50376
1969
72

50.376
1969
72

N° d'ordre 155

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE EN CHIMIE PHYSIQUE

par

Jean-Pierre SAWERYSYN

Licencié es-Sciences

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE
Section de SCIENCES

Pic d'arrêt et oxydation lente de basse température de l'isobutane

soutenue le 13 Novembre 1969, devant la Commission d'examen

MM.	G. TRIDOT	Président
	M. LUCQUIN	Examinateurs
	J.P. BEAUFILS	
	L.R. SOCHET	

UNIVERSITE DE LILLE
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

FACULTE DES SCIENCES
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

DOYENS HONORAIRES :

MM. H. LEFEBVRE, M. 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 :

Monsieur DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie Animales.

ASSESSEUR :

M. HEUBEL	Professeur de Chimie Minérale I.

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Astronomie, Calcul Numérique.
BEAUFILS	Catalyse.
BONNEMAN	Chimie Analytique Industrielle.
BECART	Spectroscopie Moléculaire.
BLOCH	Psychophysiologie.
BONTE	Géologie Appliquée.
BOUGHON	Mathématiques.
BOUISSET	Physiologie Générale.
BOURIQUET	Physiologie Végétale.
CELET	Géologie Dynamique.
CONSTANT	Hyperfréquences et semi-conducteurs
CORSIN	Palynologie - Paléontologie Végétale
DECUYPER	Mathématiques
DEDECKER	Mathématiques
DEHORS	Automatique et Calcul Analogique
DELATTRE	Géologie Régionale
DELEAU	Sédimentologie
DELHAYE	Spectroscopie Raman
DERCOURT	Géologie Structurale

MM.	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Endocrinologie des Invertébrés
	FOURET	Physique des Solides Rayons X
	GABILLARD	Géopropagation et Résonances Magnétiques
	GLACET	Chimie Organique I
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Ecologie des Vertébrés
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBRUN	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques
Mlle	LENOBLE	Optique Atmosphérique
MM.	LINDER	Cytogénétique
	LUCQUIN	Chimie de la Combustion
	MARION	Chimie (Amiens)
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MONTARIOL	Métallurgie
	MONTREUIL	Physico-Chimie Biologique
	MORIAMEZ	Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
	MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Mécanique des Cristaux
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Minéralogie
	SAVARD	Catalyse
	SCHILTZ	Spectroscopie Générale
	SCHALLER	Entomologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée
	VAILLANT	Mathématiques Pures
	VIDAL	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
	VIVIER	Prostitologie et Microscopie Electronique
	WATERLOT	Géologie Stratigraphique
	WERTHEIMER	Spectroscopie hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	AUBIN	Mathématiques Pures
	BEGHIN	Mécaniques des Fluides
	BELLET	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Stases Amisotropes
	BOILLET	Spectroscopie Infra-rouge
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CAPURON	Biologie Animale
	CARREZ	Calcul Numérique
	CORTOIS	Physique
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II (Calais)
Mme	DRAN	Chimie Organique II
MM.	GOUDMAND	Photochimie
	GUILBAULT	Physiologie Comparée
	GUILLAUME	Microbiologie
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
	LABLACHE COMBIER	Chimie Organique Physique
	LACOSTE	Cryptogamie
	LAMBERT	Physique (Saint-Quentin)
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LAURENT	Mathématiques

MM.	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 (Valenciennes)
	RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
	ROBERT	Calcul Numérique
	SAADA	Défauts dans les Cristaux
	SALMER	Radioélectricité et Electronique
	SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

A MES PARENTS

A MA FEMME

En témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Combustion, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur LUCQUIN.

Qu'il nous soit permis ici de lui exprimer nos vifs remerciements pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Service, et les conseils qu'il nous a prodigués au cours de l'élaboration de ce mémoire.

Monsieur le Professeur TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L. nous a fait l'honneur de juger ce mémoire et de présider notre jury, nous lui présentons notre respectueuse gratitude.

Nous sommes particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur BEAUFILS d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Que Louis-René SOCHET, chargé de Recherches au C.N.R.S., soit assuré de notre reconnaissance pour nous avoir initié à la recherche. Nous lui exprimons, en cette occasion, toute notre sympathie et le remercions d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à remercier bien amicalement Michel VAN DE STEENE et Bernard LEFEVRE pour nous avoir aidé à réaliser une partie des résultats expérimentaux.

Nous remercions également tous les membres du Laboratoire de l'aide qu'ils nous ont apportée, et particulièrement Bernard LHOYEZ et Madame DENOYELLE qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

P L A N D U M E M O I R E

INTRODUCTION GENERALE

I - METHODE EXPERIMENTALE

A - L'APPAREIL

B - LES PRODUITS UTILISES

II- LES DIVERS ASPECTS PHYSIQUES DE LA REACTION LENTE

A - METHODES DE MESURE

1) Mesure de l'émission lumineuse

2) Mesure de la variation de pression

3) Mesure de l'effet thermique

a) Description du dispositif de mesure

b) Choix et réalisation du couple thermo-électrique

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Morphologie de la réaction

2) Enregistrements simultanés des divers aspects physiques

III - CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE DU "PIC D'ARRET"

A - HISTORIQUE

B - METHODES ANALYTIQUES

1) Méthodes de piégeage

2) Méthodes de mesure

a) Analyse de l'oxygène et des hydrocarbures

b) Analyse des peroxydes

C - RESULTATS ANALYTIQUES

1) Etude de la consommation de l'oxygène dans les dernières étapes de la réaction

a) Analyse de l'oxygène

b) Adjonction d'oxygène

2) Incidence du "pic d'arrêt" sur la formation des hydrocarbures

a) Evolution des oléfines

b) Evolution des alcanes

3) Incidence du "pic d'arrêt" sur l'évolution des peroxydes

a) Pyrolyse induite du peroxyde d'hydrogène

b) Pyrolyse induite du tertiobutylhydroperoxyde

D - INTERPRETATION

IV - ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDATION DES RADICAUX $t\text{-}C_4H_9^{\bullet}$

A - CINETIQUE DE FORMATION DE L'ISOBUTENE DANS LES PREMIERES ETAPES DE LA REACTION.

1) Formation en phase homogène

a) Etude des réactions inverses 2 et-2 en fonction de la température

b) Etude de l'équilibre 1 en fonction de la température et de la pression d'oxygène

c) Probabilité maximale d'obtention de l'oléfine à partir des radicaux peroxyle

d) Compétition entre la formation de l'oléfine et de l'epoxyde à partir de la forme isomérisée

e) Expression de la vitesse de formation

2) Formation hétérogène. Diffusion des radicaux peroxyle à la paroi

a) Détermination du coefficient de diffusion

b) Durée de vie moyenne des radicaux peroxyle

c) Distance maximale parcourue en phase homogène

Conclusion

B - CINETIQUE DE FORMATION DES PEROXYDES

1) Cas du peroxyde d'hydrogène

2) Cas du tertiobutylhydroperoxyde

C - DISTRIBUTION DES PRODUITS DE LA CHAINE PRIMAIRE

CONCLUSION GENERALE

-=-=-

INTRODUCTION GENERALE

L'étude physico-chimique de l'oxydation lente des hydrocarbures, dans le domaine de basse comme de haute température, met en évidence un phénomène transitoire en fin de réaction : il s'agit du "pic d'arrêt", défini ainsi par LUCQUIN en raison de ses caractéristiques physiques.

Nous avons montré au cours de notre D.E.A. que ce phénomène, dans le cas du "pic d'arrêt" de haute température du propane, se manifeste par une brusque augmentation d'alcools. Cette observation confirmait que le "pic d'arrêt" était un générateur de radicaux alcoxy, selon le mécanisme suivant :

$$R^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \longrightarrow RO_2R \longrightarrow 2RO^{\bullet}$$

Il nous a semblé intéressant de préciser ce mécanisme en cherchant à mettre en évidence le peroxyde dialcoylé intermédiaire.

A cet égard, le choix de l'hydrocarbure doit être judicieux. Il s'agit en effet d'utiliser un hydrocarbure dont l'oxydation en phase gazeuse fournit des peroxydes suffisamment stables pour être détectés et analysés. C'est pourquoi, nous avons étudié plus particulièrement l'oxydation lente de l'isobutane à basse température, la nature et les propriétés des peroxydes correspondants étant bien connues.

Nous étudions, dans une première partie, les différents aspects physiques de la réaction lente.

La seconde partie de notre travail est consacré plus particulièrement à l'étude analytique du "pic d'arrêt".

Nous tenterons enfin, dans la dernière partie, de proposer le mécanisme le plus probable de formation des composés critiques analysés. L'isobutane en effet, fait encore l'objet de controverses entre les tenants de la théorie oléfinique , qui considèrent l'isobutène comme l'agent dégénérant la ramification, et ceux de la théorie peroxydique qui font jouer ce rôle au tertiobutylhydroperoxyde.

I - METHODE EXPERIMENTALE -

La réaction est étudiée en méthode statique. Il s'agit d'une adaptation de la méthode classique du "pyromètre", qui consiste à envoyer le mélange gazeux dans un réacteur préalablement vidé et maintenu à température constante.

A) L'APPAREIL -

L'appareil est représenté sur la figure 1. Il comprend :

- un réacteur, situé dans un four dont la température est stabilisée par un régulateur BRION-LEROUX. Un manchon en acier réfractaire assure l'homogénisation de la température. Celle-ci est relevée à l'aide d'un couple thermo-électrique chromel-alumel, relié à un pyromètre potentiomètre MECI type ESPM.
- Trois installations de vide indépendantes. L'installation principale réalise un vide de 10^{-4} torr dans le réacteur au bout de 15 mn. Elle est constituée d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure.

  Deux pompes auxiliaires : l'une à la sortie du réacteur, assure l'évacuation des produits réactionnels, l'autre en relation avec la rampe à gaz permet de vider les canalisations quand on permute les mélanges.
- une installation de stockage des gaz et un manomètre à mercure.

B) LES PRODUITS UTILISES -

Les mélanges sont préalablement effectués et stockés. Les produits utilisés, fournis par la société AIR LIQUIDE, sont :

- l'oxygène, purifié par un passage très lent dans un piège refroidi à -80°C
- et l'isobutane, titrant à 99,5% de pureté. L'impureté essentielle, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, est le propane. Le méthane est également détecté, mais à l'état de traces.

II - LES DIVERS ASPECTS PHYSIQUES DE LA REACTION LENTE -

L'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène se manifeste, à l'échelle macroscopique par une émission lumineuse, une augmentation du nombre de molécules et un effet thermique.

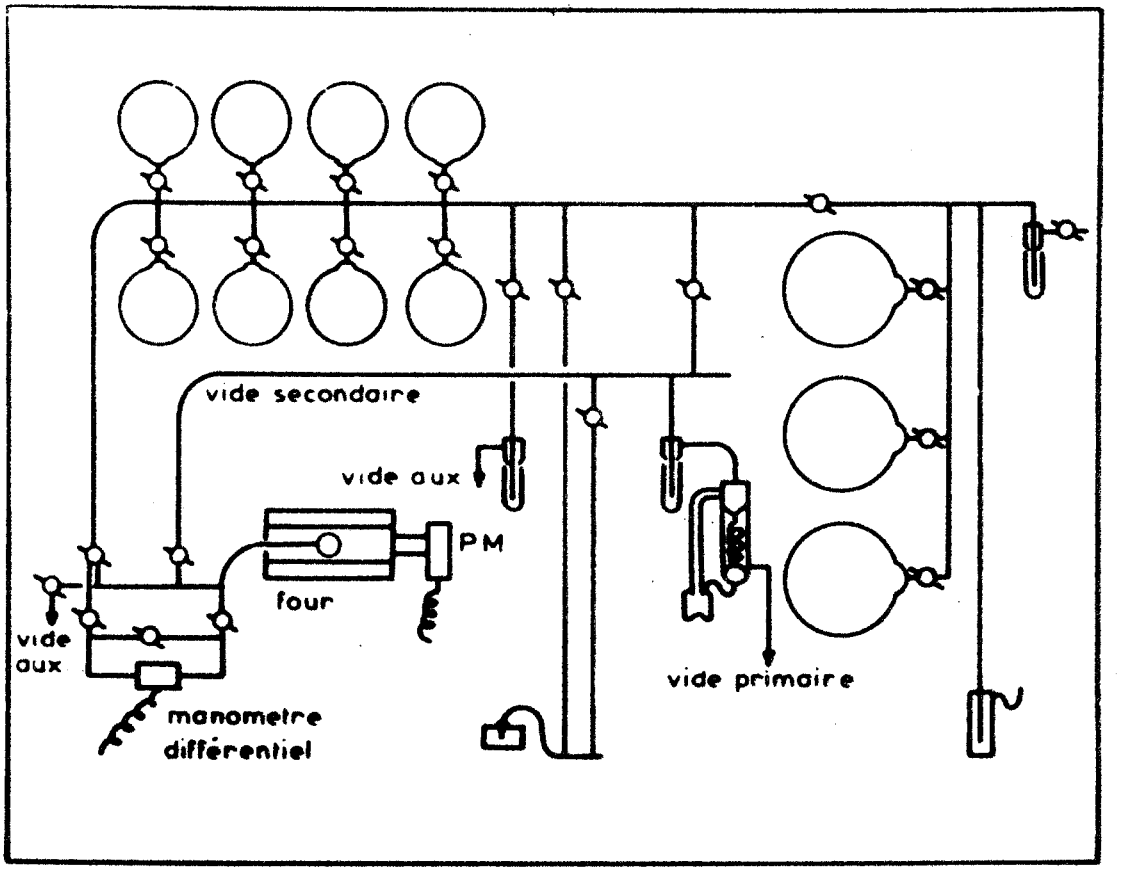

vide secondaire
vide aux
PM
four
vide
aux
manometre
différentiel
vide primaire

fig.1

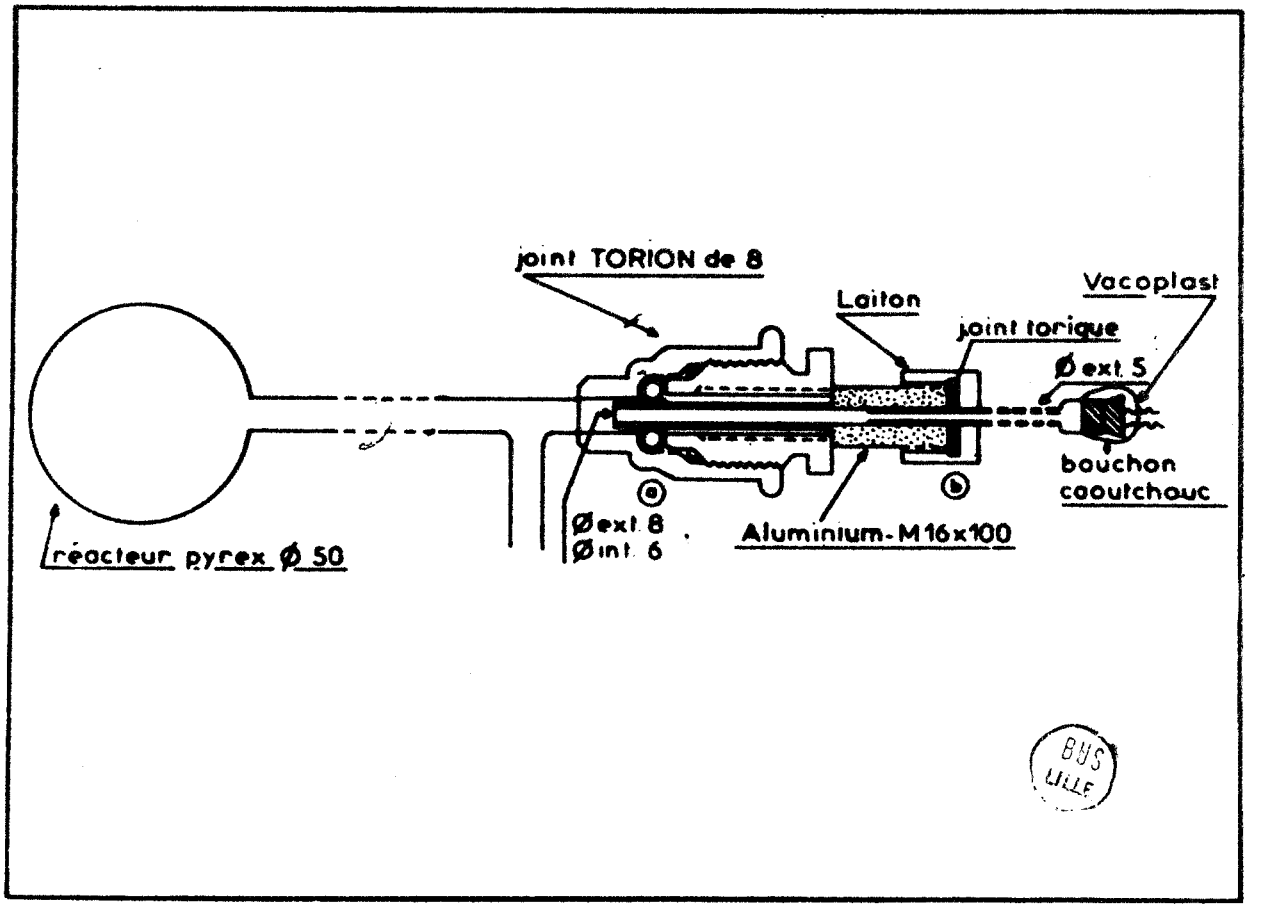

joint TORION de 8
Laiton
joint torique
Vacoplast
Ø ext. 5
bouchon
caoutchouc
Ø ext. 8
Ø int. 6
Aluminium-M16x100
réacteur pyrex Ø 50

fig.2

A chacun de ces aspects peut être appliquée une méthode physico-chimique appropriée pour suivre le comportement de la réaction.

