29 torrs à 44 torrs. La limite de fusion est déplacée vers les fortes pressions en oxygène et passe à 110 torrs de 57,5 % à 50 % ; elle prend de plus une allure particulière avec une concavité

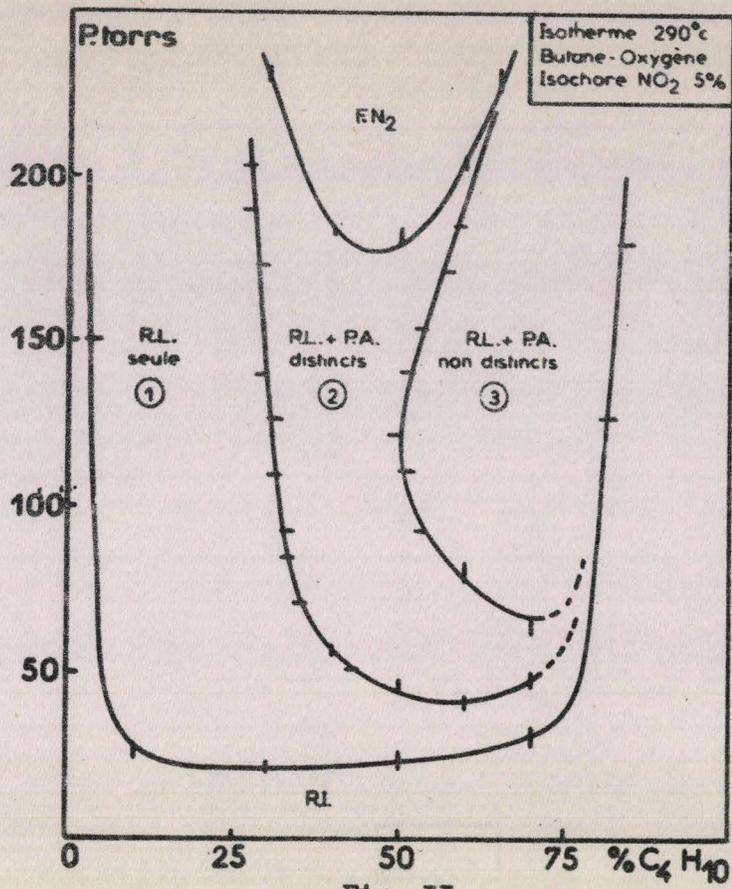


Fig. II

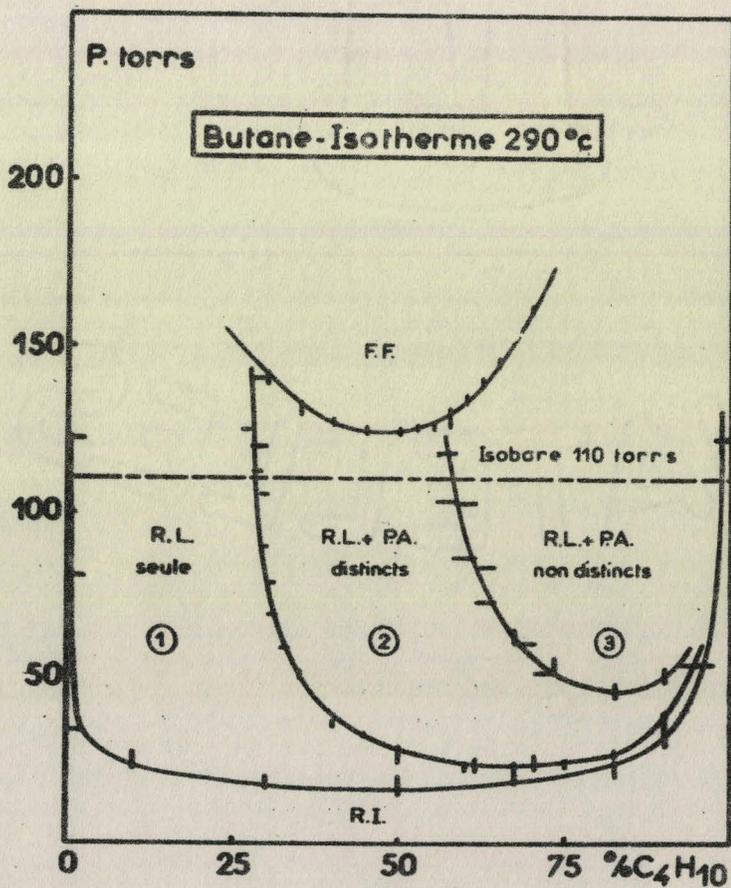


Fig. 6



maximum à 122 torrs ; par ailleurs, vers les hautes pressions elle semble se confondre avec la limite de flammes normales de deuxième stade. La zone de réaction lente est remontée jusqu'à 180 torrs à 5 %, et à cet endroit commence la zone de flammes normales de second stade. La zone de flammes froides proprement dite disparaît.

Notons que la limite réactionnelle est plus haute (de 16 à 22 torrs à 50 %). Vers les fortes concentrations en hydrocarbure elle est très déplacée et passe de 98 % à 81 % à 110 torrs. Ceci est dû probablement au fait que dans cette zone la nitration l'emporte sur l'oxydation, puisqu'il y a de moins en moins d'oxygène alors que la concentration de NO_2 est constante. Remarquons enfin que la courbure des limites à basse pression existe encore.

Il est donc évident que le peroxyde d'azote possède un caractère inhibiteur vis à vis du pic d'arrêt.

2.- ETUDE SYSTEMATIQUE DE L'INFLUENCE DE NO_2 SUR LES CARACTERES MORPHOLOGIQUES A 290°C :

Pour ce qui suit, nous avons choisi de travailler à la température du diagramme isotherme précédent, soit 290°C, et à une pression de 110 torrs. La variation des caractères morphologiques pour des quantités croissantes de NO_2 montre le rôle inhibiteur de NO_2 sur la réaction lente et le pic d'arrêt.

- Influence de NO_2 sur l'émission lumineuse.

Sur la figure n° 12 est représentée l'influence de quantités croissantes de NO_2 sur l'émission lumineuse, pour une concentration initiale constante de 30 % en butane. On constate une inhibition progressive