A) METHODES DE MESURE -

1) Mesure de l'émission lumineuse :

Les réactions d'oxydation émettent dans la zone du visible et du proche ultra-violet. OULLET et ses collaborateurs (1), puis LUCQUIN en simplifiant la méthode (2), ont montré qu'il était aisé d'enregistrer cette émission en fonction du temps à l'aide d'un photomultiplicateur.

Nous utilisons un photomultiplicateur 1 P 21 de marque RCA. Sa réponse spectrale s'étend approximativement de 3500 à 5500 Å avec un maximum de sensibilité vers 4000 Å . La tension, recueillie aux bornes de la résistance de charge de 220 kΩ , est appliquée à un enregistreur VARIAN G10. Le temps de réponse de la chaîne de mesure est évidemment limité par celui de l'enregistreur, qui est de l'ordre de 0,8 sec.

2) Mesure de la variation de pression :

La variation de pression ΔP, résultant de l'augmentation du nombre de molécules en vase clos, est mesurée à l'aide d'une jauge différentielle. Nous utilisons un capteur à variation de mutuelle induction 504 H de marque ACB. Il offre une gamme de pression de $\pm$ 100 mbar par rapport à la pression statique de référence qui correspond, dans notre cas, à la pression initiale des gaz dans le réacteur.

Un circuit résistance-capacité RC peut fournir le signal dérivée $W = +d \frac{(\Delta P)}{dt}$ (3). Nous l'assimilons à la vitesse globale de la réaction.

Les signaux ΔP et W sont également enregistrés sur un potentiomètre VARIAN G10.

3) Mesure de l'effet thermique :

Conjointement à nos mesures de l'émission lumineuse et de la variation de pression, il nous paraît intéressant d'étudier l'évolution thermique de la réaction.

La méthode utilisée est une méthode thermométrique. Elle est simple et convient aussi bien aux réactions lentes qu'aux explosions. Nous utilisons un couple thermo-électrique de préférence à un thermomètre à résistance, qui présente l'inconvénient d'"intégrer" la température tout au long de l'axe du réacteur.

a) Description du dispositif de mesure :

Nous avons réalisé un dispositif étanche permettant le déplacement commode d'un micro-couple thermo-électrique à l'intérieur d'un réacteur (Fig.2). Nous avons choisi un réacteur sphérique pour des raisons évidentes de symétrie.

Ce dispositif comprend :

- un joint TORION 8 soudé dans l'axe du réacteur au bout du tube d'introduction des réactifs (ajutage). La vis de serrage en téflon assure l'étanchéité en (a) par écrasement d'un joint torique d'une part, sur le siège circulaire du corps en verre du joint TORION et d'autre part, sur le tube d'aluminium. Le même principe est appliqué en (b).
- un tube pyrex ($\varnothing_{ext.}$ = 8 mm) fermé en son extrémité par un bouchon de caoutchouc enveloppé de VACOPLAST. Ce tube peut être coulissé au gré de l'opérateur sans modifier l'état du vide à l'intérieur du réacteur. Le couple est rendu solidaire du tube mobile par simple passage de ses fils à travers le bouchon.

b) Choix et réalisation du couple thermoélectrique :

Le couple doit être insensible aux corrosions en atmosphère oxydante et ne présenter aucun effet catalytique sur la réaction étudiée. Ce sont les couples chromel-alumel qui répondent le mieux à ces critères (4).

Nous avons réalisé un couple "alumel-alumel" aux extrémités duquel est soudé un conducteur en chromel. Il y a en fait mise en opposition de deux couples chromel-alumel, et la f.e.m. mesurée correspond à l'écart de température entre les deux soudures. Cette méthode différentielle nous permet de suivre l'évolution thermique de la réaction par rapport à la température constante du four.

De façon à réduire au maximum l'inertie thermique du couple la jonction de mesure est constituée de fils de 25 μ , soudés à l'arc électrique selon la méthode préconisée par SUTLER et BROCK (5).

Le calcul de la capacité calorifique de la soudure montre que celle-ci est environ deux centsfois plus faible que celle du mélange réactionnel.

Capacité calorifique de la soudure :

Si $r = 50\mu$ soit 5.10^{-3} cm $V = \frac{4}{3}\pi r^3 \# 5.10^{-7}$ cm^3

8,7 g/cm^3 étant la moyenne des poids spécifiques du chromel et de l'alumel,

0,1 cal/g/l celle des chaleurs spécifiques des deux métaux, on a :

$$C = 0,1 \times 8,7 \times 5,2.10^{-7} \# 4,5.10^{-7} \text{ cal/°C.}$$

Capacité calorifique du mélange réactionnel :

Il nous paraît raisonnable de supposer que le volume gazeux qui échange de la chaleur avec la jonction de mesure ou "soudure chaude" n'excède pas une sphère de 1cm de diamètre, soit environ 0,5 cm^3 de mélange réactionnel.

Les conditions opératoires étant : P = 250 torrs et T = 583°K, le nombre total de moles contenues dans ce volume est donc :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{250 \times 0,5.10^{-3}}{62,35 \times 583} \# 3,4.10^{-6} \text{ mole.}$$

en supposant évidemment les gaz parfaits

Soit,

$1,7.10^{-6}$ mole d'isobutane pour un mélange 1-1

et " d'oxygène "

Connaissant la capacité calorifique de ces gaz à volume constant :

$$C_v(O_2) = 5,6 \text{ cal/°C/mole}$$
$$C_v(iC_4H_{10}) = 47,5 \text{ cal/°C/mole}$$

nous avons pour la capacité calorifique du mélange :

$$C_v = 1,7.10^{-6}.(47,5 + 5,6) = 9.10^{-5} \text{ cal/°C.}$$

Nous pouvons donc supposer, dans ces conditions, que la quantité de chaleur nécessaire au micro-couple pour suivre l'évolution thermique de la réaction, ne perturbe pas la mesure de la température elle-même, du moins tant que les variations de température ne sont pas trop rapides.

La f.e.m. résultante est appliquée à un enregistreur potentiométrique SEVROTRACE (SEFRAM) de temps de réponse 0,3 sec.

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX -

L'utilisation de ces diverses méthodes physiques permet l'établissement des domaines où la réaction évolue uniformément.

1) Morphologie de la réaction :

Nous nous sommes limité à l'établissement du diagramme pression-fraction molaire RH (rapportée à 100 moles du mélange) pour l'isotherme 310°C (Fig.3).

Nous distinguons sur ce diagramme les domaines bien connus d'explosion froide (F.F.) et de réaction lente de basse température (R.L.B.T.). Le domaine de réaction lente se subdivise en trois zones :

- la zone de réaction lente seule (R.L.B.T. seule)
- celle de la réaction lente présentant un "pic d'arrêt" séparé de son maximum de vitesse (R.L.B.T. + P.A.B.T. séparés).
-et enfin,la zone pour laquelle le maximum de vitesse et le "pic d'arrêt" sont superposés (R.L.B.T. et P.A.B.T. superposés).

2) Enregistrements simultanés des divers aspects physiques de la réaction :

Sur l'isobare 250 torrs et pour trois fractions molaires types appartenant à chacune des zones précédemment définies de la réaction lente, nous enregistrons simultanément : l'émission lumineuse I, la dérivée de la variation de pression $W = + d(\Delta P)/dt$ et la variation de la température ΔT (Fig.4). La jonction de mesure du couple est au centre du réacteur.

La comparaison de ces divers enregistrements montre que l'évolution thermique, comme celle de la dérivée de la variation de pression, nous permet de suivre la vitesse globale de la réaction. Un très léger décalage sépare le maximum W_M du maximum de température ΔT_M. Il peut être dû à un amortissement du signal ΔP lors de sa dérivation par le circuit RC (constante de temps trop élevée) ou bien au fait que le signal ΔP, et à fortiori $W = d(\Delta P)/dt$ correspond à une variation intégrée à tout le réacteur, alors que la température relevée est celle d'un petit élément de volume.

Considérons plus précisément les enregistrements $\Delta T = f(t)$. Ils présentent en effet quelques particularités intéressantes.

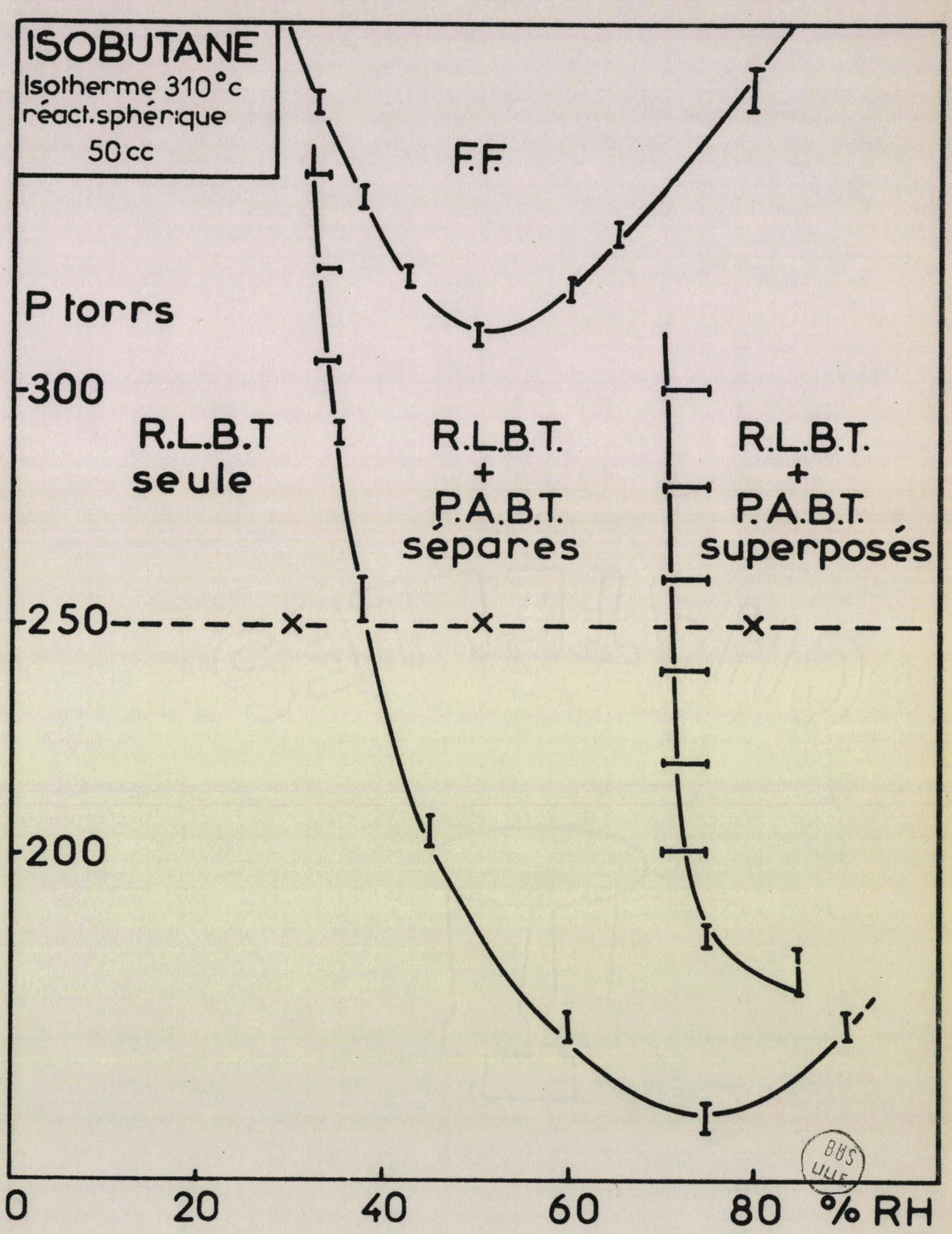

ISOBUTANE
Isotherme 310°c
réact.sphérique
50 cc
F.F.
P torrs
300
250
200
R.L.B.T
seule
R.L.B.T.
+
P.A.B.T.
séparés
R.L.B.T.
+
P.A.B.T.
superposés
0
20
40
60
80
% RH

fig.3

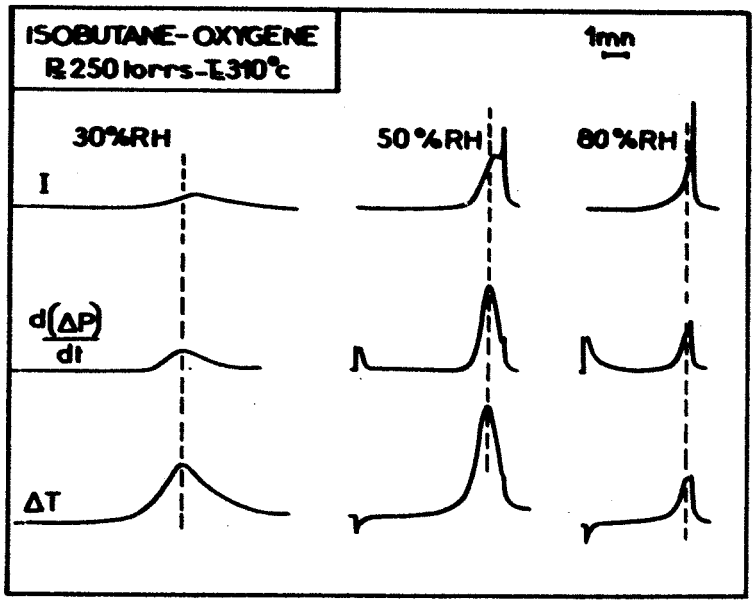


fig.4

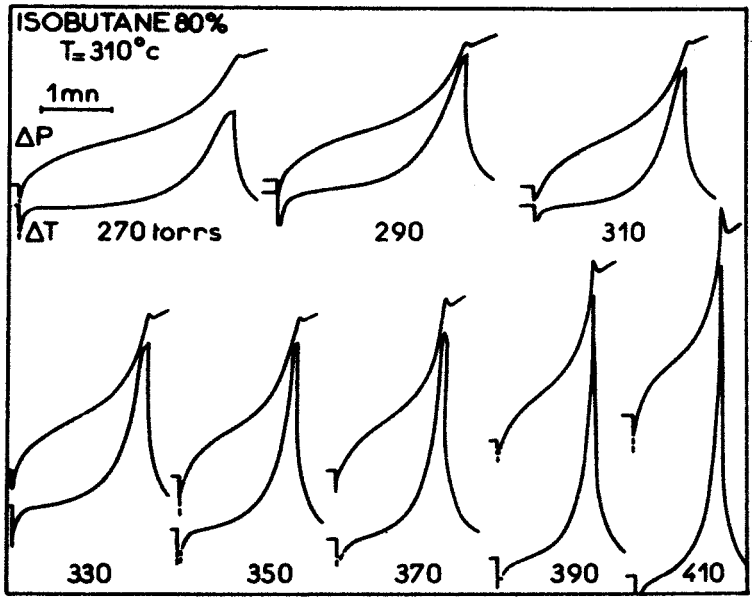
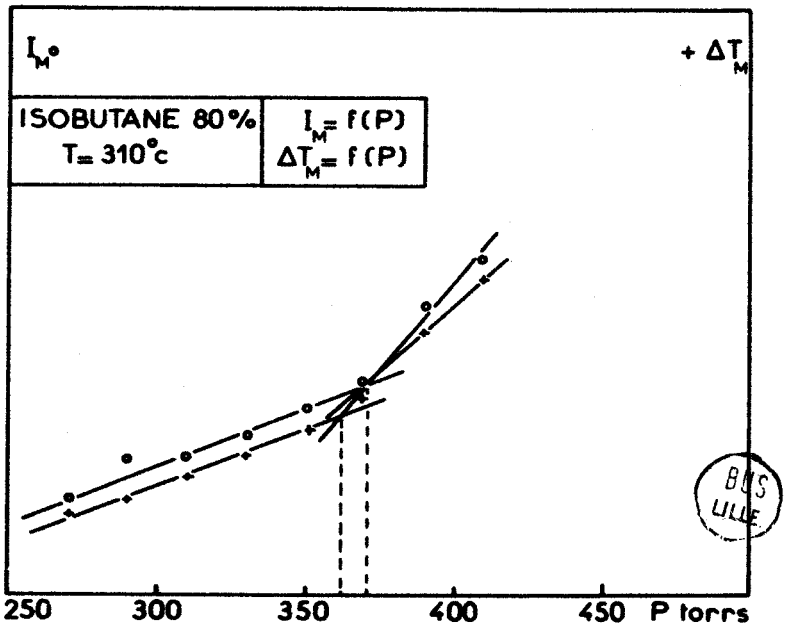


fig.5



BUS LILLE

fig.6

L'introduction des gaz initiaux dans le réacteur provoque un brutal refroidissement. Ce pic thermique initial permet de définir correctement le temps zéro. La température se stabilise ensuite très rapidement, puis passe par un maximum, décroît et revient à sa valeur initiale.

Pour des fractions molaires en hydrocarbures supérieures à 35%, il apparaît dans les dernières étapes de la réaction un phénomène transitoire : " le pic d'arrêt ", défini ainsi par LUCQUIN (2) en raison de ses caractéristiques physiques . Il se manifeste en effet, par une brusque émission lumineuse, une accélération momentanée de la vitesse, suivie d'un arrêt rapidede la réaction qui, du point de vue thermique se traduit par une chute brutale de la température. Ce comportement thermique de fin de réaction a déjà été signalé par de nombreux auteurs (6,7,8,9,10,11 et 12), mais seul VANPEE en a fourni une interprétation chimique. Nous envisagerons ce point ultérieurement.

D'autre part, dans la zone de superposition (courbe-type 80% RH), le "pic d'arrêt " se manifeste par une pulsation de pression, consécutive à une élévation momentanée de la température. Quand on fait croître la pression du mélange comburant-combustible (fig. 5), le caractère explosif du phénomène s'amplifie, et nous passons alors, insensiblement à une flamme froide. Cette continuité, également observée par la mesure de la variation de pression dans l'oxydation du butane (13) n'est qu'apparente. En effet, si l'on trace I_M et ΔT_M en fonction de la pression initiale du mélange (fig. 6), on met en évidence sur les courbes une discontinuité correspondant à la limite du domaine des flammes froides (I_M représente l'intensité lumineuse maximale émise par la réaction, et ΔT_M son élévation de température maximale).

Dans ces conditions, il n'existe, dans la zone de superposition, aucune continuité entre le "pic d'arrêt ", phénomène de fin de réaction, et les flammes froides dont le mécanisme est engendré dès les premières étapes de la réaction.

III - CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE DU "PIC D'ARRET". -

A) HISTORIQUE -

VANPEE (6), en mesurant la vitesse d'oxydation de haute température du formaldéhyde à l'aide d'un thermomètre à résistance, observe un arrêt plus ou moins brusque en fin de réaction pour des mélanges riches en combustible. Une augmentation brusque de la pression des gaz dans le réacteur apparaît simultanément. Il attribue cet arrêt thermique à la disparition complète de l'oxygène dans le milieu réactionnel, et l'augmentation de pression à la décomposition d'un peroxyde moléculaire.

VANPEE (7) signale également, dans les dernières étapes de la réaction lente, une chute plus ou moins brusque de la vitesse d'oxydation de haute température de l'éthane, de l'éthylène, du propane, de l'isobutane, du diméthyéther et du méthanol.

LUCQUIN note, mais avec une interprétation inexacte, les mêmes effets de pression (14) et de température (8) dans le cas du pentane normal oxydé dans le domaine de basse température. Cependant, fait nouveau, une légère élévation de température précède souvent l'arrêt thermique de la réaction lente. LUCQUIN (2), en associant ce comportement thermique de fin de réaction à la brusque émission lumineuse qu'il détecte à l'aide d'un photomultiplicateur, définit le "pic d'arrêt ". Il effectue alors une première étude de l'évolution du phénomène en fonction des paramètres fondamentaux, puis en détermine la zone paramétrique d'existence (15).

Cette première étude aboutit aux constatations suivantes (2) :

- l'arrêt rapide de la réaction est probablement dû à la disparition de porteurs de chaînes .
- le "pic d'arrêt" n'apparaît qu'à partir d'une certaine température et disparaît pour des températures élevées. Sa limite d'apparition présente donc un coefficient négatif lié à celui de la réaction lente.
- il ne se produit pas aux faibles fractions molaires en hydrocarbure .
- sur une isobare-isotherme donnée, il se rapproche du maximum de vitesse de la réaction lente au fur et à mesure que la quantité initiale d'oxygène diminue.

Ces diverses observations, ainsi que les travaux de VANPEE (6), conduisent LUCQUIN(4) à supposer que le "pic d'arrêt" ne se produit qu'au moment où l'oxygène est pratiquement disparu du mélange réactionnel. Il propose alors le schéma global suivant :

$$X + O_2 \longrightarrow \text{étape de l'oxydation lente}$$

$$X \longrightarrow \text{accélération (pic d'arrêt)}$$

où X représente un système réactionnel complexe.

Une certaine analogie est constatée entre les flammes à long retard inhibées par le combustible et le "pic d'arrêt", que semble inhiber l'oxygène.

Ce phénomène transitoire semble assez général dans les réactions d'oxydation. LUCQUIN l'observe avec le néopentane (2) puis, avec la collaboration de CHAMBOUX, dans le cas de l'acétaldéhyde (16). A partir de ce moment, le"pic d'arrêt"fait l'objet d'une étude systématique et intensive par LUCQUIN et ses collaborateurs au Laboratoire de Chimie de la Combustion, où il est mis en évidence pour la plupart des hydrocarbures de C_1 à C_{10}.

D'autre part, certaines particularités signalées par plusieurs auteurs en fin de réaction lente, sur les enregistrements de la pression et de la vitesse ou sur les courbes d'évolution des produits réactionnels en fonction du temps confirment l'existence du "pic d'arrêt" pour un très grand nombre de composés organiques.

En étudiant la chimiluminescence des réactions d'oxydation, POSTNIKOV et ses collaborateurs (17,18) notent également dans le cas de l'acétaldéhyde une brusque émission lumineuse. Cette émission n'apparaît que lorsque la pression partielle d'oxygène est suffisamment faible dans le milieu réactionnel, et cesse avec la consommation des dernières traces de comburant. La disparition quasi-totale de l'oxygène se traduit par la formation de méthane, d'éthane et d'hydrogène. Le phénomène lumineux, selon les auteurs (18,19), serait dû à l'arrêt de l'inhibition de la fluorescence du formaldéhyde par l'oxygène.

CHAMBOUX et LUCQUIN (20) montrent que cette interprétation est sujette à caution. En effet, POSTNIKOV et ses collaborateurs, en se plaçant dans la zone de superposition, n'ont pas pu distinguer la chimiluminescence émise par la réaction lente de celle provenant du "pic d'arrêt". S'ils avaient entrepris leur étude dans une zone autre que celle de la superposition du "pic d'arrêt" au maximum de vitesse de la réaction lente, ces auteurs se seraient aperçus que l'oxygène, dans les réactions d'oxydation, joue essentiellement le rôle de promoteur de chimiluminescence plutôt que celui d'inhibiteur.

LEFEBVRE et LUCQUIN (21) effectuent une étude systématique de la morphologie du "pic d'arrêt" de basse température du propane. Ils précisent l'évolution du phénomène en fonction des divers paramètres et confirment les observations réalisées avec le n- pentane (2) et l'acétaldéhyde (10). Ils émettent de plus les hypothèses suivantes :

- la présence d'un coefficient négatif de température pourrait faire jouer un certain rôle aux radicaux peroxyle.
- l'arrêt rapide de la réaction semble résulter de la disparition de propagateurs de chaînes par recombinaison de deux d'entr'eux.

Et, compte tenu des différentes propriétés du "pic d'arrêt" précédemment énoncées (2), la réaction caractéristique de ce phénomène semble être :

$$R^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \longrightarrow ROOR \longrightarrow 2\ RO^{\bullet}$$

En fin de réaction, quand la concentration en oxygène est faible, il y aurait recombinaison partiellement hétérogène des radicaux alcoyle et peroxyle pour former un peroxyde dialcoylé. Ce peroxyde, plus ou moins labile, se décomposerait ensuite pour donner naissance à deux radicaux alcoxy, à l'origine de la brusque émission lumineuse.

En raison de la similitude des phénomènes du point de vue morphologique, SOCHET et LUCQUIN (22) adoptent le même mécanisme pour le "pic d'arrêt" de haute température. L'analyse systématique des produits réactionnels au moment du "pic d'arrêt" met en évidence une brusque augmentation d'aldéhydes supérieurs, d'alcools (22,23) et d'alcanes dégradés (23,25) ainsi qu'une accélération de la disparition du peroxyde d'hydrogène et de l'oléfine conjuguée (23,25).

Nous constatons pour notre part (24,25,26) une brusque augmentation d'éthanol, de n- et surtout d'isopropanol dans le cas du propane.

Ces résultats analytiques permettent d'une part, de considérer le "pic d'arrêt " comme un générateur de radicaux alcoxy et d'autre part, de mettre en valeur un autre aspect du phénomène : celui de la réactivité des radicaux alcoyle dans un milieu vraisemblablement pauvre en oxygène.

DECHAUX et LUCQUIN (27) montrent, à l'occasion d'une étude sur la consommation des réactifs initiaux dans l'oxydation de basse température du n- butane, que le "pic d'arrêt" apparaît en présence d'une très faible concentration d'oxygène.

Cependant, cette analyse réalisée en méthode statique est approximative, par suite de la présence d'une certaine quantité de réactifs initiaux dans l'ajutage.

En vue de préciser le mécanisme du "pic d'arrêt" nous avons donc entrepris :

- une nouvelle étude de la consommation de l'oxygène dans les dernières étapes de l'oxydation lente des hydrocarbures,
- l'analyse des hydrocarbures pour confirmer la réactivité des radicaux alcoyle,
- et enfin, l'analyse des peroxydes pour préciser leur comportement au moment du"pic d'arrêt" et peut-être, mettre en évidence le peroxyde dialcoylé RO_2R.

B) METHODES ANALYTIQUES -

1) Méthodes de piégeage :

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

Pour la détermination de l'oxygène et des hydrocarbures, le réacteur est mis en communication (voie b) avec le compartiment d'une pompe TOPPLER préalablement évacué (fig. 7). Le volume de détente est approximativement dix fois plus grand que celui du réacteur. Après compression, les gaz sont prélevés en C à l'aide d'une seringue à gaz étanche PRECISION SAMPLING de 1cc. Nous comprimons ensuite la prise d'essai à une pression supérieure à celle relevée à l'entrée de la colonne avant de l'injecter dans le chromatographe. La pression initiale des gaz à l'intérieur de la seringue est déterminée à l'aide d'un manomètre différentiel. Nous obtenons une bonne reproductibilité à condition de standardiser les différentes opérations.

Quant aux peroxydes, ils sont piégés en A dans une éprouvette plongée dans l'azote liquide. Réchauffés à température ambiante, ils sont repris par l'eau distillée ou un solvant organique approprié selon la méthode analytique utilisée.

2) Méthodes de mesure :

a) Analyse de l'oxygène et des hydrocarbures.

L'oxygène et les hydrocarbures sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) à l'aide d'un chromatographe PERKIN-ELMER F6/3 à double détection. Cet appareil offre la possibilité de travailler soit avec un détecteur universel type catharomètre, soit avec un détecteur à ionisation de flamme (D.I.F.)

L'oxygène, après séparation sur tamis moléculaire 5 Å, est détecté sur catharomètre à thermistances. La température du four est de 50°C et le gaz porteur, l'hélium, circule avec un débit de 50 cc/mn. Une pré-colonne remplie d'alumine activée est utilisée pour retarder les hydrocarbures.

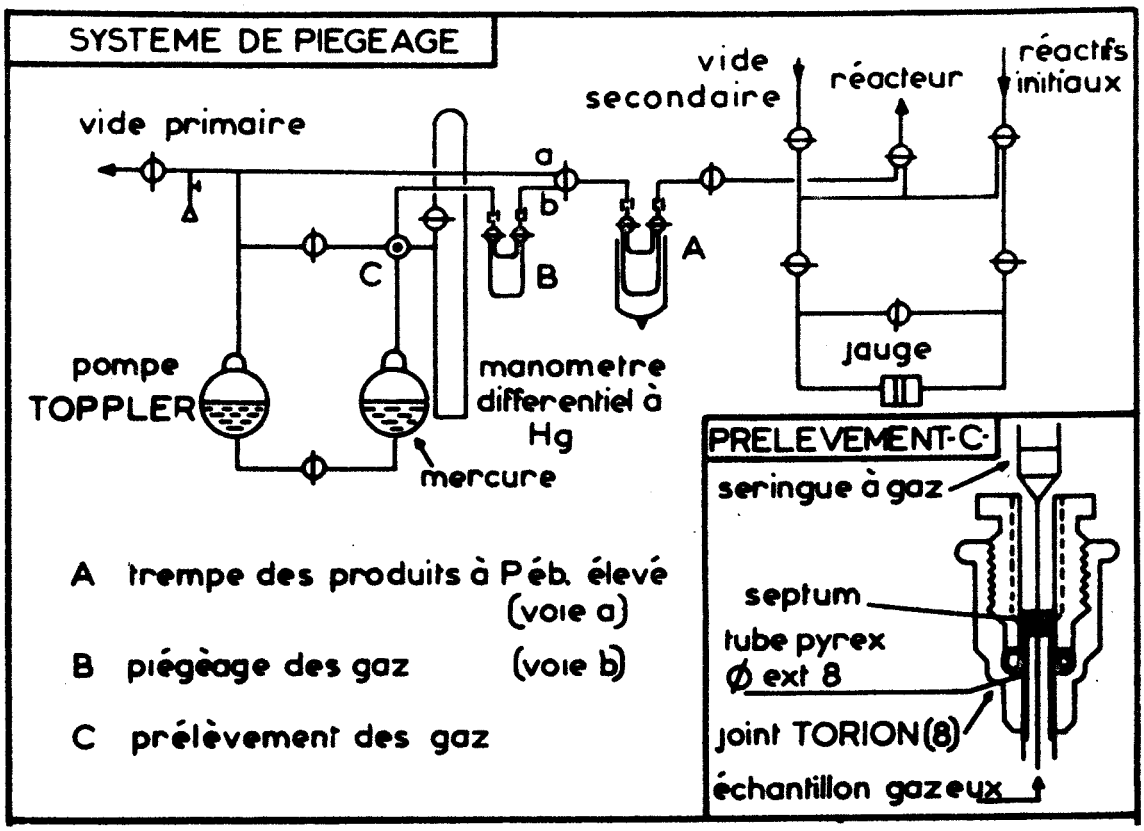

SYSTEME DE PIEGEAGE
vide primaire
vide secondaire
réacteur
réactifs initiaux
a
b
A
B
C
jauge
pompe TOPPLER
manometre differentiel à Hg
mercure
A trempe des produits à Péb. élevé (voie a)
B piégèage des gaz (voie b)
C prélèvement des gaz
PRELEVEMENT-C-
seringue à gaz
septum
tube pyrex Ø ext 8
joint TORION(8)
échantillon gazeux

fig.7

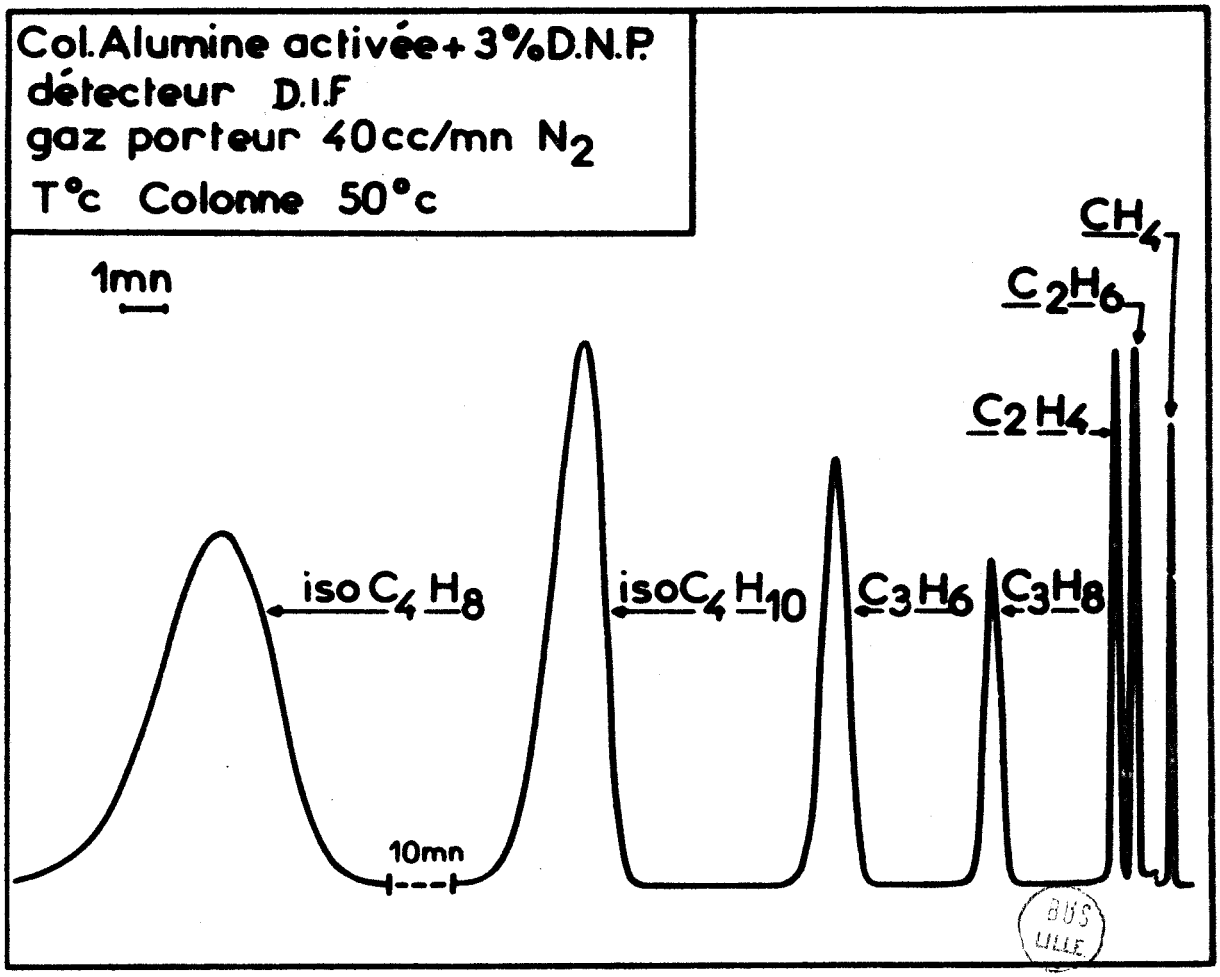

Col.Alumine activée+3%D.N.P.
détecteur D.I.F
gaz porteur 40cc/mn N2
T°c Colonne 50°c
1mn
10mn
isoC4H8
isoC4H10
C3H6
C3H8
C2H4
C2H6
CH4

fig.8

La séparation des hydrocarbures légers (C_1 à C_3) s'effectue particulièrement bien sur alumine activée. De façon à réduire les temps de rétention et la traînée des hydrocarbures plus lourds tels que l'isobutane et l'isobutène, nous l'avons "empoisonnée" avec 3% en poids de dinonylphtalate (D.N.P.) (28).

Nous représentons sur la fig. 8. un chromatogramme type réalisé avec une colonne de 1/8 pouce de diamètre et 3m de longueur. Nous travaillons en isotherme (50°C) avec un débit d'azote de 40 cc/mn. Le détecteur utilisé est le détecteur à ionisation de flamme pour des raisons de plus grande sensibilité et de spécificité.

b) Analyse des peroxydes .