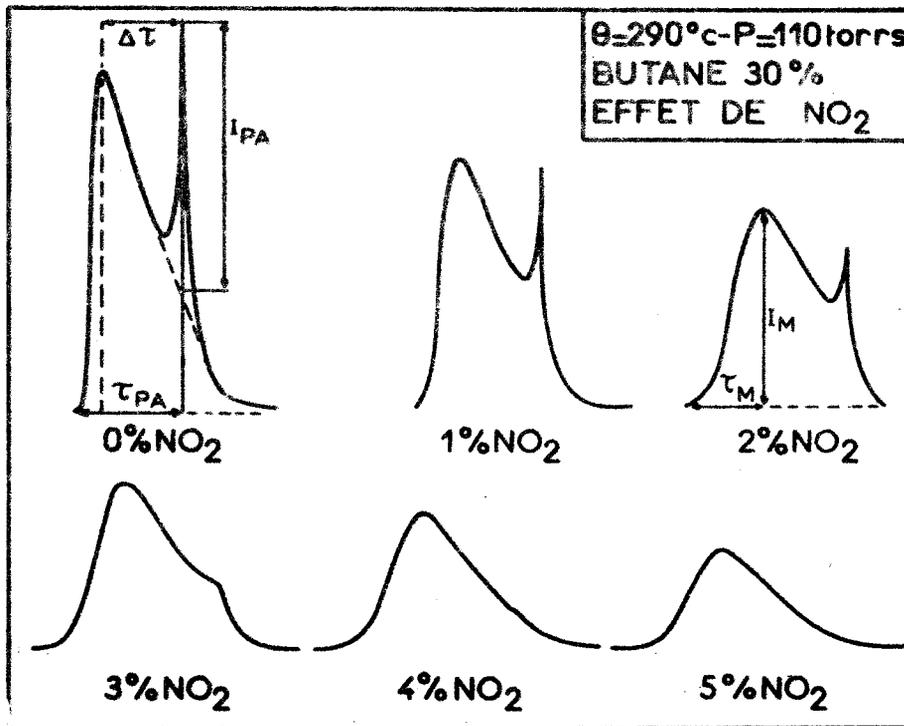


Fig. 12

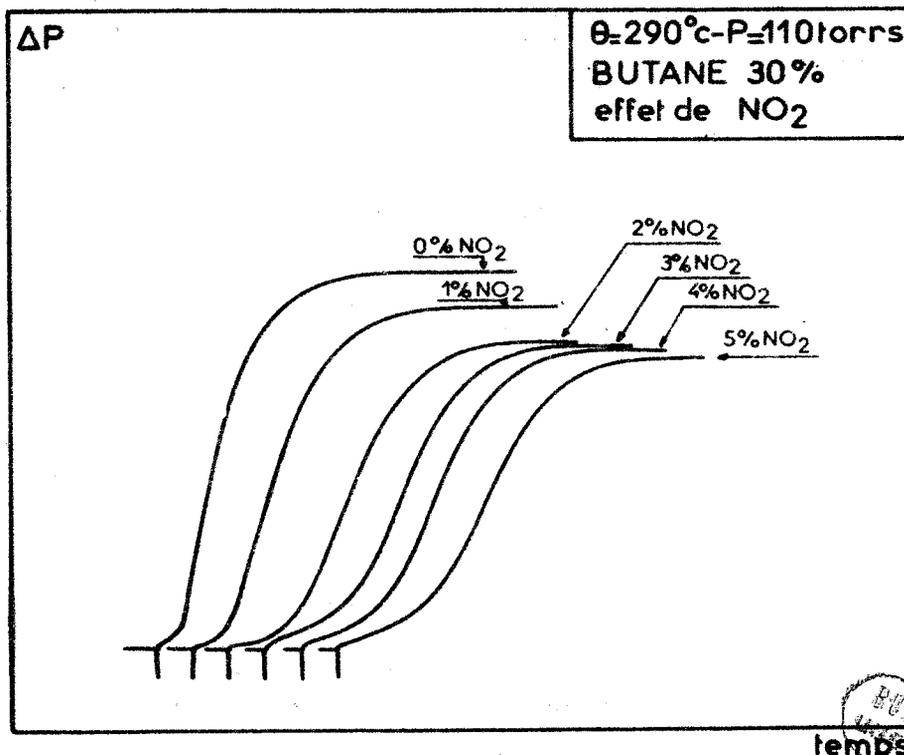


Fig. 13

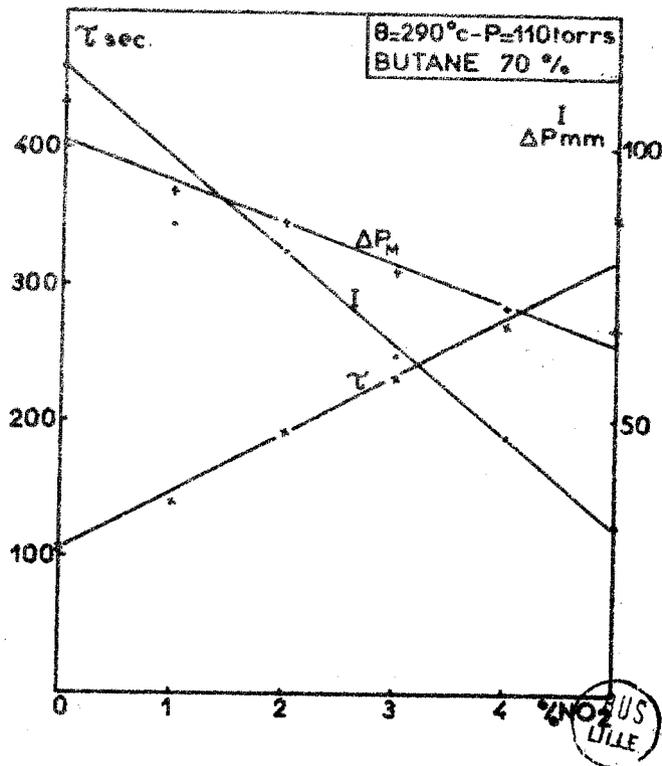
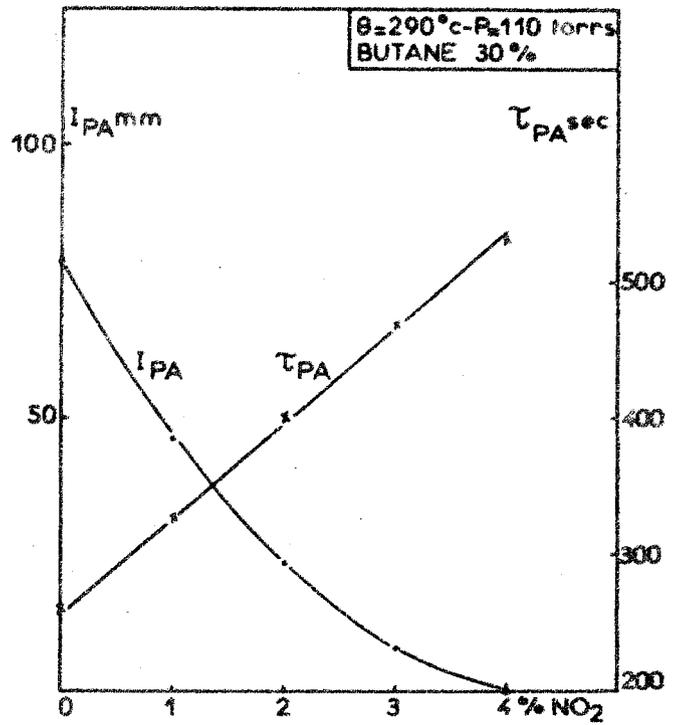
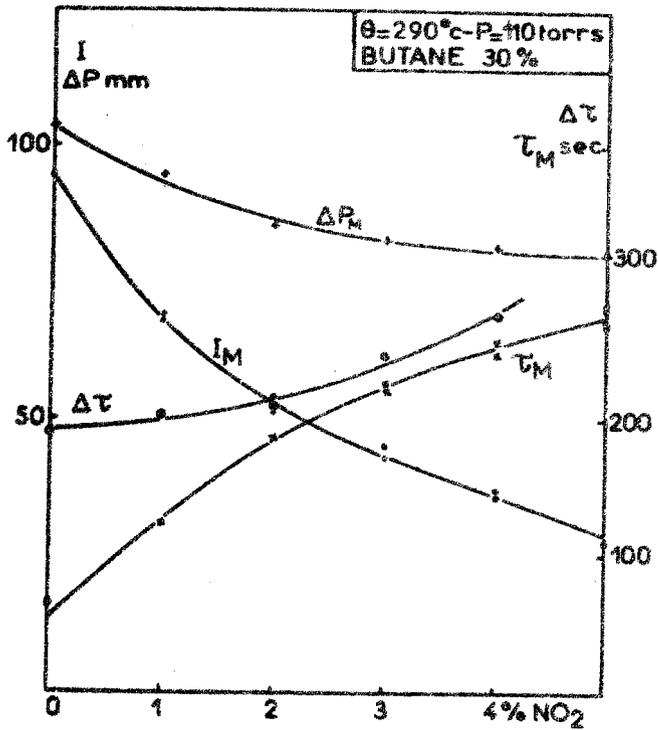


Fig. 14

de la réaction lente et du pic d'arrêt ; l'effet est davantage marqué sur ce deuxième phénomène si bien qu'à 5 % de NO_2 , le pic d'arrêt disparaît complètement. Ainsi, on conçoit facilement que le pic d'arrêt étant plus fortement inhibé que la réaction lente, la limite d'apparition de ce dernier soit légèrement décalée vers les fortes concentrations en hydrocarbure. Ceci a aussi pour conséquence que $\Delta \tau$ augmente avec le pourcentage de NO_2 initial. ($\Delta \tau$ temps compris entre l'apparition du pic d'arrêt et le maximum d'émission lumineuse).

- Influence de NO_2 sur la variation de pression ΔP .

Sur la figure n° 13 nous avons tracé la variation de pression ΔP en fonction du temps pour différentes concentrations de NO_2 . On constate également une diminution de cette grandeur, ce qui prouve une fois de plus, le caractère inhibiteur de NO_2 sur la réaction lente.

- Effet inhibiteur de NO_2 :

Pour bien montrer cet effet inhibiteur de NO_2 , nous avons représenté sur la figure n°14 la variation des diverses grandeurs influencées (période d'induction τ et intensité I_M de l'émission lumineuse de la réaction lente, période d'induction τ_{PA} et intensité I_{PA} du pic d'arrêt ainsi que $\Delta \tau$ et ΔP_M) en fonction du pourcentage initial en peroxyde d'azote pour les deux mélanges à 30 et 70 % en butane. Sur cette figure on constate le rôle inhibiteur de NO_2 sur la réaction lente et le pic d'arrêt, par suite de l'abaissement de I_M , I_{PA} et de l'augmentation de τ et τ_{PA} , lorsque la concentration initiale en NO_2 augmente.

A partir de la figure n° 14 on peut aussi déduire la variation de I_{PA} en fonction de $\Delta \tau$. L'intensité du pic d'arrêt décroît fortement lorsque $\Delta \tau$ augmente. Une étude détaillée (65) de l'influence de l'azote

sur l'intensité maximum de l'émission lumineuse et sur le pic d'arrêt du butane avait déjà constaté ce même résultat ; diminution de l'intensité du pic d'arrêt avec $\Delta \tau$. Nous retrouvons donc les mêmes faits mais avec des conditions initiales différentes, et dans les deux cas les courbes $I_{PA} = f(\Delta \tau)$ sont à peu de chose près similaires (figure 15).

A partir du résultat décrit auparavant on avait émis (65) l'hypothèse d'une deuxième condition critique nécessaire à l'apparition du pic d'arrêt. Cette condition serait due à un composé intermédiaire dont la concentration serait maximum au maximum d'émission lumineuse et plus $\Delta \tau$ est grand, plus la concentration de ce composé intermédiaire, qui est aussi à l'origine du pic d'arrêt, est faible. Ceci corrobore bien avec le résultat analytique $I_{PA} = f(\Delta \tau)$.

Quant à la première condition nécessaire à la formation du pic d'arrêt, elle est due au changement de réactivité des radicaux du fait de la consommation totale d'oxygène. Ce mécanisme a d'ailleurs été précisé dans la première partie de ce mémoire.

Remarquons que le caractère inhibiteur de NO_2 sur le pic d'arrêt revêt ici un intérêt théorique certain. En effet, par la suite nous avons aussi entrepris une étude analytique en vue d'expliquer le mécanisme d'inhibition par NO_2 , mais également afin de confirmer le mécanisme proposé pour le pic d'arrêt.

Notons dès maintenant que ces dosages nous permettront d'affirmer l'existence d'une deuxième condition critique nécessaire à l'apparition du pic d'arrêt, jusque maintenant ces conditions n'avaient revêtu qu'un caractère théorique.

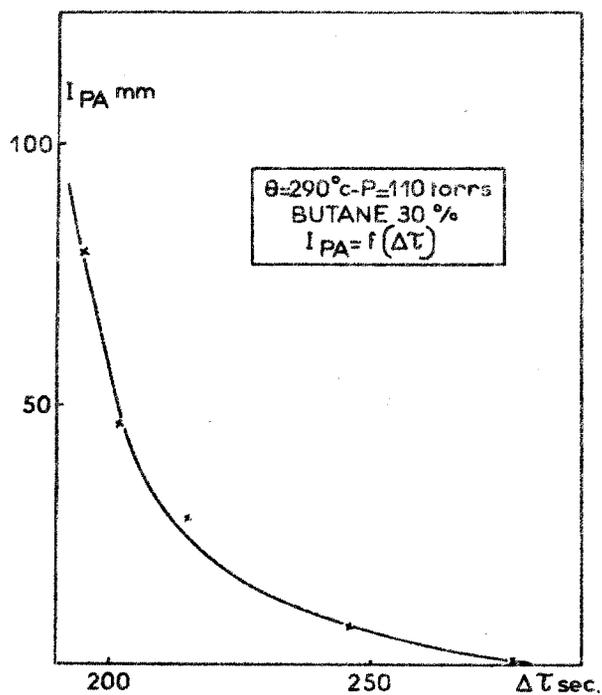


Fig. 15

PRODUIT	70% RH	70% RH	70% RH → $\frac{N_5}{N_{25}}$
	5% NO ₂ N ₅ mole	2,5% NO ₂ N _{2,5} mole	
CH ₃ NO ₂	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	2
C ₂ H ₅ NO ₂	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	2
2 C ₄ H ₉ NO ₂	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	2
1 C ₄ H ₉ NO ₂	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	2
CH ₄	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$16 \cdot 10^{-7}$	0,5
C ₂ H ₆	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$11 \cdot 10^{-7}$	0,5
C ₂ H ₄	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$10,9 \cdot 10^{-7}$	0,75
CH ₃ COCH ₃	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,6
C ₂ H ₅ COCH ₃	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	0,65
CH ₃ OH	$6 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	0,63
CH ₃ CHO	$13 \cdot 10^{-6}$	$14,5 \cdot 10^{-6}$	0,9
CH ₂ O	$11,7 \cdot 10^{-6}$	$11,7 \cdot 10^{-6}$	1
CO ₂	$11 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	1,2
CO	7 torrs	7 torrs	1

Tableau I

BUS
LILLE

B - RESULTATS ANALYTIQUES EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE.

Précédemment, nous avons vu que le peroxyde d'azote inhibe le pic d'arrêt et pour une certaine concentration de NO_2 (30 % RH - 5 % NO_2) celui-ci disparaît complètement. A priori, cette disparition peut avoir deux causes principales :

- Inhibition de la consommation des réactifs initiaux, et en particulier de l'oxygène, puisque l'absence d'oxygène est une condition nécessaire à l'apparition du pic d'arrêt (6).