L'oxydation lente de basse température de l'isobutane est susceptible de former les peroxydes suivants : le peroxyde d'hydrogène, le tertiobutylhydroperoxyde et peut-être le ditertiobutylperoxyde et le tertiobutylméthylperoxyde.

Le peroxyde d'hydrogène et le tertiobutylhydroperoxyde ont déjà été détectés par de nombreux auteurs (29,30,31,et 32).

Des essais préalables, effectués sur un mélange de peroxyde d'hydrogène et de tertiobutylhydroperoxyde, ont montré qu'il n'était guère possible de discerner ces deux composés par iodométrie malgré la méthode préconisée par CULLIS et NEWITT (33).

L'application de la chromatographie sur couches minces ou sur papier (34) fournit de bons résultats en ce qui concerne les hydroperoxydes et peroxydes dialcoylés lourds, mais elle n'est pas envisageable pour les peroxydes légers (jusqu'en C_5). Ces peroxydes, en effet trop volatils, s'échappent du papier durant l'imprégnation et le séchage. Si cette difficulté fut résolue en plaçant le papier entre deux plaques de verre (35), l'exploitation quantitative des taches n'en reste pas moins grossière.

Quelques travaux, ces dernières années, ont mis en valeur les possibilités de séparation des peroxydes organiques par chromatographie en phase gazeuse. L'analyse qualitative et quantitative des hydroperoxydes tertiaires, ainsi que des ditertioalcoylperoxydes, a fait l'objet d'une plus grande attention en raison de leur relative stabilité thermique (32,34,36,37,38,39,40).

CULLIS et FERSCHT (41) puis SCHIRMER (42) et ses collaborateurs ont entrepris une étude systématique de l'influence de la colonne (nature, température, pression interne et longueur) et de son remplissage (support et phase stationnaire) sur la décomposition hétérogène des peroxydes.

Ils ont montré que l'analyse des peroxydes thermiquement peu stables exigeait un certain nombre de précautions :

- toute partie métallique doit être évitée de l'injecteur au détecteur, en passant par la colonne elle-même qui devra être en téflon ou en verre.

- la température de la colonne, compte tenu évidemment du point d'ébullition des peroxydes analysés, devra être aussi faible que possible. La température de l'injecteur ne doit être guère plus élevée que celle de la colonne.

- de toutes les phases stationnaires étudiées, ce sont le D.N.P. et l'huile de silicone, avec un remplissage de l'ordre de 20% en poids, qui fournissent les meilleurs résultats, le support étant généralement le chromosorb W.

- et enfin, le débit du gaz vecteur doit être aussi grand que possible de façon à minimiser le temps de séjour des peroxydes dans la colonne.

Nous avons alors réalisé une colonne de verre en U (four tubulaire) de 90 cm de longueur, remplie de 20% en poids de D.N.P. sur chromosorb W 60/80. La température de l'injecteur est de 80°C, celle de la colonne 70°C. Nous utilisons comme détecteur le catharomètre à thermistances et l'injecteur habituel. Il ne nous a pas été possible d'introduire un "insert" de verre à l'intérieur de l'injecteur pour vaporiser les peroxydes sur une surface non métallique.

Nous avons testé nos conditions opératoires en injectant séparément le tertiobutylhydroperoxyde et le ditertiobutylperoxyde, préalablement purifiés par distillation sous pression réduite. Nous constatons que l'hydroperoxyde subit une décomposition importante alors que le peroxyde dialcoylé n'est pratiquement pas décomposé.

Une première remarque s'impose : l'analyse quantitative des produits d'oxydation de basse température, réalisée par C.P.G., risque d'être perturbée par la décomposition hétérogène des hydroperoxydes à l'intérieur des colonnes analytiques, si l'on ne prend aucune précaution particulière. Les produits de dégradation sont en effet identiques à ceux engendrés dans le réacteur.

D'autre part, l'analyse de nos produits réactionnels (piégés au maximum de vitesse W_M ou juste avant le "pic d'arrêt", puis repris dans l'iso-octane) nous fournit un chromatogramme inexploitable, par suite du manque d'efficacité de notre colonne. L'utilisation d'une colonne PERKIN-ELMER de même nature mais de 2m de longueur, n'apporte que de faibles améliorations à la séparation de nos produits. SCHIRMER et coll. (42) ont rencontré les mêmes difficultés dans le cas de l'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane . Après avoir déterminé les conditions optimales d'analyse (41), CULLIS et FERSCHT sont dans l'impossibilité de mettre en évidence en C.P.G. les hydroperoxydes formés par l'oxydation de l'iso-pentane (43).

Ainsi, la détermination qualitative et quantitative des peroxydes organiques, dans un mélange aussi complexe que celui des produits d'oxydation, constitue encore l'un des problèmes analytiques les plus délicats à résoudre pour se type de réaction.

Nous avons donc été conduit à utiliser une méthode plus sélective pour les peroxydes mais d'exploitation limitée : il s'agit de la polarographie.

L'analyse polarographique des peroxydes est effectuée à l'aide d'un polarographe RADIOMETER du type PO 4. La méthode utilisée dérive de celle employée par MAC NEVIN (44) et SANDLER (45). Les échantillons sont soigneusement débarrassés de l'oxygène dissous par un barbotage d'azote durant 15 mn. En prenant LiCl 0,05 M comme support électrolytique, on évalue le peroxyde d'hydrogène et les hydroperoxydes. Dans le cas de l'isobutane, le seul hydroperoxyde à détecter est le tertiobutylhydroperoxyde. La vague de cet hydroperoxyde (E 1/2 =-0,35 V) est relativement bien séparée de celle du peroxyde d'hydrogène (E 1/2 = - 0,9 V). Cependant, la détermination quantitative du peroxyde d'hydrogène par polarographie étant sujette à caution, nous nous attacherons essentiellement à l'évolution qualitative des composés étudiés.

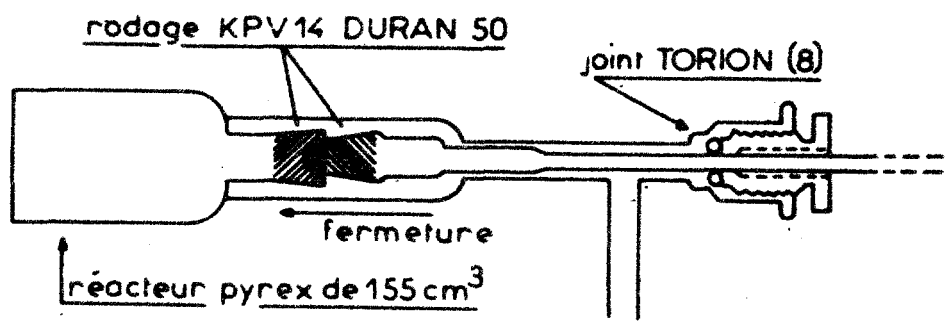
D'autre part, cette méthode ne nous permet pas d'analyser les peroxydes dialcoylés susceptibles de se former, en raison de leur insolubilité dans l'eau. L'utilisation de la polarographie en milieu organique laisse entrevoir à ce sujet de nouvelles possibilités (46 et 47).

C) RESULTATS ANALYTIQUES -

1) Etude de la consommation de l'oxygène dans les dernières étapes de la réaction :

Suite aux travaux de DECHAUX et LUCQUIN (27), nous avons entrepris une nouvelle étude de la consommation de l'oxygène dans les dernières étapes de la réaction pour déterminer avec plus de précision la quantité d'oxygène à la naissance du "pic d'arrêt", et voir si le phénomène contribuait ou non à sa consommation.

Afin de nous affranchir de toute correction d'ajutage, nous réalisons un réacteur muni d'un système de bouchage étanche (48) que nous représentons à la figure suivante :



Après fermeture du réacteur, les réactifs de l'ajutage sont évacués sans perturber la réaction qui est suivie par la mesure de son émission lumineuse I.

a) Analyse de l'oxygène :

L'analyse chromatographique de l'oxygène est effectuée pour les trois domaines subdivisant la zone de réaction lente de l'isobutane, sur l'isobare-isotherme 240 torrs- 310°C. Les faibles valeurs de la pression d'oxygène sont déterminées avec une erreur inférieure à 10 %.

- Domaine de réaction lente seule (Fig 9). Mélange 30% RH

La concentration choisie se situe près de la limite d'apparition du "pic d'arrêt". Dans les dernières étapes de la réaction, l'émission lumineuse I suit la même évolution que la pression partielle d'oxygène restant dans le milieu réactionnel. L'extinction de la chimiluminescence est obtenue pour une très faible pression en oxygène, voisine du torr. Cette observation est importante, car elle montre que la présence d'une quantité faible d'oxygène dans les dernières étapes de la réaction est une condition nécessaire mais non suffisante à l'apparition du "pic d'arrêt".

L'étude de l'influence du peroxyde d'azote sur l'oxydation lente du n-butane conduit par ailleurs à la même conclusion (49).

- Domaine de réaction lente avec "pic d'arrêt" séparé (Fig 10à).Mélange 45% RH.

A la naissance du "pic d'arrêt", nous déterminons encore 7 torrs d'oxygène. Cette pression diminue rapidement au cours du développement auto-accéléré du phénomène pour avoisiner 0,6 torr au sommet du"pic d'arrêt", et devenir pratiquement nulle à l'extinction de la luminescence. Une rupture de pente traduit la contribution du "pic d'arrêt" à la consommation des dernières traces d'oxygène.

Ce fait nouveau est lié à la seconde condition d'apparition du phénomène, qui serait l'intervention d'un composé intermédiaire peu stable, de nature peroxydique, dont la décomposition engendre de nouveaux radicaux. Il s'ensuit alors une accélération momentanée de la vitesse jusqu'à consommation quasi-totale de l'oxygène, qui entraîne l'arrêt de la réaction.

- Domaine de réaction lente et "pic d'arrêt" superposés (Fig 10b).Mélange 35% RH.

Les résultats observés sont moins nets. La pression résiduelle d'oxygène relevée au sommet du "pic d'arrêt" est de 1 torr.

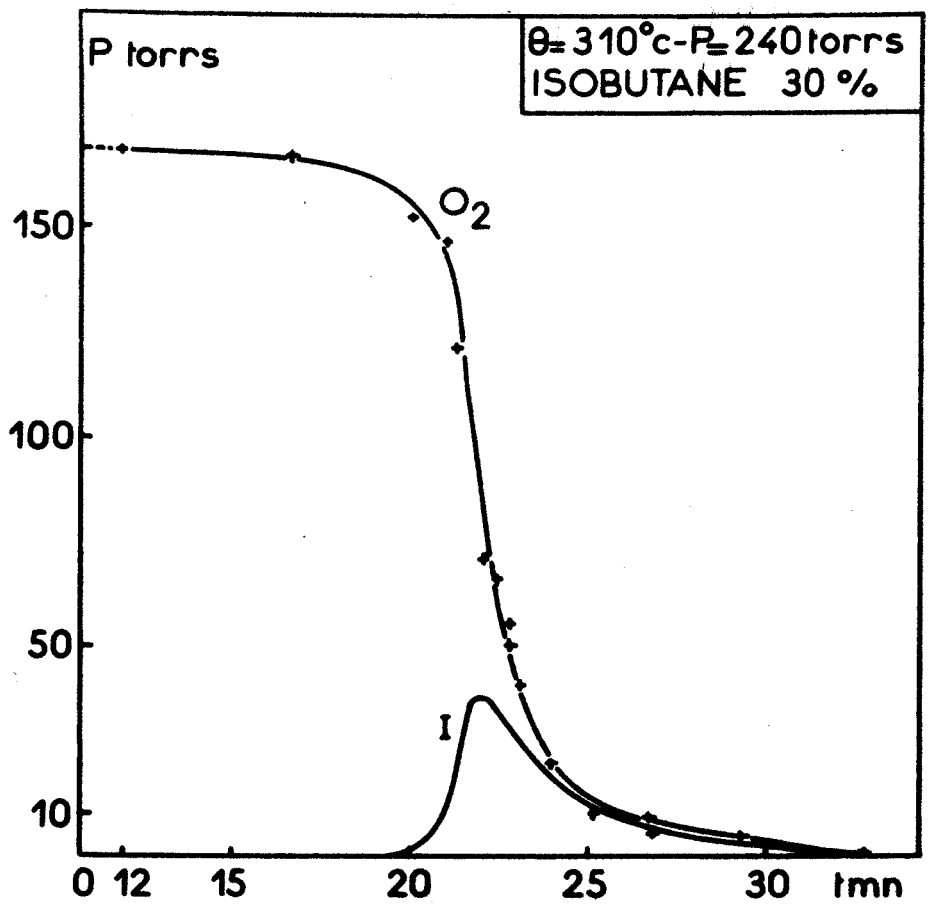
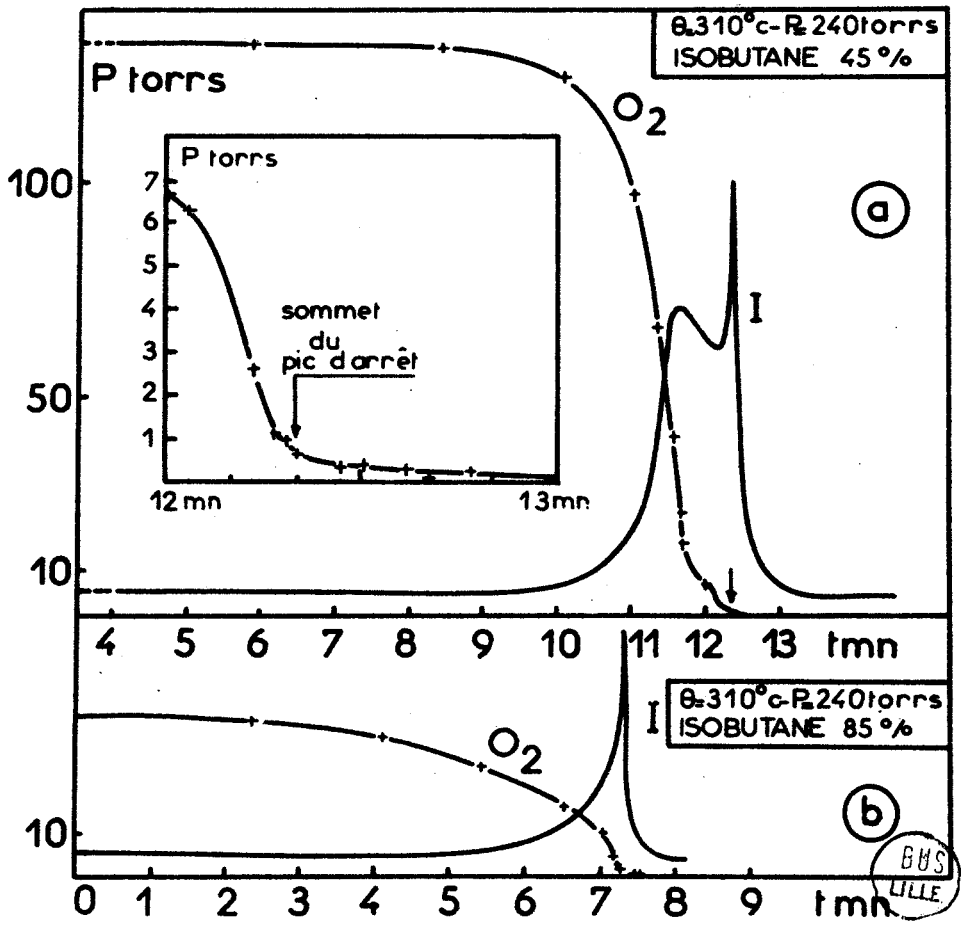


fig.9



BUS LILLE

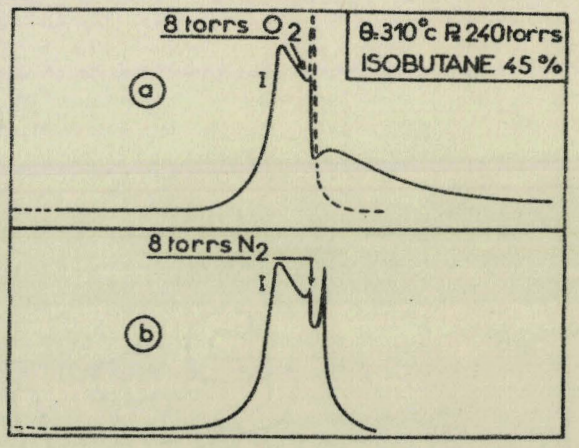
fig.10

b) Adjonction d'oxygène :

Nous venons de montrer qu'une concentration faible en oxygène est une condition nécessaire mais non suffisante à l'existence du "pic d'arrêt". Il nous semble intéressant de confirmer ce point en ajoutant une certaine quantité d'oxygène dans le milieu réactionnel dès l'apparition du phénomène.

Après évacuation des réactifs, nous introduisons dans l'ajutage de l'oxygène à une pression préalablement définie et légérement supérieure à celle présente dans le réacteur. L'introduction de l'oxygène est réalisée par simple détente. L'équilibre des pressions est instantané. Un manomètre différentiel nous fournit une valeur approchée de la quantité injectée.

L'adjonction d'oxygène à la naissance du "pic d'arrêt" provoque une diminution immédiate de la luminescence, la disparition du "pic d'arrêt" et l'apparition d'une nouvelle réaction lente.



Nous représentons en pointillé l'évolution de la réaction sans adjonction. Par contre, dans les mêmes conditions, l'adjonction d'azote, qui ne peut agir que par ses propriétés physiques, n'entraîne pas la disparition du phénomène mais seulement une légère diminution de la luminescence.

La disparition du "pic d'arrêt" par adjonction d'oxygène montre bien que le phénomène n'intervient qu'en présence d'une concentration relativement faible en oxygène, c'est-à-dire qu'il est nécessairement lié à la réactivité des radicaux alcoyle présents dans le milieu. L'oxygène ajouté transforme rapidement les radicaux alcoyle en radicaux peroxyle, dont l'évolution ultérieure engendre une nouvelle réaction lente.

La diminution brutale de la luminescence peut s'expliquer par transfert énergétique entre le formaldéhyde excité qui est responsable de la luminescence et l'oxygène. Mais si l'oxygène peut jouer apparemment et partiellement le rôle d'inhibiteur de luminescence dans les réactions d'oxydation, cette propriété ne peut en aucune façon rendre compte de l'apparition du "pic d'arrêt" dont le critère est avant tout de nature chimique.

2) Incidence du "pic d'arrêt" sur la formation des hydrocarbures :

Nous utilisons dans ce cas un réacteur en silice de 100 cc. La morphologie de la réaction est sensiblement la même que celle représentée à la fig. 3.

L'analyse des hydrocarbures est effectuée dans le domaine de réaction lente sur l'isobare-isotherme 240 torrs - 310°C et pour trois concentrations types appartenant à chacune des zones précédemment définies (fig. 11,12,13).

Les différents hydrocarbures se forment dans l'ordre suivant : iso-C_4H_8, C_3H_6, C_2H_4, CH_4 et C_2H_6. Examinons l'évolution globale de chacun d'eux en fonction du temps.

a) Evolution des oléfines .

Le comportement de l'oléfine conjugué est remarquable : l'isobutène apparaît en quantité importante par rapport à l'isobutane consommé dès les toutes premières étapes de la réaction. Nous en déterminerons ultérieurement le processus le plus probable de formation.

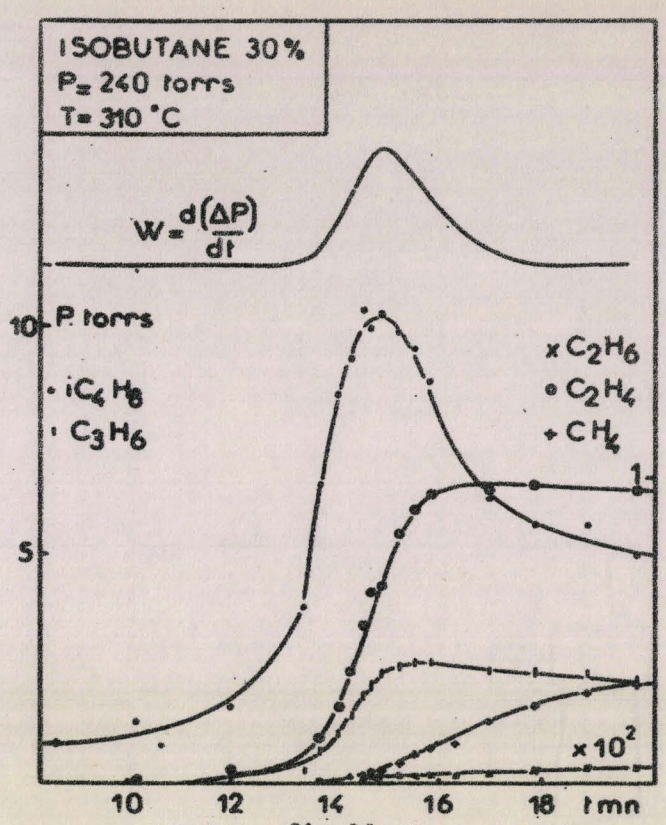


fig.11

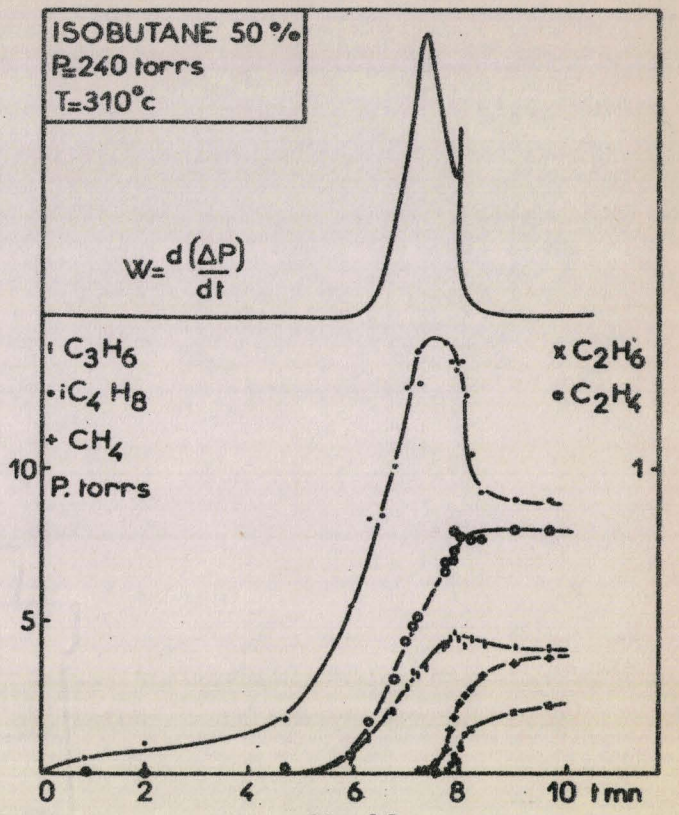


fig.12

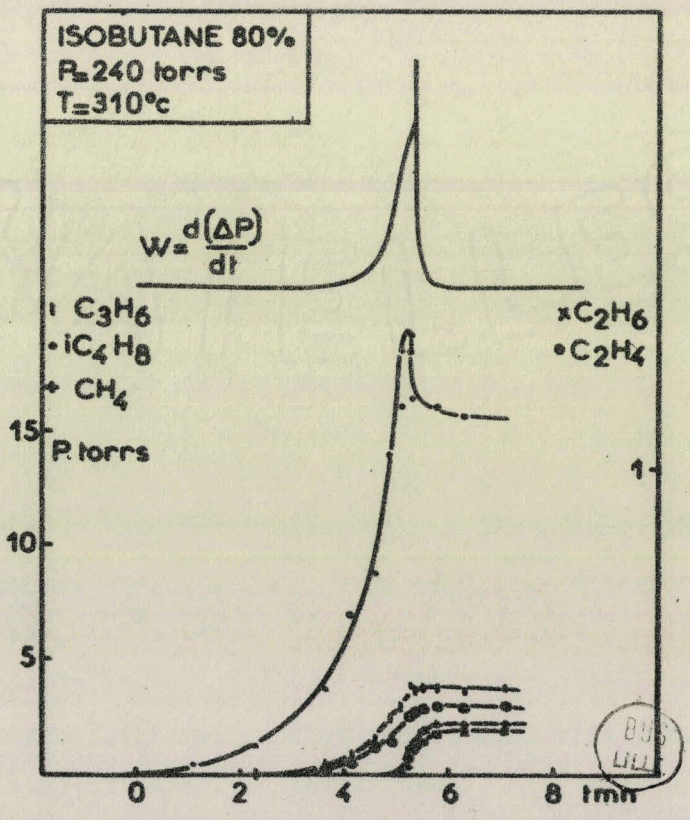


fig.13

Il est difficile, dans nos conditions analytiques, d'évaluer avec précision la consommation de l'isobutane pour un faible degré d'avancement. Cependant, ZEELENBERG (50) et KNOX (51) estiment que 80% de l'isobutane consommé est converti en isobutène dans les toutes premières étapes de la réaction. Nous pensons, avec ces auteurs, que l'isobutène est l'un des produits de la chaîne primaire. Il s'accumule donc globalement, passe par un maximum au maximum de vitesse W_M, puis tend plus ou moins rapidement vers une valeur constante en fin de réaction. La disparition de l'isobutène semble être accélérée par la présence du "pic d'arrêt". Ce fait, nouveau à basse température, a également été observé pour le propylène dans l'oxydation lente de haute température du propane (23,25). Ce comportement est certainement lié d'une part, à la consommation des dernières traces d'oxygène du milieu réactionnel, ce qui a pour conséquence le blocage des réactions de formation de l'isobutène, et d'autre part, à l'apparition momentanée de nouvelles réactions du type molécule-radical qui en accélère la disparition.

Quant aux autres oléfines, le propène et l'éthylène, ils s'accumulent tous deux selon une courbe en S. Le propène est formé en quantité plus importante que l'éthylène et semble, comme l'isobutène, augmenter avec le pourcentage en hydrocarbure. Nous avons l'évolution inverse pour l'éthylène. Le comportement de ces produits n'est nullement perturbé par le "pic d'arrêt".

b) Evolution des alcanes :

L'analyse des hydrocarbures, entreprise pour l'oxydation lente de basse température du n-butane (13), met en évidence la formation d'alcanes légers au moment du "pic d'arrêt". Aucun alcane n'est détecté dans le domaine de réaction lente seule. Nous observons pour notre part, dans le cas de l'isobutane, la formation d'alcanes légers dans tout le domaine de réaction lente avec ou sans "pic d'arrêt". Il s'agit essentiellement du méthane, et en quantité toujours plus faible, de l'éthane.

L'apparition de ces hydrocarbures saturés traduit la pauvreté du milieu en oxygène. C'est le cas, en fin de réaction, dans la zone de réaction lente seule (mélange 30% RH, fig. 11), mais c'est aussi tout particulièrement le cas au moment du "pic d'arrêt"où leur formation croît brutalement, par suite de la disparition totale de l'oxygène (fig. 12 et 13). Dans ces conditions, les radicaux méthyle, résultant des diverses dégradations de la molécule d'isobutane, réagissent soit :

- par rupture quadratique pour donner l'éthane .

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6$$

- ou bien, par abstraction d'un hydrogène sur un donneur XH.

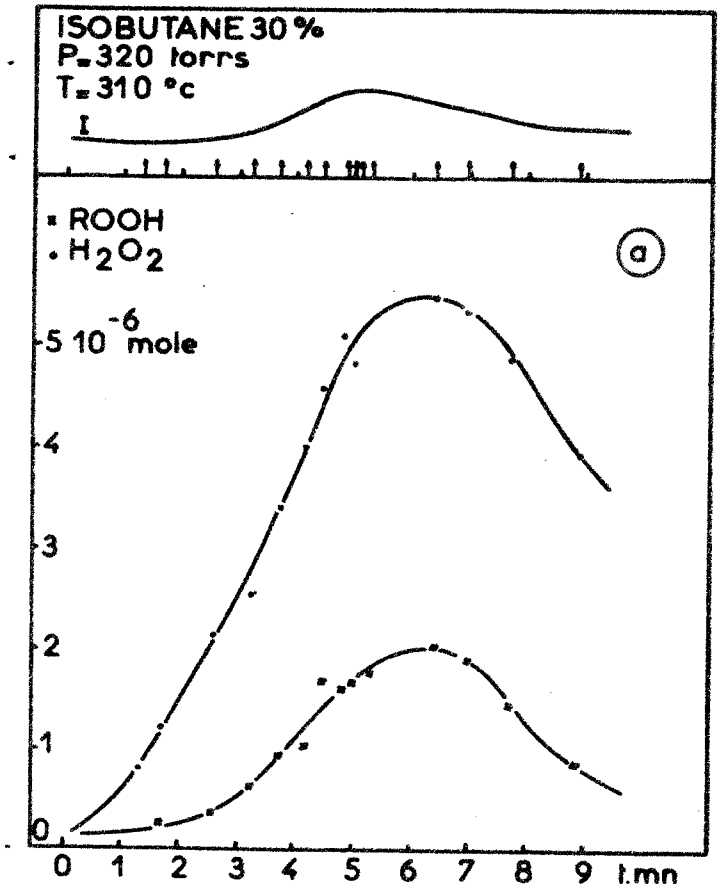
$$CH_3^{\bullet} + XH \longrightarrow CH_4 + X^{\bullet}$$

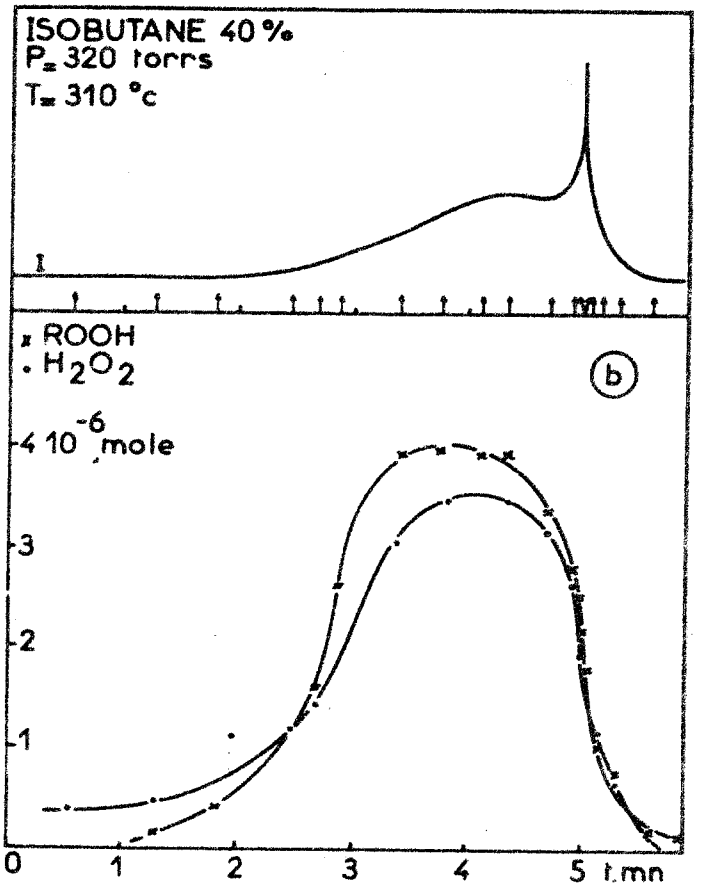
XH pouvant représenter l'isobutane avec son hydrogène tertiaire et probablement en raison de la mobilité équivalente de l'hydrogène peroxydique, le tertiobutylhydroperoxyde et le peroxyde d'hydrogène. BENSON (52) évalue en effet la liaison d'un hydrogène tertiaire à 91,7 kcal, celles des hydrogènes peroxydiques à 90 $\pm$ 2 kcal.

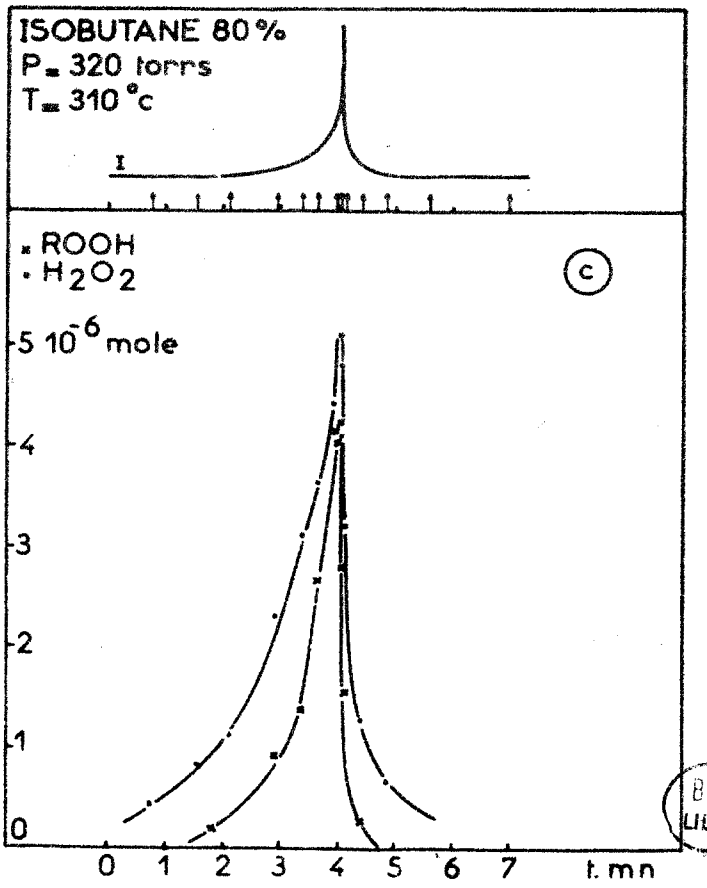
3) <u>Incidence du "pic d'arrêt" sur l'évolution des peroxydes</u>

L'analyse des peroxydes est également réalisée pour trois fractions molaires - types en hydrocarbure, appartenant à chacune des zones subdivisant le domaine de réaction lente, à savoir :

- 30% RH pour le domaine de réaction lente seule.
- 40% pour celui de la réaction lente présentant un "pic d'arrêt" séparé de son maximum de vitesse.
- et enfin, 80% pour lequel le maximum de vitesse et le "pic d'arrêt" sont superposés.







BUS LILLE

fig.14

Dans le domaine de réaction lente sans "pic d'arrêt" (fig. 14a), aucun peroxyde ne s'accumule. Le peroxyde d'hydrogène et le tertiobutylhydroperoxyde passent par un maximum légèrement décalé par rapport à I_M, puis diminuent lentement en fin de réaction.

Dans le domaine de réaction lente avec "pic d'arrêt" séparé, l'évolution des peroxydes est voisine de celle observée précédemment, Cependant, au moment du "pic d'arrêt", le peroxyde d'hydrogène et le tertiobutylhydroperoxyde, disparaissent brutalement.

Le même comportement est observé dans la zone de superposition (fig.14c).

Le "pic d'arrêt" , en consommant les dernières traces d'oxygène, fait disparaître les réactions de formation de ces peroxydes. Cependant, la chute brutale de peroxydes ne nous semble pas compatible avec la faible quantité d'oxygène mise en jeu. Aussi, nous paraît-il nécessaire de supposer également l'intervention momentanée d'autres réactions de décomposition, probablement induites par les radicaux engendrés par le "pic d'arrêt".

a) Pyrolyse induite du peroxyde d'hydrogène.