- Disparition, au moyen de certaines réactions de rupture, des radicaux ayant un rôle déterminant dans la formation du pic d'arrêt.

Nous avons donc réalisé des expériences en vue de vérifier si les explications proposées ci-dessus étaient justifiées. Pour cela, dans une première partie on a dosé les réactifs initiaux, d'une part en fonction du temps et d'autre part au maximum d'émission lumineuse de la réaction lente. Ensuite nous avons entrepris une étude analytique des produits de combustion afin de mettre éventuellement en évidence la formation de produits nouveaux résultant de la présence de NO_2 dans le milieu réactionnel.

1.- CONSUMMATION DES REACTIFS INITIAUX :

A 30 % en butane, si nous remplaçons 5 % de l'oxygène par du peroxyde d'azote, le pic d'arrêt disparaît. Les dosages entrepris pour ces conditions sont représentés sur la figure 16a. On remarque que :

- Le peroxyde d'azote se consomme pendant la période d'induction et qu'au maximum d'émission lumineuse sa consommation est totale.

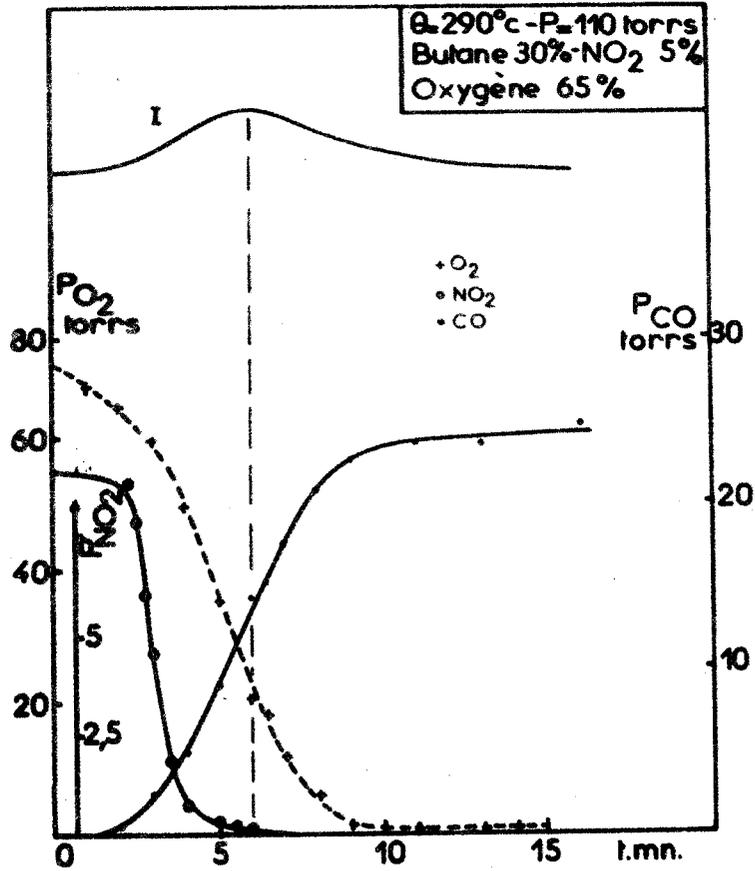


Fig. I6 a

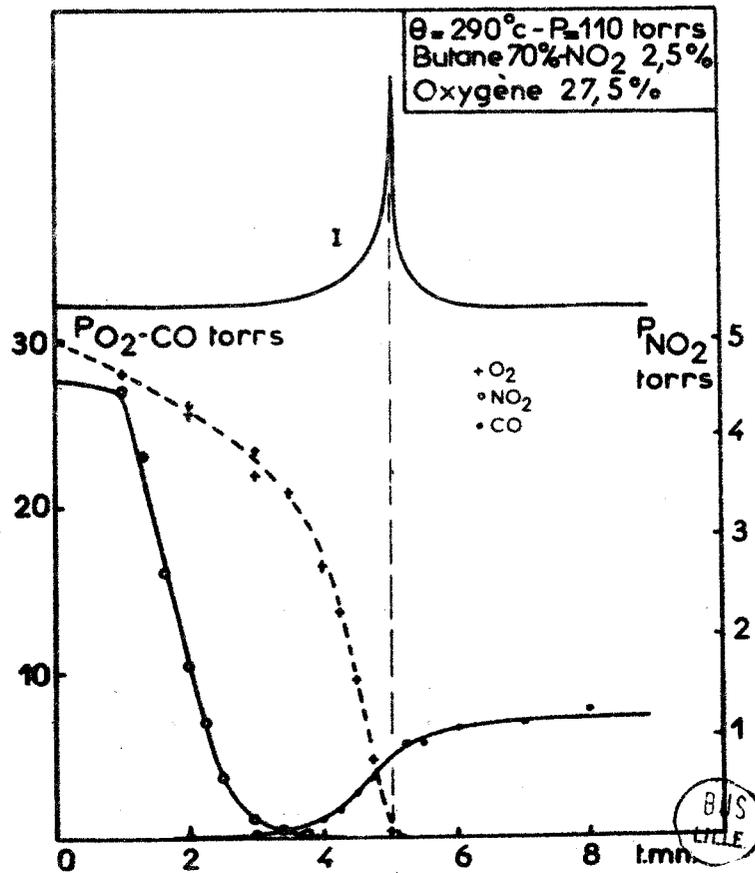


Fig. I6 b

B/S
L'ILE

- La concentration en oxygène en fin de réaction est pratiquement nulle. Nous sommes donc dans des conditions qui, vis à vis de l'oxygène, sont celles qui permettent l'apparition du pic d'arrêt. Cependant celui-ci ne se produit pas. Ceci confirme donc expérimentalement que l'absence d'oxygène est une condition nécessaire mais non suffisante à l'apparition du pic d'arrêt et implique par conséquent, l'existence d'une deuxième condition critique nécessaire à l'apparition du pic d'arrêt.

A 70 % en hydrocarbure (fig. 16b), NO_2 se consomme aussi totalement dans la période d'induction ; le pic d'arrêt diminue fortement d'intensité, et la concentration en oxygène est alors pratiquement nulle.

L'effet inhibiteur de NO_2 ne se manifeste donc pas par un blocage de la consommation des réactifs initiaux. En vue de le préciser nous avons fait une série de dosages systématiques à 30 % en hydrocarbure, en faisant varier la concentration initiale en NO_2 de 0 à 5 %. Les résultats, pour des analyses réalisées au maximum d'émission lumineuse, sont rassemblés dans le tableau suivant :

% de NO_2	$(\text{O}_2)_M$ mmHg	$(\text{C}_4\text{H}_{10})_M$ mmHg
0	56	21,9
I	41,4	17,0
2	34,8	16,3
3	30,2	16,0
4	28,4	15,75
5	27,5	

La concentration des réactifs initiaux, restant au maximum d'émission lumineuse, diminue avec le pourcentage de NO_2 . Comme nous l'avons vu auparavant (figure 14), la période d'induction est très augmentée et par suite il en résulte que la vitesse de consommation des réactifs initiaux est inhibée par l'adjonction de peroxyde d'azote. On remarque cependant que la consommation de l'oxygène est proportionnellement plus accélérée que celle du butane (la vitesse de consommation de l'oxygène étant moins inhibée que celle du butane). Ceci devrait donc concourir à favoriser l'apparition du pic d'arrêt. Néanmoins, c'est le contraire qu'on observe ; un deuxième effet dû à la présence de NO_2 entre donc en jeu. C'est ce que nous allons examiner maintenant.

2.- MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET INHIBITEUR PAR DOSAGE DES PRODUITS DE LA REACTION :

La première hypothèse émise étant à rejeter, il semble que l'effet de NO_2 soit la création de nouvelles réactions. Ceci devrait avoir un retentissement sur la formation de certains produits de la réaction, en particulier ceux qui se forment dans les dernières étapes. Les dosages qui suivent ont ce but.

a) Influence du peroxyde d'azote sur l'évolution des alcanes dégradés et les oléfines.

En utilisant une colonne Porapak Q (figure 4) nous avons dosé comme alcanes le méthane et l'éthane, et comme oléfine l'éthylène.

Pour le mélange 30 % en butane et 5 % de NO_2 où le pic d'arrêt est inhibé, nous n'avons mis en évidence que de l'éthylène (figure 17a). Rappelons qu'en l'absence de NO_2 , et pour la même concentration en butane, on détecte du méthane et de l'éthane accompagnant le pic d'arrêt.