Il nous semble raisonnable de supposer deux types de réactions responsables de la pyrolyse du peroxyde d'hydrogène, induites par des radicaux $X^\bullet$:

$$H_2O_2 + X^\bullet \xrightarrow{11} XOH + HO^\bullet$$

et

$$H_2O_2 + X^\bullet \xrightarrow{12} XH + HO_2^\bullet$$

$X^\bullet$ représente à priori les différents porteurs de chaînes intervenant dans l'oxydation de basse température de l'isobutane, à savoir : $t\text{-}C_4H_9^\bullet$, $t\text{-}C_4H_9O_2^\bullet$, $t\text{-}C_4H_9O^\bullet$ et aussi $CH_3^\bullet$, $CH_3O_2^\bullet$, $CH_3O^\bullet$ et $HO^\bullet$.

En absence de données expérimentales, nous pouvons déterminer les enthalpies des réactions 11 et 12 pour chaque porteur de chaînes et, à partir de l'équation empirique de SEMENOV - POLANYI, en déduire une valeur approchée de l'énergie d'activation. En appliquant aux réactions de transfert la relation proposée par EVANS et POLANYI (53) SEMENOV (54) établit les équations empiriques suivantes :

$E = 11,5 - 0,25\ |\Delta H|$ Réaction exothermique

et $E = 11,5 + 0,75\ |\Delta H|$ Réaction endothermique.

Nous adoptons, pour la détermination des enthalpies de réaction, les diverses valeurs fournies par BENSON (55,56) dans les conditions standards (25°C, 1 atm.). Nous prenons pour H_2O_2, $HO^\bullet$ et $HO_2^\bullet$ les enthalpies standards de formation suivantes :

$$\Delta H^\bullet f\ (H_2O_2) = -\ 32,5 \text{ kcal/mole}$$
$$\Delta H^\bullet f\ (HO^\bullet) = +\ 9,4 \text{ kcal/mole}$$
$$\Delta H^\bullet f\ (HO_2^\bullet) = +\ 5,0 \text{ kcal/mole}$$

Plusieurs cas sont à envisager :

Cas des radicaux alcoyle :

X = R•	ΔH•f(R•)	ΔH•f(ROH)	ΔH•f(RH)	ΔH•(réact.)	E. d'act.
$CH_3^\bullet$	+ 34,0	-48,0	-17,9	ΔH_{11} =-40,1 ΔH_{12} =-14,4	E_{11} = 1,5 E_{12} = 8,9
$t\text{-}C_4H_9^\bullet$	+ 6,7	-74,7	-32,2	ΔH_{11}=-39,5 ΔH_{12}=+ 1,4	E_{11} = 1,6 E_{12} = 12,6

Cas des radicaux alcoxy et hydroxyle :

X = RO•	$\Delta H^{\bullet}f(RO^{\bullet})$	$\Delta H^{\bullet}f(RO_2H)$	$\Delta H^{\bullet}f(ROH)$	$\Delta H^{\bullet}$ react.	E. d'act.
$CH_3O^{\bullet}$	+ 3,5	- 31,3	- 48,0	ΔH_{11}=+7,1 ΔH_{12}=-14	E_{11}=16,8 E_{12}= 8,0
$t\text{-}C_4H_9O^{\bullet}$	- 21,6	- 57,1	- 74,7	ΔH_{11}=+6,4 ΔH_{12}=-12,6	E_{11}=16,3 E_{12}= 8,4
$HO^{\bullet}$	+ 9,4	- 32,5	-57,8	ΔH_{12}=-39,7	E_{12}= 1,6

Cas des radicaux peroxyle :

X = $RO_2^{\bullet}$	$\Delta H^{\bullet}f(RO_2^{\bullet})$	$\Delta H^{\bullet}f(RO_2\text{-}OH)$	$\Delta H^{\bullet}f(RO_2H)$	$\Delta H^{\bullet}$réact.	E d'act.
$CH_3O_2^{\bullet}$	+ 6,7	-	- 31,3	ΔH_{12}=-0,5	E_{12} ≈ 11,4
$t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$	-19,2	-	- 57,1	ΔH_{12}=-0,4	E_{12} ≈ 11,4

Toutes les valeurs numériques sont en kcal.

Les différentes énergies d'activation E_{11} et E_{12} sont dans l'ensemble peu élevées. Leur comparaison nous suggère que :

- la pyrolyse du peroxyde d'hydrogène induite par les radicaux alcoyle peut facilement s'effectuer selon la réaction 11.

$$R^{\bullet} + H_2O_2 \xrightarrow{11} ROH + HO^{\bullet}$$

- l'abstraction de l'hydrogène peroxydique (réaction 12) est plus favorisée pour les radicaux $HO^{\bullet}$, $RO^{\bullet}$ et $RO_2^{\bullet}$.

Il s'en suit que la décomposition du peroxyde d'hydrogène sera accentuée par l'attaque des différents porteurs de chaînes oxygénés au cours de la réaction, selon l'équation suivante :

$$\left\{\begin{matrix} HO^{\bullet} \\ RO^{\bullet} \\ RO_2^{\bullet} \end{matrix}\right\} + H_2O_2 \longrightarrow \left\{\begin{matrix} H_2O \\ ROH \\ RO_2H \end{matrix}\right\} + HO_2^{\bullet}$$

En fait, la contribution de ce type de réaction est certainement négligeable, étant donné qu'il conduit à une nouvelle génération de radicaux hydroperoxyle. Mais, en fin de réaction, quand la concentration d'oxygène est faible, la pyrolyse du peroxyde d'hydrogène induite par les radicaux alcoyle devient prépondérante. C'est tout particulièrement le cas au "pic d'arrêt" où la réactivité des radicaux méthyle se traduit par une brusque augmentation de méthane et d'éthane et la disparition brutale du peroxyde d'hydrogène probablement selon :

$$CH_3^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow CH_3OH + HO^{\bullet}$$

Malheureusement, nous n'avons mis en évidence aucune augmentation notable de méthanol au moment du "pic d'arrêt". Ceci est probablement dû au fait que la quantité d'alcool mise en jeu est trop faible devant celle déjà présente dans le milieu.

b) Pyrolyse induite du tertiobutylhydroperoxyde :

La pyrolyse induite du tertiobutylhydroperoxyde est bien connue expérimentalement.

VAUGHAN et ses collaborateurs (57), en étudiant la pyrolyse du ditertiobutyl peroxyde à 195°C, en présence d'une quantité equimoléculaire de tertiobutylhydroperoxyde contenant 63% de tertiobutyldeuteroperoxyde, identifient par spectrométrie de masse du méthane deutéré.

$$CH_3^{\bullet} + t\text{-}C_4H_9O_2D \longrightarrow CH_3D + t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$$

La présence de méthanol deutéré dans les produits tend à confirmer cette hypothèse. Elle n'est cependant pas exhaustive, car il y a possibilité d'un échange isotopique entre le méthanol et le deuteroperoxyde, bien que cela soit très improbable. Une nouvelle preuve de l'abstraction de l'hydrogène peroxydique est apportée par l'identification d'éthane deutéré lors de la pyrolyse du deuteroperoxyde en présence de diteramylperoxyde, source de radicaux éthyle (58). En répétant cette expérience à une échelle plus grande avec l'hydroperoxyde, ces auteurs mettent en évidence le mécanisme de disparition des radicaux peroxydiques formés : ils isolent 6% d'éthyltertiobutylperoxyde et des quantités appréciables d'éthanol et d'acétaldéhyde.

Les radicaux éthyle sont donc convertis en radicaux éthoxy en réagissant avec les radicaux peroxyle, par l'intermédiaire d'un peroxyde dialcoylé :

$$(CH_3)_3COO^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \longrightarrow (CH_3)_3COOC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\bullet} + C_2H_5O^{\bullet}$$

Ce résultat est fondamental, car il apporte la preuve expérimentale de la recombinaison des radicaux alcoyle et peroxyle en absence d'oxygène selon le mécanisme général suivant :

$$RO_2^{\bullet} + R'^{\bullet} \longrightarrow ROOR' \longrightarrow RO^{\bullet} + R'O^{\bullet}$$

C'est une confirmation importante du mécanisme envisagé par LEFEBVRE - LUCQUIN (21) à propos du "pic d'arrêt".

Compte tenu de ses résultats, VAUGHAN (57) propose un mécanisme de la pyrolyse du tertiobutylhydroperoxyde, initiée par le ditertiobutylperoxydé à 195°C :

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3\,CO^{\bullet}$$

$$(CH_3)_3\,CO^{\bullet} \longrightarrow (CH_3)_2\,CO + CH_3^{\bullet}$$

$$X^{\bullet} + (CH_3)_3COOH \longrightarrow XH + (CH_3)_3CO_2^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + (CH_3)_3CO_2^{\bullet} \longrightarrow (CH_3)_3\,COOCH_3$$

$$(CH_3)_3COOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3\,CO^{\bullet} + CH_3O^{\bullet}$$

$$X^{\bullet} = (CH_3)_3CO^{\bullet}\ ,\ CH_3^{\bullet} \text{ et } CH_3\,O^{\bullet}$$

A 310°C, nous avons également :

$$(CH_3)_3\,COOH \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

Ce schéma représente l'ensemble des réactions responsables de la disparition du tertiobutylhydroperoxyde dans un milieu dépourvu d'oxygène. Il met en valeur la pyrolyse de l'hydroperoxyde induite par les radicaux $R^{\bullet}$ et $RO^{\bullet}$, que confirment tout récemment les travaux de HIATT et ses collaborateurs (59).

Ce mécanisme nous fournit une excellente idée du comportement des peroxydes au moment du "pic d'arrêt" de l'isobutane.

La chute brutale du tertiobutylhydroperoxyde ne peut en effet s'expliquer que par l'apparition momentanée d'une nouvelle source de radicaux induisant sa décomposition, probablement la décomposition homolytique d'un peroxyde . Comme le suggère le schéma précédent, il pourrait s'agir du tertiobutylméthylperoxyde, formé par recombinaison des radicaux méthyle et tertiobutoxyle quand la concentration en oxygène est suffisamment faible.

Cette nouvelle réaction en chaînes serait à l'origine de l'élévation de température observée dans la zone où le "pic d'arrêt" est le plus intense.

D) INTERPRETATION .

La disparition progressive de l'oxygène en fin de réaction lente se manifeste par une nouvelle activité des radicaux alcoyle, mise en évidence par la formation d'alcanes dégradés.

Cette nouvelle réactivité des radicaux alcoyle n'entraîne pas nécessairement l'apparition d'un "pic d'arrêt". Une condition , autre que celle de la pauvreté du milieu en oxygène doit être supposée pour rendre compte du caractère auto-accéléré du phénomène : il s'agit de la décomposition homolytique d'un peroxyde , probablement le tertiobutylméthylperoxyde dans notre cas.

Les radicaux libérés engendrent une nouvelle réaction en chaînes jusqu'à consommation complète des dernières traces d'oxygène : c'est alors l'arrêt de la réaction.

Cette nouvelle activité radicalaire se traduit du point de vue chimique par :

- l'accélération de la consommation de l'isobutène et des dernières traces d'oxygène, la brusque disparition du peroxyde d'hydrogène et du tertiobutylhydroperoxyde.
- l'apparition brutale de méthane, d'éthane et probablement d'alcools

et du point de vue physique par :

- l'accélération momentanée de la vitesse de réaction.
- une brusque émission lumineuse et, dans la zone où le pic d'arrêt est le plus intense, par une légère élévation de température et une pulsation de pression.

SOCHET et LUCQUIN (60), en établissant l'analogie entre le "pic d'arrêt" et un phénomène de fin de réaction dans l'oxydation en phase liquide "le cut off", proposent une systématique de l'ensemble des réactions intervenant avec la disparition de l'oxygène dans le milieu réactionnel.

IV - ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDATION DES RADICAUX $t\text{-}C_4H_9^{\bullet}$

Il nous semble intéressant à présent, d'envisager le mécanisme le plus probable de formation des produits précédemment analysés, en ce basant sur des données cinétiques et thermodynamiques tirées de la littérature.

Il est bien connu que l'oxydation des hydrocarbures est initiée thermiquement par attaque de O_2 sur la molécule initiale. Deux possibilités sont offertes dans le cas de l'isobutane :

$$iso\text{-}C_4H_{10} + O_2 \begin{cases} \xrightarrow{k_a} t\text{-}C_4H_9^{\bullet} + HO_2^{\bullet} & E_a \neq \Delta H_a = +44{,}7 \text{kcal/mole} \\ \xrightarrow{k_b} iso\text{-}C_4H_9^{\bullet} + HO_2^{\bullet} & E_b \neq \Delta H_b = +50{,}7 \text{kcal/mole} \end{cases}$$

ΔH_a et ΔH_b sont calculés à partir des énergies de liaison estimées par BENSON (52).

Si P_a est la probabilité d'abstraction d'un hydrogène tertiaire et P_b celle d'un hydrogène primaire, en supposant les facteurs pré-exponentiels très voisins, on a :

$$\frac{P_a}{P_b} = \frac{k_a}{9k_b} \quad \# \quad 20 \text{ à } 310°C$$

L'abstraction de l'hydrogène tertiaire s'avère donc approximativement vingt fois plus probable que celle des hydrogènes primaires en dépit de leur nombre. La formation relative des radicaux tertiobutyle et isobutyle s'exprime comme le rapport des constantes de vitesse k_a et k_b. Ce rapport est de l'ordre de 170 à 310°C, c'est-à-dire que 99% des radicaux alcoyle issus de la réaction d'initiation seront des radicaux $t\text{-}C_4H_9^{\bullet}$.

C'est donc essentiellement l'oxydation des radicaux tertiobutyle qui sera responsable de la formation des produits primaires de l'oxydation de l'isobutane, à savoir l'isobutène, le peroxyde d'hydrogène et le tertiobutylhydroperoxyde.

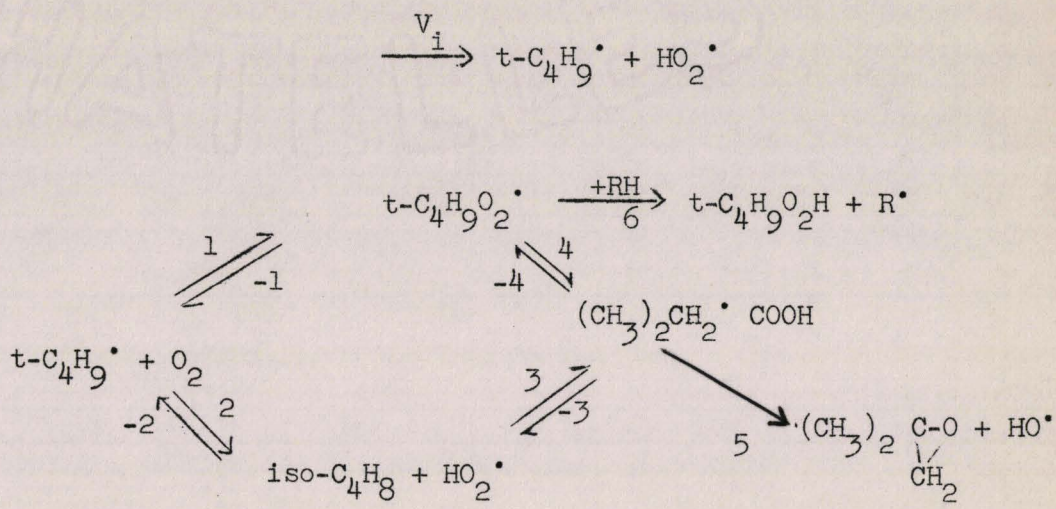
A) CINETIQUE DE FORMATION DE L'ISOBUTENE DANS LES PREMIERES ETAPES DE LA REACTION.

1) Formation en phase homogène :

D'après le schéma général proposé par FISH (61), il existe en phase homogène deux processus compétitifs. L'isobutène peut-être formé :

- par abstraction moléculaire d'un hydrogène du radical alcoyle par l'oxygène (étape 2).
- par réarrangement interne du radical peroxyle correspondant, selon l'isomérisation de SEMENOV, généralisée par FISH (étapes 1, 4 et-3).

Ces deux modes de formation sont illustrés par le schéma suivant :



Essayons de déterminer, par des considérations cinétiques et thermodynamiques, le processus le plus probable de formation de l'isobutène.

a) Etude des réactions inverses 2 et -2 en fonction de la température :

$$t\text{-}C_4H_9^{\bullet} + O_2 \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} iso\text{-}C_4H_8 + HO_2^{\bullet}$$

Il convient de signaler que si l'étape 2 est élémentaire, la réaction inverse -2 est complexe car elle groupe vraisemblablement les étapes 3,4 et -1. Cependant, cela n'est pas gênant du point de vue thermodynamique, car l'on ne considère que l'état initial et final.

On pose K_2 la constante d'équilibre :

$$K_2 = \frac{(i\text{-}C_4H_8)_e \ (HO_2^{\bullet})_e}{(t\text{-}C_4H_9^{\bullet})_e \ (O_2)_e} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

où $k_2 = 10^{-12,2} \ e^{-\frac{8000}{RT}}$ cm^3 molécule^{-1} sec^{-1} (61).

A partir des variations d'enthalpie et d'entropie estimées par FISH (61) pour cet équilibre, nous pouvons évaluer K_2 en fonction de la température :

T°K	300	400	500	583	600	700
$\log_{10} K_2$	4,44	3,43	2,82	2,46	2,40	2,13

Ce tableau montre que dans tout le domaine de température envisagé la constante de vitesse k_2 est au moins cent fois plus grande que k_{-2}, ce qui nous conduit à penser, en tenant compte des concentrations initiales en oxygène, que la réaction 2 restera prépondérante.

b) Etude de l'équilibre 1 en fonction de la température et de la pression d'oxygène :

$$t\text{-}C_4H_9^{\bullet} + O_2 \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$$

La constante d'équilibre K_1 s'écrit :

$$K_1 = \frac{(t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet})_e}{(t\text{-}C_4H_9^{\bullet})_e\,(O_2)_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

avec $k_1 = 10^{-11,5}$ cm^3 molécule^{-1} sec^{-1} (59).

A partir des valeurs de K_1 en atm.$^{-1}$ (52) en fonction de la température, nous déterminons le rapport $(RO_2^{\bullet})_e / (R^{\bullet})_e$ obtenu à l'équilibre pour différentes pressions d'oxygène.

	T° K	300	400	500	583	600	700
	$\log_{10} K_1$	13,0	7,75	4,6	2,75	2,45	0,97
	k_{-1} sec^{-1}	$10^{-5,11}$	$10^{0,01}$	$10^{3,06}$	$10^{4,85}$	$10^{5,14}$	$10^{6,52}$
P_{O_2}=o,1atm.	$\frac{(RO_2^{\bullet})_e}{(R^{\bullet})_e}$	10^{12}	$10^{6,75}$	$10^{3,6}$	56	28	0,93
P_{O_2}=0,01atm	"	10^{11}	$10^{5,75}$	$10^{2,6}$	5,6	2,8	0,093

En dessous de 500°K, la formation des radicaux peroxyle prédomine devant leur décomposition. A des températures supérieures, cette décomposition selon la réaction -1 devient très sensible.

c) Probabilité maximale d'obtention de l'oléfine à partir des radicaux peroxyle :

La probabilité maximale qu'ont les radicaux peroxyle de s'isomériser pour donner l'oléfine conjugué selon les étapes 4 et -3 est égale à :

$$k_4 \Big/ k_{-1} + k_4 + k_6(RH)$$

A 310°C, nous avons :

$$k_{-1} = k_1 / K_1 = 10^{4,85} \text{ sec}^{-1} \text{ et } k_4 = 10^{11} e^{\frac{-20500}{RT}} \text{ sec}^{-1}.$$

(RH) = P/RT avec P = 120 torrs (mélange 1-1) et T = 583°K.

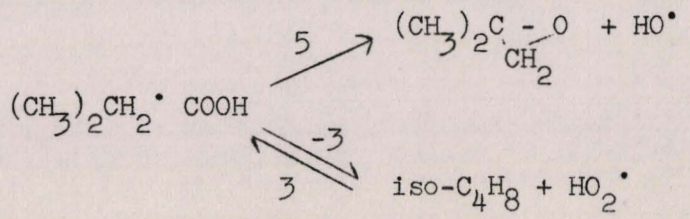
on a (RH) $\# 2.10^{18}$ molécules/cm^3

Il vient en définitive :

$$\frac{k_4}{k_{-1} + k_4 + k_6(RH)} \leq \frac{k_4}{k_{-1}} \# 0,03$$

Nous constatons que l'isomérisation préconisée par FISH est suffisamment improbable pour ne pas rendre compte de la formation importante de l'isobutène. BENSON (62), dans un récent mémoire, montre l'improbabilité de cette isomérisation dans le cas du méthyl 2 butane (abstraction d'un H en α).

d) Compétition entre la formation de l'oléfine et de l'époxyde à partir de la forme isomérisée :



La probabilité de formation de l'oléfine à partir de la forme isomérisée est :

$$k_{-3} \Big/ k_{-3} + k_5$$

Le facteur pré-exponentiel A_{-3} est supposé égal à 10^{13} sec^{-1}. L'énergie d'activation E_{-3} est fournie par KNOX (63), elle vaut 20 kcal.

En déterminant l'énergie d'activation E_5 à partir de l'enthalpie ΔH_5 par application de la relation empirique de SEMENOV(54) et connaissant la valeur du facteur pré-exponentiel, nous obtenons finalement :

$$k_{-3} \Big/ k_{-3} + k_5 \leq k_{-3} \Big/ k_5 \# 10^{-2,65} \text{ à } 310°C$$

avec $k_3 = 10^{13}\, e^{\frac{20000}{RT}}$ sec^{-1}. et $k_5 = 10^{11}\, e^{-\frac{8250}{RT}}$ $\Delta H_5 = -13 kcal/mole$

En conséquence, à partir de la forme isomérisée même, l'obtention de l'isobutène est peu probable, alors que celle de l'époxyde s'avère prépondérante. Ceci confirme notre conclusion précédente, à savoir que l'isobutène serait essentiellement formé en phase gazeuse par la réaction suivante :

$$t\text{-}C_4H_9^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{2} iso\text{-}C_4H_8 + HO_2^{\bullet}$$

c) Expression de la vitesse de formation :

La vitesse de formation de l'isobutène s'exprime très simplement dans les toutes premières étapes de la réaction par la relation suivante :

$$\left[\frac{d(\text{iso-}C_4H_8)}{dt}\right]_0 = \frac{k_2 V_i}{k_1 + k_2}$$

2) Formation hétérogène. Diffusion des radicaux peroxyle à la paroi :

Si l'isomérisation des radicaux $t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$ pour former l'isobutène nous semble peu probable en phase gazeuse, elle peut être facilitée en s'effectuant aux parois du réacteur. L'énergie d'activation d'une réaction hétérogène est en effet généralement deux fois plus faible que celle qu'il faut vaincre en phase homogène. Il s'agit de savoir si la diffusion des radicaux peroxyle à la paroi contrôle ou non la cinétique de la réaction.

D'après la relation d'Einstein, le temps mis par une particule pour se déplacer sur x cm dans un milieu avec un coefficient de diffusion D est $t_x = x^2/2D$. Il est donc possible en calculant le coefficient de diffusion à partir de la théorie cinétique des gaz, de déterminer approximativement la distance x parcourue par la particule au terme de sa durée de vie. La comparaison de cette distance avec le rayon r du réacteur nous permet d'évaluer l'importance relative de la décomposition hétérogène de $RO_2^{\bullet}$.

a) Détermination du coefficient de diffusion :

Pour un mélange de deux gaz 1 et 2, le coefficient de diffusion D s'exprime selon la formule suivante :

$$D = \frac{\bar{C}_1 \lambda_1 N_2 + \bar{C}_2 \lambda_2 N_1}{3\,(N_1 + N_2)}$$

N_1 et N_2 représentent le nombre de molécules de gaz 1 et 2, $\overline{C}_1$ et $\overline{C}_2$ leur vitesse moyenne relative, λ_1 et λ_2 leur libre parcours moyen. Cette relation devient plus simplement :

$$D = \frac{\overline{C}\lambda}{3}$$

si l'on pose : $\overline{C} = (\overline{C_1}^2 + \overline{C_2}^2)^{1/2} = \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2}$ avec $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$

M étant la masse réduite des gaz 1 et 2 de masse respectives M_1 et M_2

$$\lambda = \frac{4}{\pi(\sigma_1 + \sigma_2)^2 (N_1 + N_2)}$$

où σ_1 et σ_2 représentent les diamètres de collision.

Le composé 1 est assimilé aux radicaux t-$C_4H_9O_2^{\bullet}$. Nous faisons correspondre au gaz 2 le mélange initial d'hydrocarbure et d'oxygène sans distinction. De plus, pour des raisons de simplification, nous ne tenons pas compte de toutes les autres particules dans le milieu réactionnel. Nous avons d'autre part :

$$N_2 = N_{O_2} + N_{RH} = 4.10^{18} \text{ molécules/cm}^3$$

et $\sigma_1 = 4.10^{-8}$ cm et $\sigma_2 = (\sigma_{O_2} + \sigma_{RH})/2 \approx 4.10^{-8}$ cm.

Le coefficient de diffusion D évolue donc de la manière suivante en fonction de la température :

T°K	300	400	500	583	600	700
$D_{cm^2/sec}$	1,2	1,4	1,5	1,7	1,7	1,85

Ces valeurs, évidemment très approchées en raison de nos hypothèses simplificatrices, sont vraisemblablement en excès.

b) Durée de vie moyenne de $t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$:

En phase homogène, les radicaux tertiobutoxyle présentent une durée de vie moyenne $\Delta\tau$ de :

$$\Delta\tau_{RO_2^{\bullet}} = \frac{1}{k_{-1} + k_4 + k_6(RH)}$$

en négligeant leur rupture quadratique.

c) Distance maximale parcourue en phase homogène:

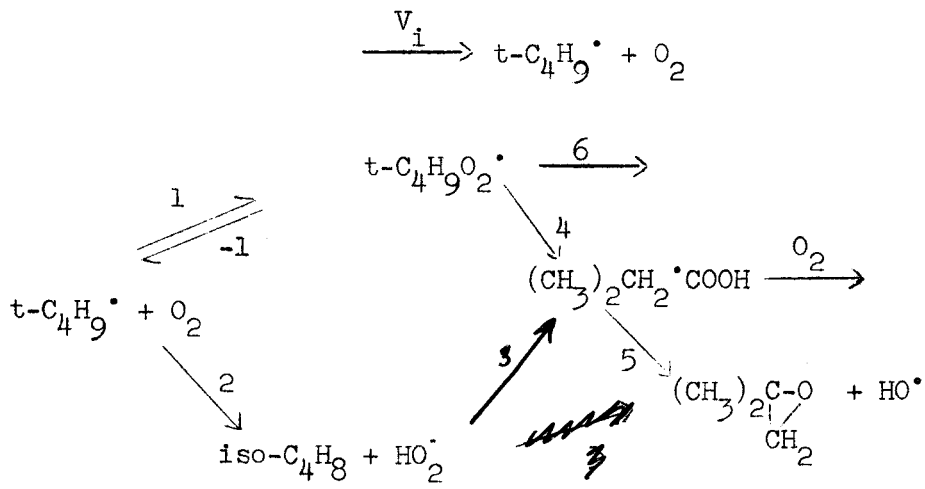
La distance maximale parcourue par $t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$ au terme de sa durée de vie $\Delta\tau$ est donc : $x_M = (2\Delta\tau/D)^{1/2}$, et pour différentes températures :

T°K	300	400	500	583	600	700
$\Delta\tau_{sec}$	20	7,3	9.10^{-4}	$1,4.10^{-5}$	7.10^{-6}	3.10^{-7}
x_M cm	6,9	4,5	$5,2.10^{-3}$	$6,9.10^{-3}$	$4,9.10^{-3}$	10^{-3}

Le rayon r du réacteur cylindrique ($L > 2r$) étant de 2,5 cm, nous constatons que la décomposition hétérogène de $t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$ pourrait facilement s'effectuer à basse température ($T < 150°C$), deviendrait compétitive avec celle en phase homogène entre 150 et 200°C, puis négligeable aux températures supérieures. Nous pourrions alors négliger la formation hétérogène de l'isobutène dans notre zone de température et de pression.

Une étude systématique de l'influence des parois sur la formation de l'isobutène est en cours au Laboratoire (64).

De l'ensemble des considérations précédentes, il résulte le schéma simplifié suivant :



B) CINETIQUE DE FORMATION DES PEROXYDES -

1) Cas du peroxyde d'hydrogène :

Il est bien connu que le peroxyde d'hydrogène est formé par abstraction d'un hydrogène mobile par les radicaux hydroperoxyle. Les radicaux $HO_2^{\bullet}$ sont issus, dans les premières étapes de la réaction, de l'initiation :

$$\text{iso-}C_4H_{10} + O_2 \xrightarrow{V_i} \text{t-}C_4H_9^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$$

Cette réaction devient rapidement négligeable devant la réaction 2 :

$$\text{t-}C_4H_9^{\bullet} + O_2 \longrightarrow \text{iso-}C_4H_8 + HO_2^{\bullet} \qquad (2)$$

Nous avons donc, pour les réactions de formation du peroxyde d'hydrogène :

$$\left\{\begin{matrix}\text{iso-}C_4H_{10} \\ \text{t-}C_4H_9O_2H\end{matrix}\right\} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow \left\{\begin{matrix}\text{t-}C_4H_9^{\bullet} \\ \text{t-}C_4H_9O_2^{\bullet}\end{matrix}\right\} + H_2O_2 \qquad \begin{matrix}(7)\\(8)\end{matrix}$$

si l'on considère l'isobutane et le tertiobutylhydroperoxyde comme les principaux donneurs d'hydrogène.

Une autre réaction de formation de H_2O_2 est postulée par KNOX (61) dans l'oxydation des hydrocarbures : il s'agit de la recombinaison de deux radicaux $HO_2^{\bullet}$ aux parois selon :

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (9)$$

Nous ne pensons pas que cette réaction puisse être compétitive avec les réactions 7 et 8, étant donné les concentrations élevées de l'isobutane et du tertiobutylhydroperoxyde dans le milieu réactionnel.

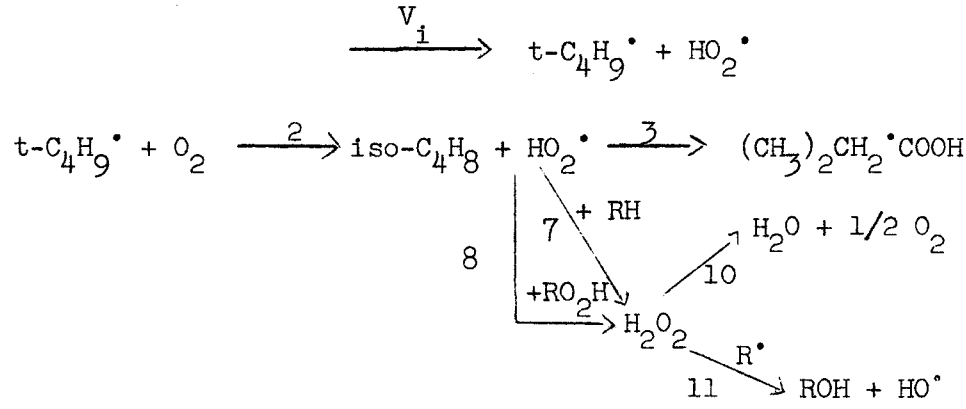
A 310°C, la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène n'intervient pas encore, le peroxyde d'hydrogène disparaît donc essentiellement par décomposition hétérogène selon :

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2\ O_2 \qquad (10)$$

et aussi, tout particulièrement au "pic d'arrêt", par des réactions de pyrolyse induite par les radicaux alcoyle.

$$R^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow ROH + HO^{\bullet} \qquad (11)$$

L'évolution globale du peroxyde d'hydrogène au cours de la réaction peut être représenté par le schéma suivant :



La vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène est égal au produit de la vitesse de formation du premier intermédiaire, à savoir $HO_2^{\bullet}$, par la probabilité que présente ce radical d'évoluer favorablement, soit :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = k_2(t\text{-}C_4H_9^{\bullet})\ (O_2)\ \cdot\ \frac{k_7(\text{iso-}C_4H_{10}) + k_8(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{k_7(\text{iso-}C_4H_{10}) + k_8(t\text{-}C_4H_9O_2H) + k_3(\text{iso-}C_4H_8)}$$

si l'on néglige la vitesse d'initiation V_i :

En tenant compte des vitesses de disparition de H_2O_2, la vitesse globale s'écrit :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = k_2(t\text{-}C_4H_9^{\bullet})(O_2).\ \frac{k_7(\text{iso-}C_4H_{10}) + k_8(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{k_7(\text{iso-}C_4H_{10}) + k_8(t\text{-}C_4H_9O_2H) + k_3(\text{iso-}C_4H_8)}$$

$$-k_{10}(H_2O_2) - k_{11}(R^{\bullet})\ (H_2O_2)$$

C'est l'équation générale exprimant l'évolution globale du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps pour l'oxydation lente de l'isobutane à basse température. L'importance de chaque terme est fonction du degré d'avancement de la réaction.

Deux cas nous semblent intéressants à considérer :

1° - Tant que le milieu réactionnel est riche en oxygène, le terme en k_{11} est négligeable.

Dans les toutes premières étapes de la réaction , les radicaux tertiobutyle proviennent essentiellement de la réaction d'initiation. Il est donc aisé d'en déterminer la concentration. L'équation générale devient :

$$\left[\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right]_i = \frac{k_2V_i}{k_1+k_2} \cdot \frac{k_7(\text{iso-}C_4H_{10}) + k_8(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{k_7(\text{iso-}C_4H_{10}) + k_8(t\text{-}C_4H_9O_2H) + k_3(\text{iso-}C_4H_8)}$$

en négligeant sa décomposition hétérogène.

Si nous remarquons que $\frac{k_2V_i}{k_1+k_2} = \left[\frac{d(\text{iso-}C_4H_8)}{dt}\right]_o$, nous voyons qu'il existe une loi pratiquement linéaire entre les vitesses de formation du peroxyde d'hydrogène et de l'isobutène. A l'instant initial, nous avons en toute rigueur :

$$\left[\frac{d(\text{iso-}C_4H_8)}{dt}\right]_o = \left[\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right]_o = \frac{k_2V_i}{k_1+k_2}$$

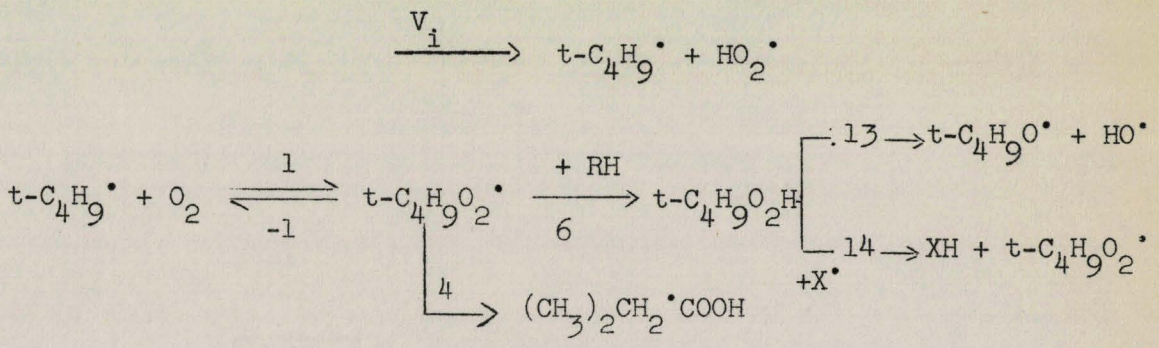
Une vérification expérimentale est envisagée .