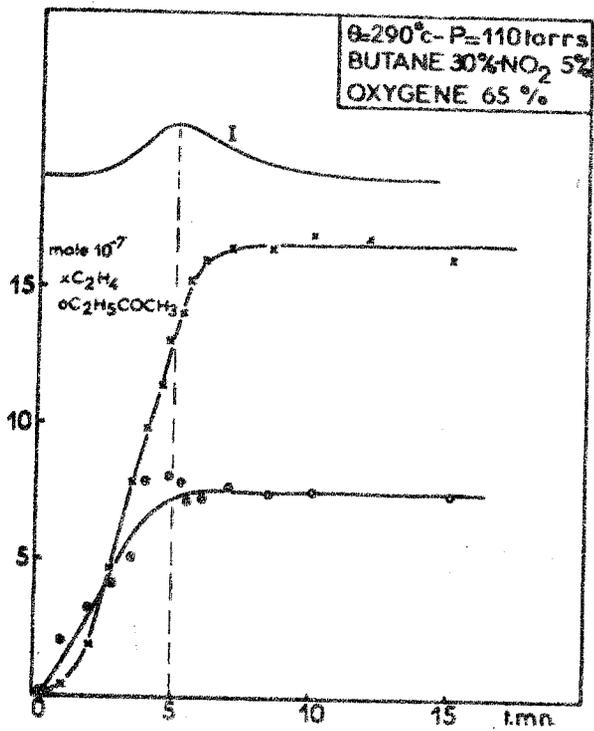


Fig. 17 a

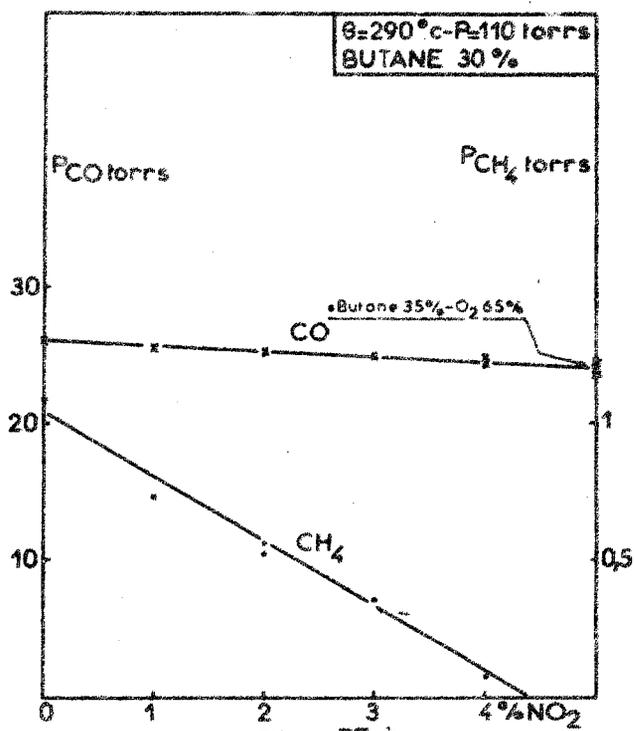


Fig. 17 b

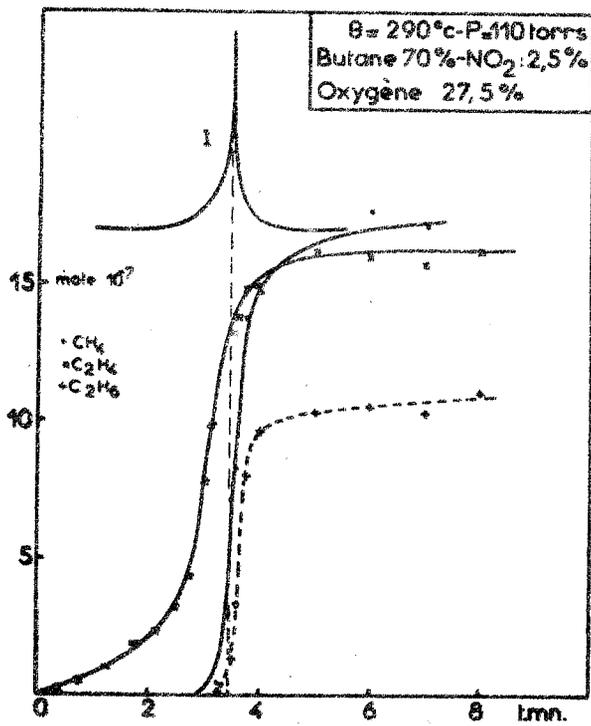


Fig. 17 c

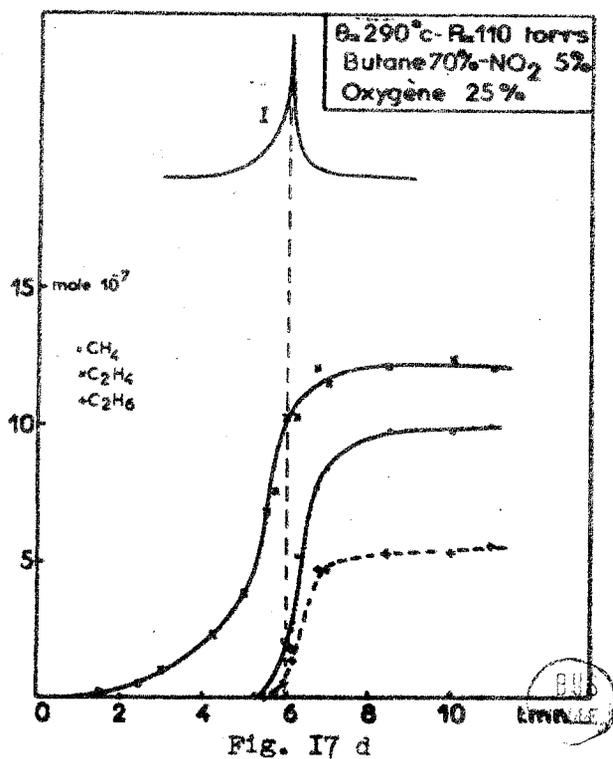


Fig. 17 d

Dans le domaine de fusion du pic d'arrêt et de la réaction lente, on a accumulation d'alcanes en fin de réaction (figures 17c et d). Cependant nous constatons que cette quantité d'alcanes formés diminue lorsque la concentration en NO_2 augmente, et d'après la figure n° 14, il en est de même pour l'intensité lumineuse du pic d'arrêt.

Calculons le rapport du nombre de moles formées en fin de réaction pour le mélange 70 % de butane, 5 % de NO_2 , au nombre de moles formées toujours en fin de réaction, pour le mélange 70 % de butane et 2,5 % de NO_2 (tableau I).

On obtient :

$$\text{Pour } \text{CH}_4 \quad \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,5 \quad \text{Pour } \text{C}_2\text{H}_6 \quad \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,5 \quad \text{Pour } \text{C}_2\text{H}_4 \quad \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,75$$

Le peroxyde d'azote inhibe donc la formation des alcanes et des oléfines. Sur la figure n° 17b nous avons tracé, pour la concentration de 30 % en butane, la quantité de méthane formé en fin de réaction, en fonction du pourcentage initial de NO_2 . Si on se reporte à la figure n° 12, on constate qu'il y a en même temps inhibition progressive du pic d'arrêt.

Nos résultats peuvent se résumer ainsi :

$$\begin{array}{l} \text{absence de } \text{NO}_2 : \left\{ \begin{array}{l} \text{(réaction lente seule : absence d'alcanes.} \\ \text{zone d'apparition du pic d'arrêt : formation} \\ \text{d'alcanes.} \end{array} \right. \\ \\ \text{adjonction de } \text{NO}_2 : \left\{ \begin{array}{l} \text{(inhibition du pic d'arrêt.} \\ \text{inhibition des hydrocarbures saturés.} \end{array} \right. \end{array}$$

Ceci permet de voir le lien existant entre le pic d'arrêt et la formation des alcanes dégradés.

Il y a corrélation entre l'importance du pic d'arrêt et la quantité d'hydrocarbures saturés formés.

b) Influence du peroxyde d'azote sur la formation des produits oxygénés.

L'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique se comportent comme des produits finaux : figures 16 et 18. Le peroxyde d'azote n'a, semble-t-il aucun effet sur la formation de ceux-ci. En effet, d'après le tableau (I) on a :

$$\text{Pour } 70 \% \text{ RH : } \text{CO}_2 \quad \frac{N_5}{N_{2,5}} = 1,2 \quad \text{CO : } \frac{P_5}{P_{2,5}} = 1$$

Pour avoir plus de certitude, nous avons fait varier systématiquement la concentration de NO_2 de 0 à 5% pour un mélange à 30% en butane. Pour cette concentration en hydrocarbure, l'oxyde de carbone se forme en grande quantité avec une décroissance légère lorsque la concentration initiale en NO_2 augmente. Cependant, cette décroissance linéaire semble plutôt être liée à la concentration initiale d'oxygène qui diminue lorsque NO_2 augmente (figure 17b). En effet, on obtient la même quantité de CO pour les 2 mélanges suivants :

- 35 % butane - 65 % O_2
- 30 % butane - 65 % O_2 - 5 % NO_2

Aussi, il semble que dans nos conditions, le peroxyde d'azote n'a aucune influence sur l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique.

Quant à l'acétaldéhyde, il évolue toujours de la même façon, c'est-à-dire, pour la réaction lente, qu'il passe par un maximum correspondant au maximum d'émission lumineuse (figure 18a), et que pour le domaine de fusion il s'accumule (figures 18b et c). L'adjonction de peroxyde d'azote ne perturbe pas non plus la quantité maximale d'acétaldéhyde formé au cours de la

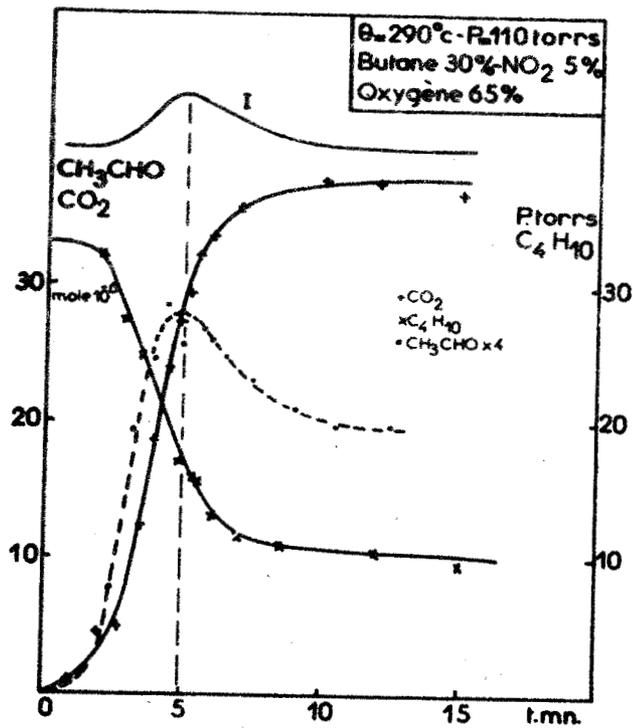


Fig. 18 a

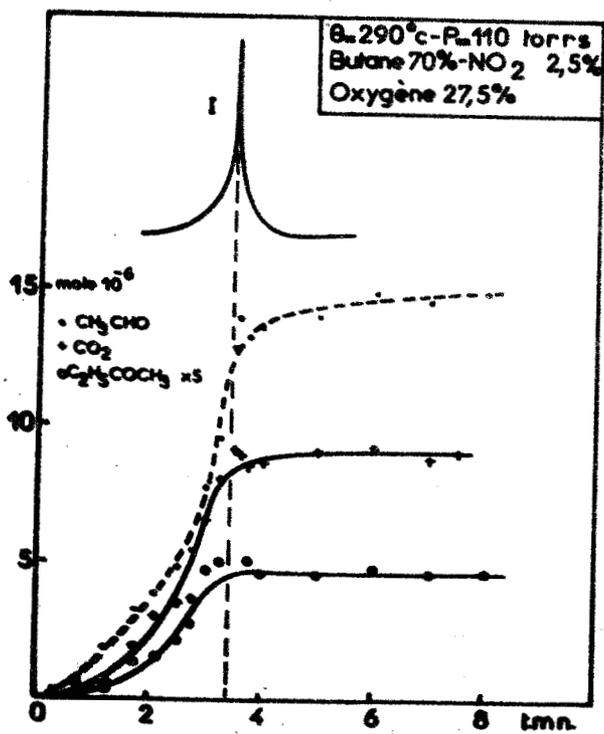


Fig. 18 b

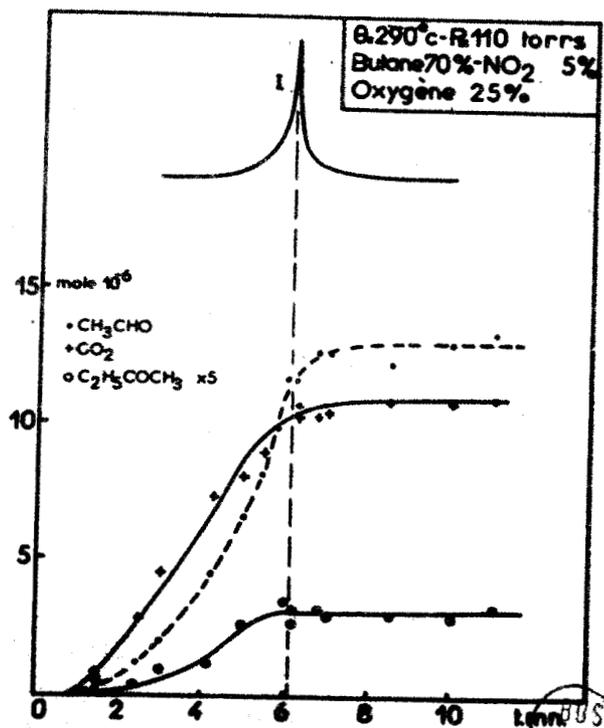


Fig. 18 c

BUS
 LILLE

réaction, le rapport étant :

$$\text{Pour } 70 \% \text{ RH : } \text{CH}_3\text{CHO} \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,9$$

Cette faible variation du nombre de moles pour l'acétaldéhyde peut être due au changement de la concentration initiale en oxygène.

Pour la butanone, quel que soit le domaine d'oxydation, elle s'accumule en fin de réaction (figures 17a, 18b et c). Lors de l'oxydation du butane en présence de NO_2 , nous n'avons pas dosé l'acétone en fonction du temps. Nous mesurons simplement le nombre de moles d'acétone formé en fin de réaction pour différentes concentrations en NO_2 . Ainsi nous avons :

$$\text{Pour RH} = 30 \% : \text{ acétone } \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,65$$

$$\text{Pour RH} = 70 \% : \text{ acétone } \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,6$$

De même NO_2 influence fortement la quantité de butanone formée en fin de réaction et celle-ci décroît lorsque la concentration initiale en NO_2 augmente. Nous avons les rapports suivants :

$$(\text{RH}) = 30 \% : \text{ butanone } \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,62$$

$$(\text{RH}) = 70 \% : \text{ butanone } \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,65$$

Cette variation du nombre de moles est trop importante pour être due au changement de concentration initiale de l'oxygène. D'ailleurs, nous avons vu dans la première partie que l'acétone et la butanone sont dans ce cas peu influencées par la concentration initiale en oxygène dans cette

zone ; le rapport des quantités formées à 35 % en butane-65 % en O_2 et 30 % en butane-70 % en oxygène étant égal à 0,99 pour l'acétone.

Nous avons aussi étudié la variation de concentration du méthanol en fonction de NO_2 pour le mélange 30 % de RH, le pourcentage de NO_2 variant toujours de 0 à 5 %. Dans ce cas, le peroxyde d'azote influence très peu la quantité de méthanol en fin de réaction, le rapport étant le suivant :

$$30 \% \text{ RH : méthanol } \frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,92$$

Cette faible variation semble causée par le peroxyde d'azote et non par le changement des concentrations initiales en hydrocarbure et oxygène. En effet, le rapport du méthanol formé pour le mélange (35 % RH - 65 % O_2) au méthanol formé, toujours en fin de réaction, pour le mélange 30 % RH - 70 % O_2 est égal à 1,01.

Cette inhibition est beaucoup plus marquée pour les mélanges faibles en oxygène, en effet à 70 % en butane on a $\frac{N_5}{N_{2,5}} = 0,64$.

En résumé, dans le domaine de réaction lente, l'acétone, la butanone et les alcools sont inhibés lorsqu'on ajoute du NO_2 au mélange réactionnel. Pour les cétones et pour un même pourcentage de NO_2 cette inhibition est constante, elle ne dépend pas des paramètres : hydrocarbure, oxygène. Par contre, l'influence du NO_2 sur la formation des alcools (méthanol) dépend beaucoup de la concentration initiale en oxygène. C'est ainsi que les alcools sont principalement inhibés pour les fortes concentrations en butane.

c) Influence du peroxyde d'azote sur la formation du formol et des peroxydes.

Le peroxyde d'azote n'a aucun effet sur la formation du formol,

celui-ci s'accumule en fin de réaction et pour une même concentration d'hydrocarbure, cette accumulation est identique quelle que soit la concentration de NO_2 :

$$\text{Pour } 70 \% \text{ RH} \quad \frac{N_5}{N_{2,5}} = 1$$

Examinons le comportement des peroxydes : dans le domaine de réaction lente seule (30 % RH - 5 % NO_2) ils passent par un maximum qui est décalé par rapport au maximum d'intensité lumineuse (figure 19b). Cependant, signalons que dans notre cas, nous avons effectué une approximation. En effet, hors de l'oxydation du butane en présence de NO_2 on suit l'évolution du peroxyde d'hydrogène par dosage colorimétrique et nous avons vu que cette méthode dose globalement les peroxydes (peroxyde d'hydrogène et peroxydes organiques) et les hydroperoxydes. Nous assimilons ce mélange réactionnel au peroxyde d'hydrogène uniquement, celui-ci étant quantitativement le plus important. Notons aussi que le peroxyde d'hydrogène et les hydroperoxydes ont un comportement identique quel que soit le domaine de réaction lente.

Comparons les figures (19a) et (19b) : on constate que la quantité maximale de peroxydes diminue lorsque la concentration initiale de NO_2 augmente.

Dans le domaine de fusion (70 % RH - 2,5 ou 5 % NO_2) les résultats sont identiques : chute assez brutale de H_2O_2 avec l'apparition du pic d'arrêt et $(\text{H}_2\text{O}_2)_M$ diminue lorsque la concentration en NO_2 augmente.

Nous représentons d'ailleurs sur la figure (19c) la courbe $D = f(\% \text{NO}_2)$ pour une concentration en hydrocarbure de 70 %. Cette densité optique D mesurée au maximum d'émission lumineuse représente à une constante près, la quantité maximale de peroxydes et d'hydroperoxydes formés dans le mélange réactionnel, et celle-ci diminue avec I_M .

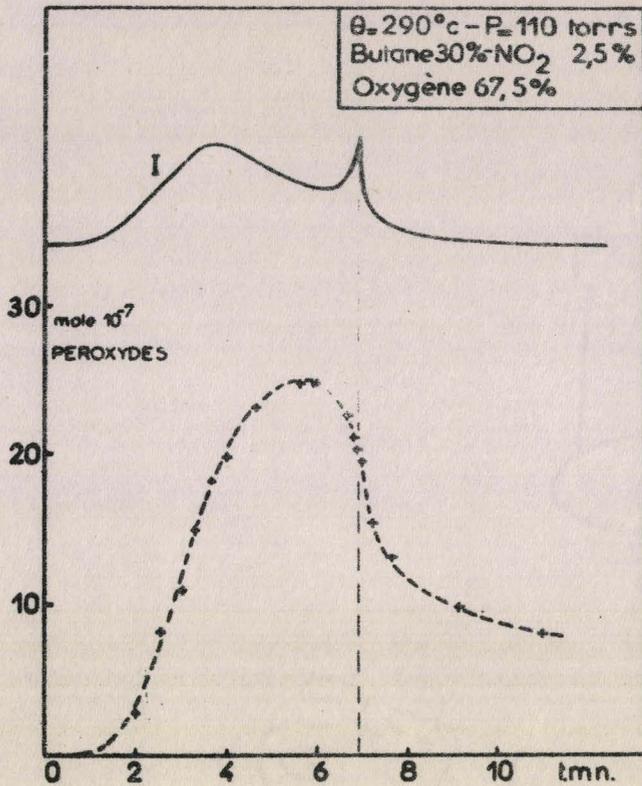


Fig. I9 a

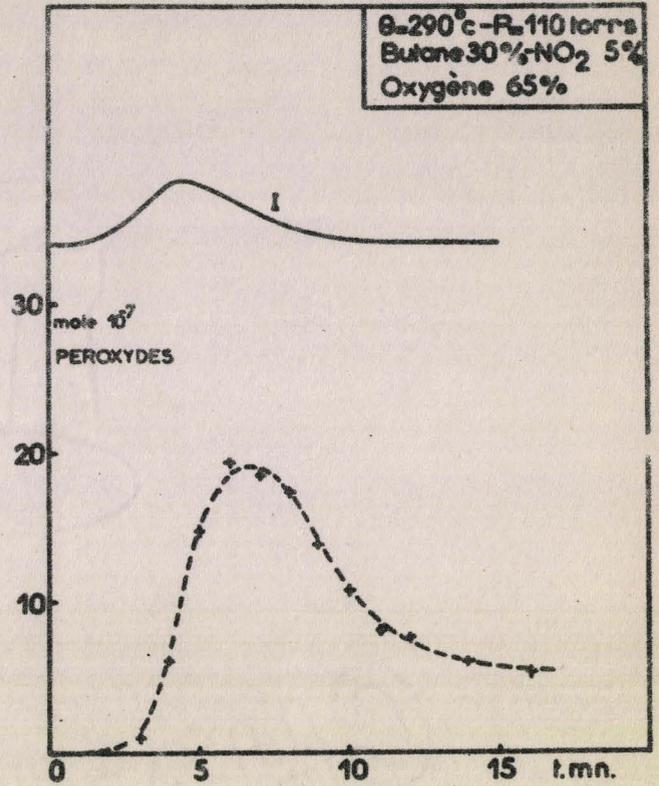


Fig. I9 b

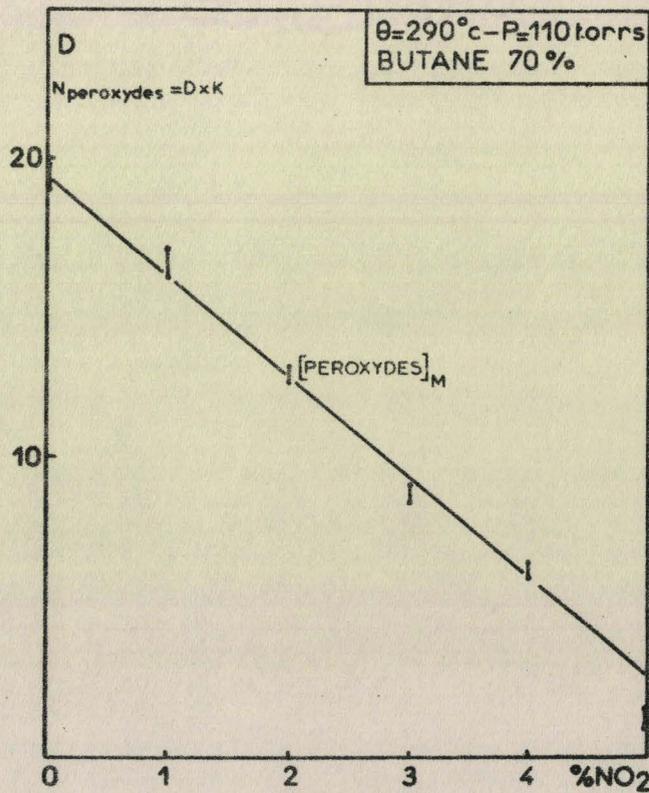


Fig. I9 c

BUS
LILLE

BUS
LILLE

d) Dosage des dérivés nitrés.

Ainsi nous venons de constater que l'adjonction de NO_2 se traduit par un effet inhibiteur sur certains produits de la réaction et notamment les hydrocarbures saturés dégradés qui sont en quelque sorte des traceurs de radicaux alcoyle. On peut donc penser que leur inhibition en fin de réaction résulte du fait que la quantité de radicaux alcoyle, formée au maximum d'émission lumineuse est moins grande. Ceci est la conséquence qu'au cours de la période d'induction, ceux-ci sont certainement captés par NO_2 selon des réactions du type $\text{R}^\bullet + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{RNO}_2$. Nous avons cherché à prouver la formation de tels composés.

Par chromatographie, en utilisant une colonne Porapak Q, nous avons mis en évidence et dosé les dérivés nitrés. Ceux-ci, dans le domaine de réaction lente, se comportent comme des produits finaux.

Ainsi, pour le domaine où l'inhibition du pic d'arrêt conduit à une réaction lente seule (30 % RH - 5 % NO_2) ces dérivés nitrés s'accumulent jusqu'au maximum de vitesse (figure 20a). Le plus important d'entre-eux est le nitrométhane, ensuite par ordre décroissant nous avons le nitro-éthane, le nitro 2 butane et le nitro 1 butane. Nous avons aussi détecté des traces de nitropropane.

Dans le domaine de fusion nous obtenons les mêmes résultats que précédemment (figures 20b et c). Notons qu'au sommet du pic d'arrêt, ces dérivés nitrés ne s'accumulent plus, ceci correspondant à la disparition totale de NO_2 à partir de ce moment. En comparant les deux figures (b) et (c), nous constatons que la quantité des dérivés nitrés augmente proportionnellement à la concentration initiale en NO_2 et on a approximativement pour tous les dérivés nitrés le rapport suivant :

$$\text{Pour } 70 \% \text{ RH : } \frac{N_5}{N_{2,5}} = 2$$

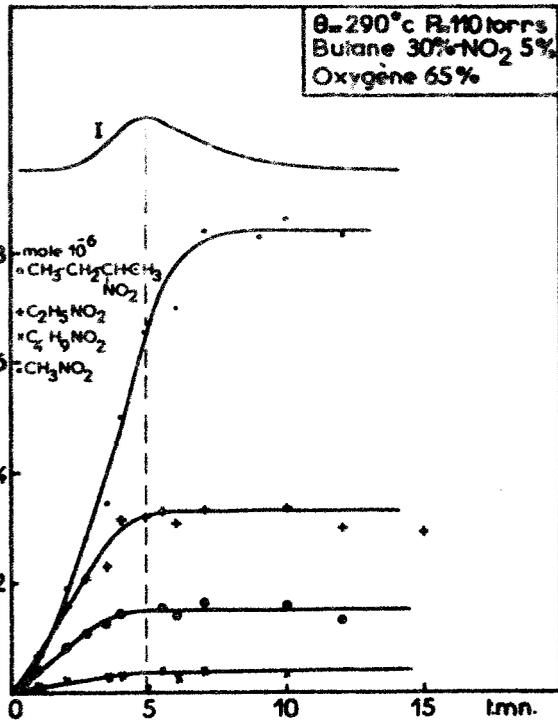


Fig. 20 a

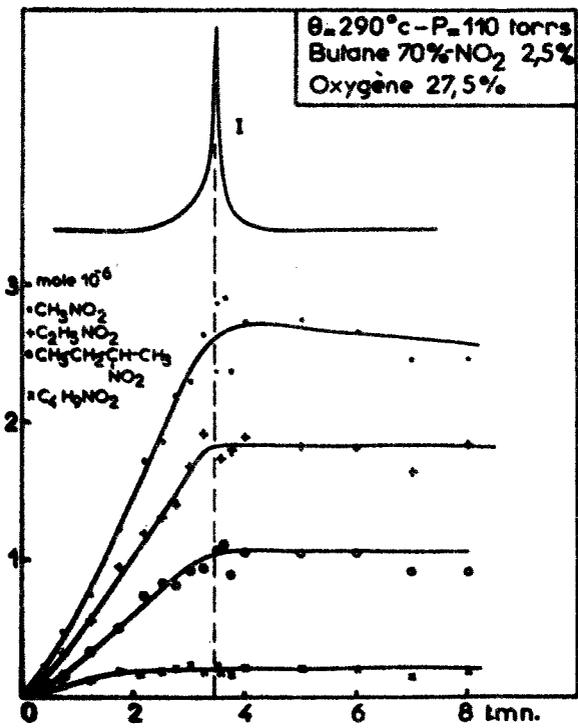


Fig. 20 b

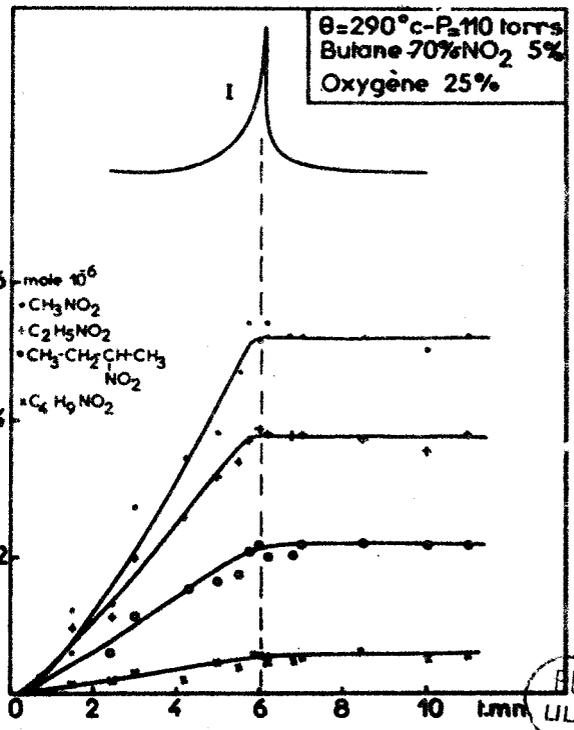


Fig. 20 c

BUS
 LILLE

Nous voyons que dans le domaine de réaction lente, c'est-à-dire dans notre cas, pour une température de 290°C et une pression de 110 torrs, les dérivés nitrés se comportent en produits finaux. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de SHTERN sur la nitration du propane (59) : dans le domaine de la réaction lente de nitration, ces dérivés nitrés sont des produits finaux. Les résultats de FREJACQUES (62) montrent aussi que la vitesse de pyrolyse du nitrométhane est pratiquement nulle à 290°C.

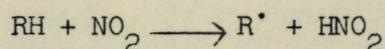
C - INTERPRETATION DES RESULTATS ANALYTIQUES.

Nous avons vu dans la partie expérimentale que le peroxyde d'azote avait un effet inhibiteur sur la réaction lente et le pic d'arrêt de basse température. Comme l'ont prouvé les résultats, l'inhibition du pic d'arrêt n'est pas la conséquence d'une plus faible consommation des réactifs initiaux. Comme nous allons le voir l'effet inhibiteur de NO₂ tient en l'apparition de nouvelles réactions de rupture, conduisant à la formation de produits inactifs : les dérivés nitrés. Examinons systématiquement les perturbations apportées au milieu réactionnel par le peroxyde d'azote.

1.- REACTIONS D'INITIATION.

Dans les zones où NO₂ a un effet promoteur, de nombreux auteurs l'expliquent en disant qu'il introduit une nouvelle réaction d'initiation.

D'une part MYERSON, TAYLOR et FAUNCE (66), POLLARD et WYATT (67), ainsi que WALSH (68) invoquent une addition de NO₂ sur l'hydrocarbure, suivie par une décomposition. Par contre, TITOV (69), LEYSHON (70), HARNSBERGER (71), GAGARINA et EMANUEL (72,73), SHTERN et ses collaborateurs (74,75), ainsi que YOFFE (76) indiquent qu'il s'agit d'une abstraction d'hydrogène :



On a $E = 29$ Kcal/mole pour CH_4 , et 24 pour C_3H_8 (59,75). L'endothermicité est selon SHTERN de 23,3 Kcal/mole pour CH_4 et 15,2 pour C_3H_8 (59). Il est donc évident que cette réaction est favorisée vis à vis de $\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ pour laquelle $E = 45$ Kcal/mole et $\Delta H = 55$ Kcal/mole. La production des radicaux alcoyle se faisant mieux, la réaction est accélérée.

Dans notre cas cette réaction semble globalement sans importance ; elle tendrait en effet à raccourcir la période d'induction, et c'est le contraire qui est observé. Néanmoins, le dosage de NO_2H serait à entreprendre pour en avoir la certitude.

2.- REACTIONS DE NO_2 AVEC LES DIVERS RADICAUX.

a) Action sur les radicaux alcoyle ; application au pic d'arrêt.

Les radicaux alcoyle peuvent réagir avec NO_2 selon deux voies :

- Association pour donner des nitroalcanes (N-alcoylation) :

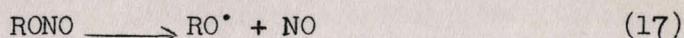


l'énergie d'activation est voisine de zéro selon SHTERN (59), ainsi que PHILIPPS et SHAW (77). Le ΔH est de -57 à -60 Kcal/mole selon GRAY (78). La valeur de la constante de vitesse est voisine de $2 \cdot 10^{12} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^3$ (77,59). Cette réaction est donc compétitive de la réaction $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2^\bullet$, la constante de vitesse semble même plus forte si on admet les valeurs les plus généralement trouvées dans la littérature.

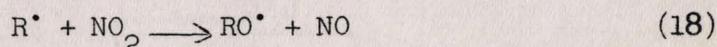
- Association pour donner des nitrites d'alcoyle (O-alcoylation) :



L'énergie d'activation est pratiquement la même (79), et le ΔH de -56 à -60 Kcal/mole (78). Cependant, selon une étude théorique de GRAY (78), cette réaction est peu probable. En effet, l'énergie libérée est supérieure à l'énergie de dissociation de la liaison la plus faible du nitrite alcoyle : $D(\text{RO-NO}) = 38$ Kcal/mole et on aura donc :

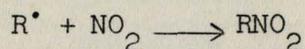


Il semble que la réaction qui se produit effectivement soit :



$E \simeq 0$; $\Delta H = -20$ Kcal/mole (78) et $k = 3 \cdot 10^{12} \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ (77,59). Il semble d'ailleurs que l'expérience le confirme : ASHMORE et PRESTON (58) ne trouvent à 544°C pour le mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{NO}_2$ que des quantités négligeables de CH_3ONO : SHTERN pour la nitration du propane à 300°C (59) en trouve 20 à 30 fois moins que de dérivés nitrés. Il est donc difficile de choisir entre $\text{R}^\bullet + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{RNO}_2$ et $\text{R}^\bullet + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{RO}^\bullet + \text{NO}$. Cependant, comme l'a montré GRAY (78), la réaction (15), beaucoup plus exothermique, est très favorisée à basse température. Ceci est notre cas. Appliquons ces considérations :

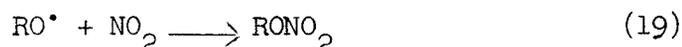
Nous avons vu dans la première partie que l'apparition du pic d'arrêt est la conséquence d'un changement de réactivité des radicaux alcoyle. Les résultats montrent que lors de l'inhibition du pic d'arrêt par NO_2 , les quantités d'alcanes formées à ce moment diminuent en raison inverse du pourcentage initial de NO_2 . L'importance du pic d'arrêt suit la même loi. En même temps la chute des peroxydes est plus faible à ce moment. Par ailleurs, on constate qu'il se forme des dérivés nitrés, en concentration proportionnelle à la concentration initiale de NO_2 . Ces résultats montrent sans équivoque que la principale réaction responsable de l'inhibition du pic d'arrêt est la réaction de rupture :



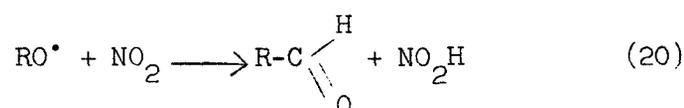
Cette réaction a lieu également dans la zone de réaction lente seule, et a également son rôle à jouer dans l'effet inhibiteur. Examinons si d'autres réactions sont possibles.

b) Action sur les radicaux alcoyle.

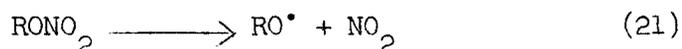
On peut avoir une réaction de combinaison donnant un nitrate :



ou une réaction de dismutation donnant des aldéhydes :



Ces 2 réactions selon BAKER et SHAW (80) sont compétitives vers 130°C : $k_{19}/k_{20} = 0,46$. Les nitrates obtenus par la réaction (19) sont peu stables et on a en fait selon SHTERN (59) en dehors de la zone explosive :

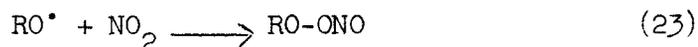


ce qui conduit à l'équilibre :

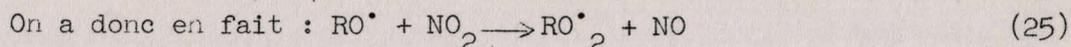
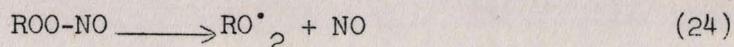


Cette réaction ne semble donc pas conduire à une rupture supplémentaire. La réaction (20) favorisant les aldéhydes ne semble pas très importante, ceux-ci n'étant pas influencés.

On peut, **outre** cette N-alcoxylation, avoir une O-alcoxylation secondaire :



libérant assez d'énergie pour rompre la liaison ROO-NO, donc suivie par :

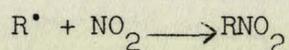


Rien ne prouve que ces réactions se produisent en fait dans notre cas. Il serait quand même intéressant de doser les nitrates pour préciser.

c) Action sur les radicaux peroxy.

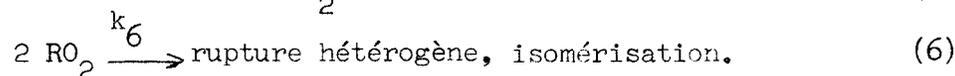
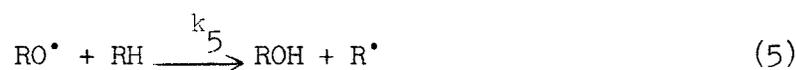
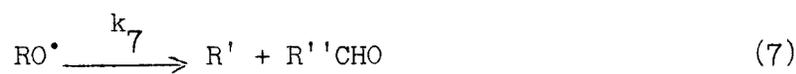
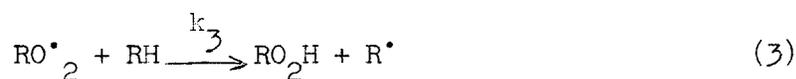
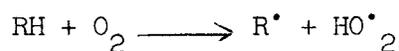
La littérature ne renferme à notre connaissance aucune étude relative à cette réaction. On ne peut néanmoins l'éliminer a priori. Cependant, le corps qu'on obtient est certainement instable, étant plus oxygéné qu'un nitrate, et ce ne peut être qu'un produit intermédiaire qui se décompose ensuite et peut donner naissance éventuellement à une ramification.

Il semble possible d'estimer théoriquement l'influence de NO_2 sur les concentrations radicalaires, en particulier sur la concentration des radicaux RO_2^\bullet . Il ressort de ce qui précède que la réaction mise en jeu par l'introduction de NO_2 est essentiellement la réaction de rupture :



Le schéma réactionnel d'ensemble peut donc consister en un schéma simplifié d'hydroperoxydation, auquel on ajoutera cette nouvelle réaction. Cependant nous avons montré par l'expérience que cette réaction de rupture n'intervient que dans les premières étapes de la réaction. En effet, à partir du maximum de vitesse la concentration en NO_2 est pratiquement nulle. Donc si nous considérons ce qui se passe au maximum de vitesse, cette réaction n'a pas à être considérée et en particulier l'application d'un état

quasi-stationnaire n'en tiendra pas compte. Le schéma réactionnel à cet instant sera donc le suivant :



Appliquons alors la méthode de l'état stationnaire au maximum de vitesse. On a, en négligeant la réaction d'initiation :

$$\frac{d(R^\bullet)}{dt} = -k_2(R^\bullet)(O_2) + k_3(RO_2^\bullet)(RH) + k_5(RO^\bullet)(RH) + k_7(RO^\bullet) + k_{10}(RO_2^\bullet) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d(RO_2^\bullet)}{d(t)} = k_2(R^\bullet)(O_2) - k_3(RO_2^\bullet)(RH) - k_{10}(RO_2^\bullet) - k_6(RO_2^\bullet)^2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d(RO^\bullet)}{d(t)} = k_4(RO_2H) - k_5(RO^\bullet)(RH) - k_7(RO^\bullet) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d(RO_2H)}{d(t)} = k_3(RO_2^\bullet)(RH) - k_4(RO_2H) = 0 \quad (4)$$

Faisons la somme (1) et (2). Il vient :

$$\begin{aligned}
 & - k_2(R^\bullet)(O_2) + k_3(RO_2^\bullet)(RH) + k_5(RO^\bullet)(RH) + k_7(RO^\bullet) + k_{10}(RO_2^\bullet) + k_2(R^\bullet)(O_2) \\
 & - k_3(RO_2^\bullet)(RH) - k_{10}(RO_2^\bullet) - k_6(RO_2^\bullet)^2 = 0
 \end{aligned}$$

Soit :

$$k_5(RO^\bullet)(RH) + k_7(RO^\bullet) - k_6(RO_2^\bullet)^2 = 0$$

De même calculons la somme (3) + (4). Il vient :

$$- k_5(RO^\bullet)(RH) - k_7(RO^\bullet) + k_3(RO_2^\bullet)(RH) = 0$$

Ajoutons (1 + 2) à (3 + 4). On obtient :

$$k_3(RO_2^\bullet)(RH) - k_6(RO_2^\bullet)^2 = 0$$

$$k_3(RO_2^\bullet)(RH) = k_6(RO_2^\bullet)^2, \text{ d'où on tire :}$$

$$\boxed{(RO_2^\bullet)_M = \frac{k_3}{k_6} (RH)_M}$$

La concentration des radicaux RO_2^\bullet au maximum de vitesse est donc proportionnelle à la concentration de l'hydrocarbure à cet instant. Puisque nous avons mesuré cette concentration, il est facile de voir comment varie la concentration de RO_2^\bullet en fonction du pourcentage initial de NO_2 .

Si nous faisons le rapport des concentrations de $(RO_2^\bullet)_M$ pour deux valeurs différentes de RH_M les constantes de vitesse s'éliminent et on obtient :

$$\frac{(RO_2^\bullet)_M^A}{(RO_2^\bullet)_M^B} = \frac{(RH)_M^A}{(RH)_M^B}$$

Dans le tableau suivant nous avons porté la variation du rapport entre la concentration des radicaux RO_2^\bullet en présence de peroxyde d'azote, notée $(RO_2)_M^x$, et la concentration de ces mêmes radicaux en absence de peroxyde d'azote notée $(RO_2)_M^o$. De même, on a porté le rapport entre la période d'induction τ^o (mélange sans peroxyde d'azote) et la période d'induction τ^x pour une certaine concentration en NO_2 .

% NO_2	$(RH)_M$	$\frac{(RO_2)_M^x}{(RO_2)_M^o}$	$\frac{\tau^o}{\tau^x}$
0	21,9	1	1
1	17	0,78	0,52
2	16,35	0,74	0,35
3	16	0,72	0,29
4	15,75	0,71	0,25

Nous avons tracé sur la figure n° 21, la variation de ces rapports en fonction du pourcentage de peroxyde d'azote. On remarque que l'effet le plus marqué se manifeste au début, c'est-à-dire pour les plus faibles concentrations de NO_2 . C'est bien là que se manifeste généralement l'effet d'un inhibiteur.

Il est par ailleurs très intéressant de constater que ces deux courbes présentent la même allure ; ceci corrobore les résultats obtenus.

En effet, RO_2^* étant le radical propageur de la chaîne de ramification, la période d'induction doit augmenter lorsque la concentration en RO_2^* diminue, ce qui est en accord avec la similitude des deux courbes tracées sur la figure 21.

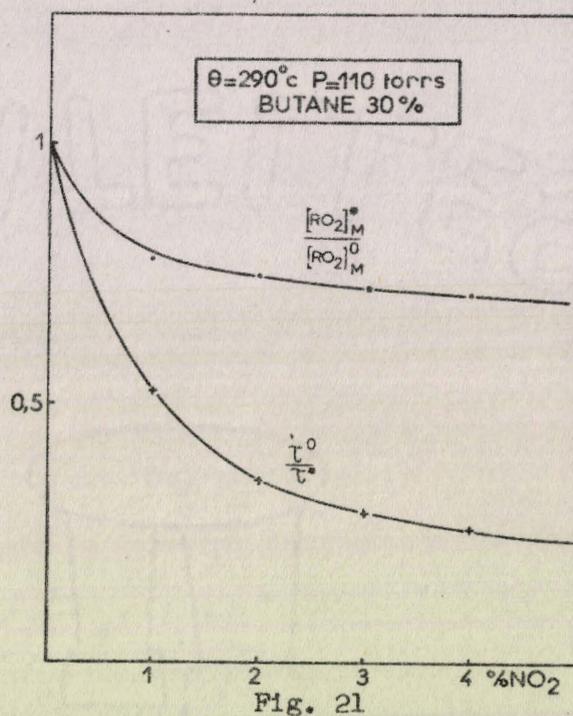


Fig. 21

C O N C L U S I O N

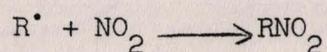
--oo O oo--

Dans la première partie de notre travail, le fait fondamental mis en évidence est le changement de réactivité du milieu dans les dernières étapes de la réaction. Ce changement, basé sur la disparition de l'oxygène, entraîne en particulier une modification du comportement des radicaux alcoyle. Ce changement conduit à l'apparition du pic d'arrêt.

Les radicaux alcoyle n'étant plus oxydés donnent alors lieu à un large éventail de réactions ; d'une part on peut grouper les réactions de recombinaisons radicalaires conduisant à la formation d'alcanes, ainsi qu'à celle de produits oxygénés par l'intermédiaire de peroxydes dialcoylés. D'autre part existent des réactions du type radical + molécule, responsables de la formation du méthane, et expliquant aussi la chute de peroxydes qui a lieu à cet instant.

La partie consacrée à l'influence du peroxyde d'azote sur la réactivité s'est révélée assez fructueuse. Le creusement des lobes L_1 et L_2 semble dû à la formation de nitroalcanes dont le rôle de donneurs d'hydrogène est bien établi dans cette zone. L'inhibition des flammes froides est tout d'abord la conséquence de l'abaissement important des limites de flammes normales, ce qui restreint donc la zone de flammes froides. De plus, la formation du formol résultant de la décomposition des nitroalcanes doit intervenir dans cette inhibition.

Donc dans la zone de flammes froides aussi bien que dans celle de flammes normales, les phénomènes observés s'expliquent de façon satisfaisante par l'instabilité des dérivés nitrés. Au contraire, dans la zone de réaction lente et dans le cas du pic d'arrêt, nous avons montré tout d'abord que la modification de consommation des réactifs initiaux n'expliquait pas l'inhibition. Par contre, les résultats analytiques ont prouvé qu'il y avait une importante diminution dans la concentration des alcanes, des oléfines, et des peroxydes. Parallèlement il se forme des dérivés nitrés, lesquels sont stables à cette température. L'introduction de NO_2 dans le mélange réactionnel entraîne donc principalement l'apparition de la nouvelle réaction de rupture :



et c'est ce qui explique en particulier l'inhibition du pic d'arrêt. Quant aux autres radicaux, tels que RO_2^\bullet pour lequel nous avons pu évaluer par le calcul, la diminution de concentration, il semble que leurs réactions avec NO_2 ne soient pas des réactions de rupture. D'autre part, la diminution de leur concentration est plutôt à envisager comme une conséquence de l'inhibition des radicaux alcoyle, ce qui entraîne une plus faible vitesse de propagation.

--oo 0 oo--

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

--oo O oo--

- (1) M.LUCQUIN, J.Chim.Phys. 1958,55,827.
- (2) M.LEFEBVRE et M.LUCQUIN, J.Chim.Phys. 1965,94,775.
- (3) M.LEFEBVRE et M.LUCQUIN, J.Chim.Phys. 1965,95,784.
- (4) L.R.SOCHET - J.P.SAWERYSYN et M.LUCQUIN, Communication au Congrès International sur l'Oxydation SAN FRANCISCO 1967. Advances in Chemistry Series 1968.
- (5) L.R.SOCHET, Thèse LILLE 1967. Centre Documentation C.N.R.S. Ao.1398.
- (6) J.C.DECHAUX et M.LUCQUIN, J.Chim.Phys. 1968,65,982.
- (7) L.R.SOCHET et M.LUCQUIN, J.Chim.Phys. 1968,65,977.
- (8) MIGUEL et CONDYLLIS, Bull.Soc.Chim. 1955,236.
- (9) M.LUCQUIN, Rev.Inst.Franc.Pétrole, 1958,13,428.
- (10) M.LEFEBVRE et M.LUCQUIN, J.Chim.Phys. 1965,94,775.
- (11) A.D.WALSH, IXth Symposium on Combustion, Academic Press, NEW YORK 1963, p.1046.
- (12) S.ANTONIK et M.LUCQUIN, Bull.Soc.Chim. 1968,421,2797.
- (13) H.J.EMELEUS, J.Chem.Soc. 1926,2948.
- (14) G.LOREK, D.E.S. LILLE 1962.
- (15) A.G.GAYDON et N.P.W.MOORE, Proc.Roy.Soc. 1955,A.233,184.
- (16) A.R.UBBELOHDE, Proc.Roy.Soc. A.233,184,1955.
- (17) F.B.MARCOTTE, W.A.NOYES Jr. Disc.Farad.Soc. n°10,236,1951.

- (18) J.H.RALEY - L.M.PORTER - F.F.RUST et W.E.VAUGHAN, J.Amer.Chem.Soc. 73,15,1951.
- (19) C.F.H.TIPPER, Quart.Rev.London, 11,313,1957.
- (20) J.W.FALCONER et J.H.KNOX, Proc.Roy.Soc. 1959,A.250,493.
- (21) S.W.BENSON, J.Amer.Chem.Soc. 1965,87,972.
- (22) A.D.KORK, Trans.Farad.Soc. 59,1296,1966.
- (23) C.F.CULLIS - A.FISH - J.F.GIBSON, 10ème Symposium sur la Combustion, CAMBRIDGE 1964, p.412.
- (24) A.D.WALSH, Trans.Farad.Soc. 42,269 (1946).
- (25) K.J.IVIN et E.W.R.STEACIE, Proc.Roy.Soc. A.208,25,1951.
- (26) K.O.KUTSCHKE - M.H.J.WIJNEN et E.W.R.STEACIE, J.Amer.Chem.Soc. 74,714,1952.
- (27) A.SHEPP et K.O.KUTSCHKE, J.Chem.Phys. 26,1020,1957.
- (28) M.H.JONES et E.W.R.STEACIE, Canad.J.Chem. 31,505,1953.
- (29) R.GOMER, J.Amer.Chem.Soc. 72,201,1950.
- (30) A.F.TROTMAN - DICKENSON - J.R.BIRCHARD et E.W.R.STEACIE, J.Chem.Phys. 19,162,1951.
- (31) J.R.Mac NESBY et A.S.GORDON, J.Amer.Chem.Soc. 78,3570,1956.
- (32) P.J.BODDY et E.W.R.STEACIE, Canad.J.Chem. 38,1576,1960.
- (33) J.C.DECHAUX - F.LANGRAND - G.HERMANT et M.LUCQUIN, Bull.Soc.Chim. 1968,633,4031.
- (34) J.P.SAWERYSYN, résultats à paraître.
- (35) I.P.SKIBIDA et E.M.GONIKBERG. Izvest.Akad.Nauk.SSSR. Otdel.Khim.Nauk. 1964,286.
- (36) W.A.BONE et S.G.HILL, Proc.Roy.Soc. A.129,434,1930.
- (37) W.A.BONE - A.E.HAFFNER et H.F. RANCE, Proc.Roy.Soc. A.143,16,1933.
- (38) W.A.BONE et R.E.ALLUN, Proc.Roy.Soc. A.134,578,1934.
- (39) W.A.BONE et J.B.GARDNER, Proc.Roy.Soc. A.154,297,1936.
- (40) R.G.W.NORRISH et J.WALLACE, Proc.Roy.Soc. A.145,307,1934.

- (41) G.P.KANE et D.T.A.TOWNEND, Proc.Roy.Soc. A.160,174,1937.
- (42) G.P.KANE, Proc.Roy.Soc. A.171,251,1939.
- (43) B.V.AIVAZOV et M.B.NEIMAN, Zh.Fiz.Khim. 8,543,1936.
- (44) A.F.REVZIN et V.Ya.SHTERN, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 92,123,1953.
- (45) Z.K.MAIZUS et N.M.EMANUEL, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, **83,717,1952.**
- (46) Z.K.MAIZUS et N.M.EMANUEL, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 95,1009,1954.
- (47) V.I.URIZKO et M.V.POLYAKOV, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 95,1239,1954.
- (48) N.S.YENIKOLOPYAN et G.P.KONOREVA, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk. 3,419,1960.
- (49) N.S.YENIKOLOPYAN et G.P.KONOREVA, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk. 2,1961.
- (50) K.SPENCE et D.T.A.TOWNEND, Cinétique et mécanisme des réactions d'inflammation et de combustion en phase gazeuse, p.113, CNRS PARIS 1948.
- (51) C.A.Mac DOWELL et J.H.THOMAS, J.Chem.Soc. 1462,1950.
- (52) G.H.N.CHAMBERLAIN, A.D.WALSH, 3ème Symposium sur la Combustion, 368,1949.
- (53) G.H.N.CHAMBERLAIN, A.D.WALSH, 3ème Symposium sur la Combustion, 375,1949.
- (54) A.LEMAY et C.OUELLET, Canad.J.Chem. 35,124,1957.
- (55) N.M.EMANUEL, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk. 1298,1957.
- (56) N.M.EMANUEL, Zh.Fiz.Khim. 30,847,1956.
- (57) E.A.BLYUMBERG et N.M.EMANUEL, Izv.Akad.SSSR, Otdel.Khim.Akad. 274,1957.
- (58) P.G. ASHMORE et K.F.PRESTON, Combustion and Flame, Avril 1967, p.125.
- (59) V.Ya.SHTERN, Moskva.Icdat.Nauka. 286,1966.
- (60) P.GRAY, A.D.YOFFE et L.ROSELAAR, Trans.Farad.Soc. 51,1489,1955.
- (61) T.L.COTTREL - T.E.GRAHAM et T.J.REID, Trans. Farad.Soc. 47,1089,1951.
- (62) C.FREJACQUES, Thèse PARIS 1953.
- (63) A.P.BALLOD - S.I.MOLTCHANOVA et V.Ya.SHTERN, Neftekhimya SSSR,7,115.1967.

- (64) J.CHAMBOUX et M.LUCQUIN, Rev.Inst.Franç.Pétrole, 13,368,1958.
- (65) F.LANGRAND, Thèse 3ème Cycle 1967, LILLE. Centre Doc.CNRS T.24684.
- (66) A.L.MYERSON - F.R.TAYLOR et B.G.FAUNCE, 6ème Symposium sur la Combustion, Reinhold, NEW YORK, 1957, p.154.
- (67) F.H.POLLARD et R.M.H.WYATT, Trans.Farad.Soc. 45,760,1940.
- (68) A.D.WALSH, Fuel, 33,243,1954.
- (69) A.TITOV, Tetrahedron, 19,557,1963.
- (70) L.J.LEYSHON, Thèse Université de CARDIFF, 1964.
- (71) H.F. HARNBERGER, Thèse Université de Californie, BERKELEY, 1951.
- (72) A.B.GAGARINA et N.M.EMANUEL, Russ, J.Phys.Chem. 33,90,1959.
- (73) A.B.GAGARINA et N.M.EMANUEL, Russ. J.Phys.Chem. 33,197,1959.
- (74) T.V.FEDOROVA - A.P.BALLOD - A.V.TOPCHIEV - V.Ya.SHTERN, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 123,860,1968.
- (75) A.P.BALLOD - S.I.MOLCHANOVA - A.V.TOPCHIEV - T.V.FEDOROVA - V.Ya.SHTERN, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 123,464,1958.
- (76) A.D.YOFFE, 6ème Symposium sur la Combustion, Reinhold, NEW YORK, 1957, p.162.
- (77) L.PHILIPPS et R.SHAW, 10ème Symposium sur la Combustion 1965, p.453.
- (78) P.GRAY, Trans.Farad.Soc. 394,51,1955.
- (79) I.V.PATSEVICH - A.V.TOPCHIEV et V.Ya.SHTERN, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 123, 696,1958.
- (80) G.BAKER et R.SHAW, J.Chem.Soc. 1285,6965,1965.

--oo 0 oo--