2°. En fin de réaction, quand l'oxygène est consommé, la formation du peroxyde d'hydrogène devient négligeable devant sa décomposition hétérogène. Au moment du "pic d'arrêt", une nouvelle réaction de décomposition apparaît : il s'agit de la pyrolyse induite par les radicaux alcoyle, qui en accélère la disparition. L'évolution du peroxyde d'hydrogène s'exprime donc par la relation suivante :

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = k_{10}(H_2O_2) + k_{11}(R^\bullet)\,(H_2O_2)$$

2° - Cas du tertiobutylhydroperoxyde :

L'ensemble des réactions responsables de l'évolution globale de ce composé est représenté par le schéma suivant :



En utilisant la même méthode que précédemment, nous obtenons l'expression générale suivante :

$$\frac{d(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{dt} = k_1(t\text{-}C_4H_9^{\bullet})(O_2).\frac{k_6(iso\text{-}C_4H_{10})}{k_6(iso\text{-}C_4H_{10})+k_{-1}+k_4}$$

$$- k_{13}(t\text{-}C_4H_9O_2H) - k_{14}(X^{\bullet})(t\text{-}C_4H_9O_2H)$$

Deux cas sont également intéressants à envisager :

1° - Dans les toutes premières étapes de la réaction, la concentration des radicaux tertiobutyle s'exprime simplement. Si l'on néglige la vitesse de décomposition devant celle de formation, nous avons :

$$\left[\frac{d(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{dt}\right]_0 = \frac{k_1V_i}{k_1+k_2} \cdot \frac{k_6(iso\text{-}C_4H_{10})}{k_6(iso\text{-}C_4H_{10}) + k_4+k_{-1}}$$

2° - En fin de réaction, la vitesse de formation de l'hydroperoxyde devient à présent négligeable devant la vitesse de décomposition. Au moment du "pic d'arrêt", une nouvelle réaction de décomposition intervient : il s'agit de la pyrolyse induite par les radicaux engendrés au "pic d'arrêt". Le tertiobutylhydroperoxyde disparaît alors brutalement. L'expression de sa vitesse devient :

$$-\frac{d(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{dt} = k_{13}(t\text{-}C_4H_9O_2H) + k_{14}(X^{\bullet})(t\text{-}C_4H_9O_2H)$$

C) DISTRIBUTION DES PRODUITS DE LA CHAINE PRIMAIRE -

Nous avons vu que les principaux produits de la chaîne primaire étaient : l'isobutène, le peroxyde d'hydrogène et le tertiobutylhydroperoxyde. Mais seuls l'isobutène et l'hydroperoxyde peuvent être à l'origine d'une ramification à basse température.

Aussi, nous semble-t-il intéressant de déterminer le rapport $(t\text{-}C_4H_9O_2H)/(iso\text{-}C_4H_8)$ dans les premières étapes de la réaction en fonction de la température.

Il vient :

$$\left(\frac{(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{(iso\text{-}C_4H_8)}\right)_c = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{k_6(RH)}{k_6(RH) + k_4 + k_{-1}}$$

avec $k_4 = 10^{11}\, e^{-\frac{20500}{RT}}\ sec.^{-1}$ et $k_6 = 10^{-14} e^{\frac{-7700}{RT}}\ cm^3 molécule^{-1} sec^{-1}$

Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

T°K	300	400	500	583	600	700
k_4/k_6 (RH)	$10^{-5,7}$	$10^{-0,24}$	$10^{+1,7}$	10^{2}	$10^{2,1}$	$10^{2,7}$
$k_{-1}/k_6(RH)$	$10^{-3,8}$	10^{-1}	$10^{2,1}$	$10^{3,45}$	$10^{3,65}$	$10^{4,6}$
k_1/k_2	$10^{5,8}$	$10^{5,05}$	$10^{4,2}$	$10^{3,7}$	$10^{3,6}$	$10^{3,2}$
$\left(\frac{(t\text{-}C_4H_9O_2H)}{(iso\text{-}C_4H_8)}\right)_c$	$10^{5,8}$	$10^{5,1}$	$10^{2,1}$	1,8	0,87	0,04

Le rapport $(t\text{-}C_4H_9O_2H)/(iso\text{-}C_4H_8)$ exprime la compétition entre la formation du tertiobutylhydroperoxyde et de l'isobutène dans les premières étapes de la réaction. Il ne tient pas compte de la disparition de chacun des composés. Ainsi, les valeurs déterminées pour $T > 250°C$ sont-elles vraisemblablement en excès si l'on considère la durée de vie moyenne de l'hydroperoxyde.

La décomposition homogène de l'hydroperoxyde avec coupure de la liaison -O-O- s'effectue avec une constante de vitesse $k_{13}(sec^{-1}) = 10^{15,8} \exp.(-\frac{48000}{RT})$ (66), ce qui donne une durée de vie $\Delta\tau$ égale à $1/k_{13}$ soit 0,2 sec à 310°C.

Cette durée de vie est trop faible pour que ce composé soit l'agent dégénérant la ramification à cette température selon KNOX (67).

A partir du tableau précédent, plusieurs remarques s'imposent :

- la décomposition du radical t-$C_4H_9O_2^{\bullet}$ selon la réaction-1 l'emporte de plus en plus devant l'abstraction inter- et intramoléculaire quand on élève la température.

- la diminution du rapport k_1/k_2 avec la température montre que l'abstraction intermoléculaire d'un hydrogène par l'oxygène devient prépondérante devant la formation des radicaux peroxyle.

A basse température, la formation d'isobutène serait négligeable. Elle deviendrait rapidement importante pour $T > 300°C$.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons entrepris l'étude de l'oxydation lente de basse température de l'isobutane à 310°C.

Nous nous sommes attachés tout d'abord à mettre en évidence les différents aspects physiques de la réaction lente en réalisant l'enregistrement simultané de la variation de pression ΔP ou de sa dérivée en fonction du temps $W = d(\Delta P)/dt$, de l'émission lumineuse I et de la variation de température ΔT.

La comparaison des divers enregistrements montre que l'évolution thermique, comme celle de la dérivée de la variation de pression, nous permet de suivre la vitesse globale de la réaction.

L'étude thermométrique du "pic d'arrêt" confirme un certain caractère explosif du phénomène, décelé dans la zone de superposition. En effet, conjointement à la brusque émission lumineuse et à l'accélération momentanée de la vitesse, il se manifeste par une pulsation de pression consécutive à une élévation soudaine de la température. L'arrêt de la réaction se traduit par une chute rapide de W et ΔT.

Nous montrons d'autre part, qu'il n'existe aucune continuité entre le"pic d'arrêt" et les flammes froides dans la zone de superposition, malgré l'identité de leurs aspects macroscopiques.

Comme cela a déjà été observé par ailleurs dans le domaine de haute (25) puis de basse température (13), le "pic d'arrêt" résulte de la nouvelle réactivité des radicaux alcoyle acquise en fin de réaction, quand l'oxygène est en concentration suffisamment faible. Nous montrons cependant, que la présence d'une concentration faible d'oxygène dans le milieu réactionnel est une condition nécessaire mais non suffisante à l'apparition du "pic d'arrêt". Une autre condition que celle de la pauvreté du milieu en oxygène doit être supposée pour rendre compte du caractère auto-accéléré du phénomène : il s'agit de la décomposition homolytique d'un peroxyde, probablement le tertiobutylméthylperoxyde dans notre cas.

Les radicaux libérés engendrent une nouvelle réaction en chaînes qui se propage jusqu'à consommation complète des dernières traces d'oxygène: c'est alors l'arrêt de la réaction.

Cette nouvelle activité radicalaire de fin de réaction a pour conséquence :

- l'accélération de la consommation de l'isobutène et des dernières traces d'oxygène.
- la brusque disparition du peroxyde d'hydrogène et du tertiobutylhydroperoxyde par des réactions de pyrolyse induite.
- et enfin, l'apparition brutale de méthane, d'éthane et probablement d'alcools.

Nous constatons d'autre part, que l'isobutène, le tertiobutylhydroperoxyde et le peroxyde d'hydrogène sont les produits primaires de l'oxydation lente de basse température de l'isobutane à 310°C. A partir de données cinétiques et thermodynamiques, tirées de la littérature, nous en déterminons le processus le plus probable de formation.

Cette étude nous suggère que :

- la formation de l'isobutène en phase homogène, dans les toutes premières étapes de la réaction, s'effectue essentiellement par abstraction intermoléculaire d'un hydrogène par l'oxygène sur le radical tertiobutyle selon :

$$t\text{-}C_4H_9^{\bullet} + O_2 \longrightarrow iso\text{-}C_4H_8 + HO_2^{\bullet}$$

l'isomérisation du radical peroxyle s'avèrant difficilement réalisable pour l'isobutane.
- la diffusion des radicaux peroxyle $t\text{-}C_4H_9O_2^{\bullet}$ aux parois serait négligeable dans notre zone de température et de pression et par suite il en serait de même de la formation hétérogène de l'isobutène par isomérisation des radicaux peroxyle.

Une étude systématique de l'influence des parois sur la formation de l'isobutène est en cours au Laboratoire pour élucider ce point.
- l'expression de la vitesse initiale de l'isobutène serait identique à celle du peroxyde d'hydrogène.

L'étude théorique de l'évolution du rapport ($t\text{-}C_4H_9O_2H$) / ($iso\text{-}C_4H_8$) dans les toutes premières étapes de la réaction en fonction de la température nous conduit à supposer que l'isobutène pourrait être l'agent dégénérant la ramification à partir de 300°C, la décomposition rapide de l'hydroperoxyde initiant une ramification secondaire.

Nous envisageons ultérieurement de confronter ces prévisions à l'expérience. La détermination du rôle de l'isobutène dans l'oxydation lente de basse et de haute température sera envisagée plus particulièrement en étudiant, d'une part l'oxydation de l'isobutène pur et d'autre part en l'ajoutant à des mélanges isobutane - oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

1 - L. OUELLET, E. LEGER et C. OUELLET — J. Chem.Phys.1950,18,383

2 - M. LUCQUIN — J. Chim.Phys. 1958,55,827

3 - L.R. SOCHET et M. LUCQUIN — J. Chim.Phys. 1968,65,977

4 - W.A. AFFENS, J.E. JOHNSON, M.W. CARHART — U.S.Naval Research Laboratory Report.1960,p.5437

5 - D.M. SUTLER et J.E. BROCK — Proc.Ind.Acad.Sciences 1953,63,266

6 - M. VANPEE — Bull.Soc.Chim.Belge.1953, 62,285

7 - M. VANPEE — Bull.Soc.Chim.Belge.1953, 62,468

8 - R. BEN-AIM et M. LUCQUIN — Rev.Inst.Franç.Pétrole.1958, 4, 438

9 - A.P. ZEELENBERG, H.N.DEBROJN — Comb.and Flame 1965,9,281

10 - B.H. BONNER, C.F.M. TIPPER — Comb.and Flame 1965,9,327

11 - A.M.DIAMY, R. BEN-AIM, P. LAFFITTE — Bull.Soc.Chim.1967,p.1281

12 - R. HUGHES, R.F. SIMMONS — Comb.and Flame 1968,12,499

13 - J.C.DECHAUX,F.LANGRAND,G.HERMANT et M. LUCQUIN — Bull.Soc.Chim.1968,p:4031

14 - M. LUCQUIN — Thèse Paris 1956 - Rev.Inst. Franç. du Pétrole.1957,XII, 1079;1957,XII,1168

15 - R. BEN-AIM et M. LUCQUIN — J. Chim.Phys.1959,56,649

16 - J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN — J. Chim.Phys.1962,59,797

17 - L.M. POSTNIKOV,V.F.SHUVALOV, V.Ya.SHLYAPINTOKH — Izv.Akad.Nauk.SSSR,1963,27, 735

18 - L.M. POSTNIKOV,V.Ya.SHLYAPINTOKH et M.N. SHUMILINA — Kinetika i Kataliz 1965,6, 185

19 - L.M.POSTNIKOV,V.Ya.SHLYAPINTOKH et M.N. SHUMILINA — Izv.Akad.Nauk.SSSR,1965,11, 1936

20 - V. VIOSSAT,J.CHAMBOUX et M. LUCQUIN — Bull.Soc.Chim.1966,p.3585

21 - M. LEFEBVRE et M. LUCQUIN — J. Chim.Phys.1965,94,775

22 - L.R.SOCHET, M. LUCQUIN — J. Chim.Phys.1966,11-12, 1555

23 - L.R. SOCHET — Thèse Lille 1967. Centre Documentation CNRS Ao1398

24 - J.P. SAWERYSYN — D.E.A. Lille 1966

25 - L.R.SOCHET,J.P.SAWERYSYN, M.LUCQUIN — Advan.Chem.Ser.1968,76,111

26 - L.R.SOCHET,J.P.SAWERYSYN, M. LUCQUIN — Bull.Soc.Chim.1968,p.3596

27 - J.C.DECHAUX et M. LUCQUIN — J. Chim.Phys.1968,65,982

28 - J.H. KNOX — Gas Chromatography. Methuen and Co.Ltd.London.1962,p.42

29 - BELL, DICKEY, J.H.RALEY, F.F.RUST and W.E. VAUGHAN — Ind.Eng.Chem.1949,41,2597

30 - C.I. TAYLOR — Can.J.Chem.1958,16,1213

31 - D.L.ALLARA,T.MILL,D.G.HENDRY and F.R. MAYO — Advan.Chem.Ser.1968,76,40

32 - V.S.VIGDERGAUZ, K.A. GOL'BERT, R.A.ZIMIN et O.L. GORSHUNOV — Neftekhimiya.1962,2,410

33 - C.F. CULLIS et E.J. NEWITT — Proc.Roy.Soc.1956,237,531

34 - M.H. ABRAHAM, A.G.DAVIES, D.R.LLEWELLYN and E.M. TRAIN — Anal.Chim.Acta.1957,17,499

35 - H.BRUSCHWEILLER, G.J.MINKOFF,K.C.SALOOJA — Nature 1953,173,909

36 - C. WALLING and G. METZGER — J. Amer.Chem.Soc.1959,81, 5365

37 - A.P.BALLOD,N.L. GALALINA,I.V.PATSEVICH, A.V. TOPCHIEV, A.M.YANYUKOVA — Neftekhimiya 1962,2,924

38 - S. HYDEN — Anal.Chem.1963,35,113

39 - S.W.BUKATA,L.L.ZABROCKI and M.F.Mc.LAUGHIN — Anal.Chem.1963,35,885

40 - C.A. Mc.DOWELL et S. SIFNIADES — Can.J.Chem. 1963,41,300

41 - C.F. CULLIS and E. FERSCHT — Comb.and Flame 1963,7,185

42 - H. EWALD,G.OHLMANN et W. SCHIRMER — Z.Phys.Chem.1967,234,104

43 - C.F. CULLIS and E. FERSCHT — Comb.and Flame.1963,7,353

44 - W.M. MAC NEVIN,R.P. URONE,M.L. OMIETANSKI, M.L. DUNTON — 5th Symp.on the Combustion Reinhold.New York.1955,p402

45 - S. SANDLER, Yo.HOCHUNG — Anal.Chem.1958,30,1252

46 - R.M. JOHNSON, I.W. SIDDIQUI — J. Polar.Soc.1965,p 72

47 - V.L. ANTONOVSKII,Z.C.FROLOVA,E.V. SKOROBOGATOVA,H.M. BOZLANOVA — Zh.Obshch.Khim.1969,268,1564

48 - J.P. SAWERYSYN,L.R.SOCHET et M. LUCQUIN — C.R.Acad.Sc.Paris Ser.C, 1969,268,1564

49 - G. HERMANT — Thèse Lille 1969.3ème cycle

50 - A.P. ZEELENBERG,A.F. BICKEL — J.Chem.Soc.1961,751,1014

51 - J. HAY,J.M.KNOX,J.Mc TURNER — 10th Symp.on the Combustion The Comb.Instit. Pittsburg. 1965, p.331

52 - S.W. BENSON — J.Amer.Chem.Soc 1965,87,972

53 - M.G.EVANS et M. POLANYI — Trans.Far.Soc.1938,3[illegible],11

54 - N.N.SEMENOV — "Some problems of chemical kinetics and reactivity". Pergamon Press London 1958, vol 1, p.27

55 - S.W. BENSON — "Thermochemical kinetics" John Wiley and Sons.Inc. New York.1968

56 - S.W. BENSON,F.R.CRUICKSHANK,D.M.GOLDEN, G.R.HAUGEN,H.E. O'NEAL,A.S.RODGERS, R.SHAW and R.WALSH — Chem.Rev.1969,3,279

57 - F.M.SEUBOLD,J.R.FREDERICK,F.F.RUST and W.E. VAUGHAN — J. Amer.Chem.Soc.1951,73,18

58 - F.F.RUST,F.M.SEUBOLD and W.E.VAUGHAN — J.Amer.Chem.Soc.1948,71,95

59 - R. HIATT,T.MILL,K.C.IRWIN and J.K. CASTLEMAN — J.Org.Chem.1968,33,1421

60 - L.R.SOCHET et M.LUCQUIN — Comb.and Flame 1969,13,319

61 - A. FISH — Advan.Chem.Ser.1968,76,69

62 - S.W. BENSON — Advan.Chem.Ser.1968,76,143

63 - J.H. KNOX — Comb.and Flame 1965,9,297

64 - M. VAN DE STEENE — Résultats non publiés

65 - R. HIATT and K.C. IRWIN — J.Org.Chem.1968,33,1436

66 - A.D. KIRK and J.H. KNOX — Trans.Far.Soc.1960,56,1296

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE