50.376
1969
91

N° d'ordre

THÈSE

PRÉSENTÉE

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lille

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR INGENIEUR

PAR

Nguyen Van Hai

INGENIEUR E.N.S.C.L.
ATTACHE DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DE HAUTE TEMPERATURE DU PROPYLENE ET DES MELANGES PROPANE–PROPYLENE. RÔLE DU PROPYLENE DANS L'OXYDATION DU PROPANE

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section SCIENCES
LILLE

SOUTENUE LE OCTOBRE 1969 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	M LUCQUIN	Président
Mme	R DRAN	Examinateurs
	C LOUCHEUX	

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

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

DOYEN :

M. DEFRETIN, Biologie et Physiologie Animales

ASSESSEURS :

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

PROFESSEURS :

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

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

MAITRES DE CONFERENCES :

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

A MA FAMILLE

A MA FEMME

A MES FILLES HELENE ET SOPHIE

En témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Combustion dirigé par Monsieur LUCQUIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici nos remerciements pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire.

Nous sommes reconnaissants à Madame le Professeur DRAN et Monsieur le Professeur LOUCHEUX de l'honneur qu'il nous font de participer à notre Jury.

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

Nous tenons également à remercier Monsieur SOCHET, camarade de promotion de l'E.N.S.C.L. chargé de recherche au C.N.R.S. de nous avoir aidé dans l'élaboration de notre mémoire.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DE HAUTE TEMPERATURE DU PROPYLENE ET DES MELANGES PROPANE - PROPYLENE. ROLE DU PROPYLENE DANS L'OXYDATION DU PROPANE.

S O M M A I R E

-:-:-:-:-:-:-:-

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

Première Partie

METHODE EXPERIMENTALE

I) APPAREILLAGE

II) METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ETUDE DE LA REACTION

1) Mesure de la variation de pression ΔP, de la vitesse de réaction W et du facteur de ramification φ

2) Mesure de l'émission lumineuse

3) Méthodes d'analyse et de piégeage

a) Technique de piégeage

b) Dosages polarographiques

c) Dosages chromatographiques

Deuxième Partie

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

CHAPITRE I

MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION DU PROPYLENE

I) ISOCHORES 33,3 et 50%

II) ISOTHERMES 291°C et 430°C

III) ISOBARE 220 TORRS

CHAPITRE II

EVOLUTION DE LA REACTION EN FONCTION DES DIVERS PARAMETRES

I) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

1) Basse température
2) Haute température
3) Zone du coefficient négatif de température

II) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

III) INFLUENCE DE LA PRESSION

IV) INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGENE ET D'HYDROCARBURE

1) Domaine de basse température
2) Domaine de haute température

CHAPITRE III

MORPHOLOGIE COMPAREE DU PROPANE ET DU PROPYLENE

I) COMPARAISON DES ISOCHORES 33,3 et 50%

II) COMPARAISON DES ISOTHERMES 291 et 430°C ET DE L'ISOBARE 220 TORRS

III) INFLUENCE DES PARAMETRES - CONCENTRATION - TEMPERATURE ET DES PRESSIONS PARTIELLES D'HYDROCARBURE ET D'OXYGENE

1) Influence de la concentration
2) Influence de la température
3) Influence des pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène.

CHAPITRE IV

RESULTATS ANALYTIQUES

I) DOMAINE DE REACTION LENTE SEULE C = 20%

II) DOMAINE DE REACTION LENTE AVEC PIC D'ARRET C = 30%

III) DOMAINE DES HAUTES CONCENTRATIONS EN PROPYLENE

IV) COMPARAISON PROPANE-PROPYLENE

CHAPITRE V

MECANISME D'OXYDATION DU PROPYLENE A HAUTE TEMPERATURE.

Troisième Partie

E T U D E D E L' O X Y D A T I O N D E S

M E L A N G E S - P R O P A N E - P R O P Y L E N E

CHAPITRE I

METHODE EXPERIMENTALE ET ETUDE DE L'EVOLUTION DE CERTAINES GRANDEURS

I) METHODE EXPERIMENTALE

II) ZONE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE

III) ETUDE DE LA VARIATION DE LA PERIODE D'INDUCTION τ

IV) ETUDE DE LA VARIATION DE LA VITESSE MAXIMALE W_M DE LA REACTION

V) ETUDE DE LA VARIATION DU FACTEUR DE RAMIFICATION φ

CHAPITRE II

RESULTATS ANALYTIQUES

I) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE DANS LE MELANGE

II) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PROPYLENE DANS LE MELANGE PROPANE-PROPYLENE

CHAPITRE III

REPRESENTATION MATHEMATIQUE DES VARIATIONS DES PERIODES D'INDUCTION DES MELANGES

I) PRINCIPE DE LA METHODE

II) MISE EN EQUATION DES COURBES EXPERIMENTALES

1) Recherche préalable approximative de l'allure parabolique des courbes expérimentales
2) Calcul des coefficients a, b, c.
3) Résultats et conclusions

III) EQUATIONS ET CALCULS DES COURBES DU FAISCEAU F2

1) Equation générale
2) Représentation des courbes

IV) CONCLUSION

Quatrième Partie

ROLE DU PROPYLENE DANS L'OXYDATION DU PROPANE

I) LE PROPYLENE DANS L'OXYDATION DU PROPANE ET LA CO-OXYDATION PROPANE-PROPYLENE (430°C)

II) VARIATION DES QUANTITES DE PROPYLENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

III) INTERPRETATION CHIMIQUE

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

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

-:-:-:-

L'oxydation des hydrocarbures saturés à haute température a amené certains auteurs à considérer que l'oléfine possédant le même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure initial joue un rôle prépondérant dans le mécanisme réactionnel d'oxydation de ces hydrocarbures.

KNOX, en particulier, admet la formation de composés éthyléniques puis l'addition de radicaux libres sur la double liaison pour former des hydroperoxydes radicalaires.

Ceci nous a conduit à entreprendre une étude systématique de l'oxydation du propylène et de l'oxydation compétitive des mélanges propane-propylène en vue de préciser le mécanisme d'oxydation du propylène et d'expliquer le rôle de ce dernier dans l'oxydation du propane.

PREMIERE PARTIE

E T U D E E X P E R I M E N T A L E

-=oo O oo=-

PREMIERE PARTIE

METHODE EXPERIMENTALE

I) APPAREILLAGE

L'appareil utilisé (fig.1) est une adaptation de la méthode du pyromètre de Mallard et le Chatelier. Il comprend essentiellement :

1) un réacteur cylindrique en silice de 33 cc et de 96 mm de long et 21 mm de diamètre intérieur placé dans un four électrique dont la tension est réglée par un Variac. Un manchon en acier réfractaire assure l'homogénéisation de la température qui est repérée au moyen d'un thermocouple Chromel-Alumel.

2) deux circuits de vide indépendants : une canalisation principale comportant une pompe à palettes et une trompe à vapeur de mercure qui permet d'obtenir un vide de 10^{-4} torr et une canalisation auxiliaire permettant d'évacuer les produits de la combustion et de vider les ballons si cela est nécessaire.

3) une installation de stockage des gaz composée de 6 ballons de 10 litres et 10 ballons de 1 litre.

4) un manomètre à Hg pour mesurer la pression des gaz.

Les produits utilisés : oxygène, propane et propylène proviennent de la Société "L'Air Liquide". L'oxygène à 99% de pureté est purifié par passage dans un piège refroidi à -80°C par un mélange alcool-azote liquide. Les degrés de pureté du propane et du propylène sont respectivement supérieurs à 99,9% et 99%. Les impuretés du propane sont l'éthane (10 v.p.M.) et des traces d'air, celles du propylène le propane (0,6%) et le méthane (0,2%).

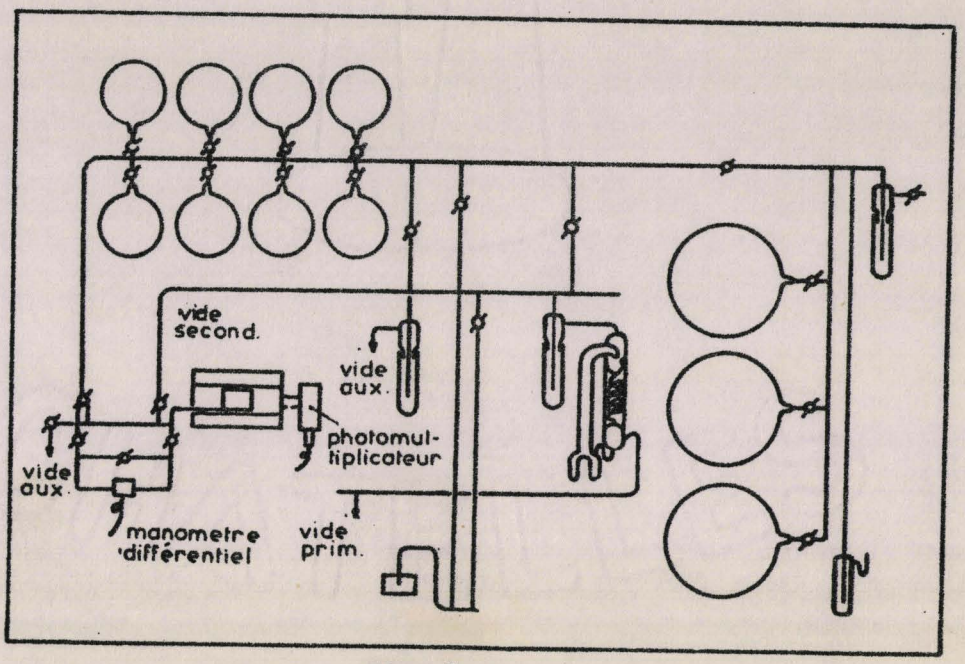

vide
second.
vide
aux.
photomul-
tiplicateur
vide
aux.
manometre
différentiel
vide
prim.

Fig. I

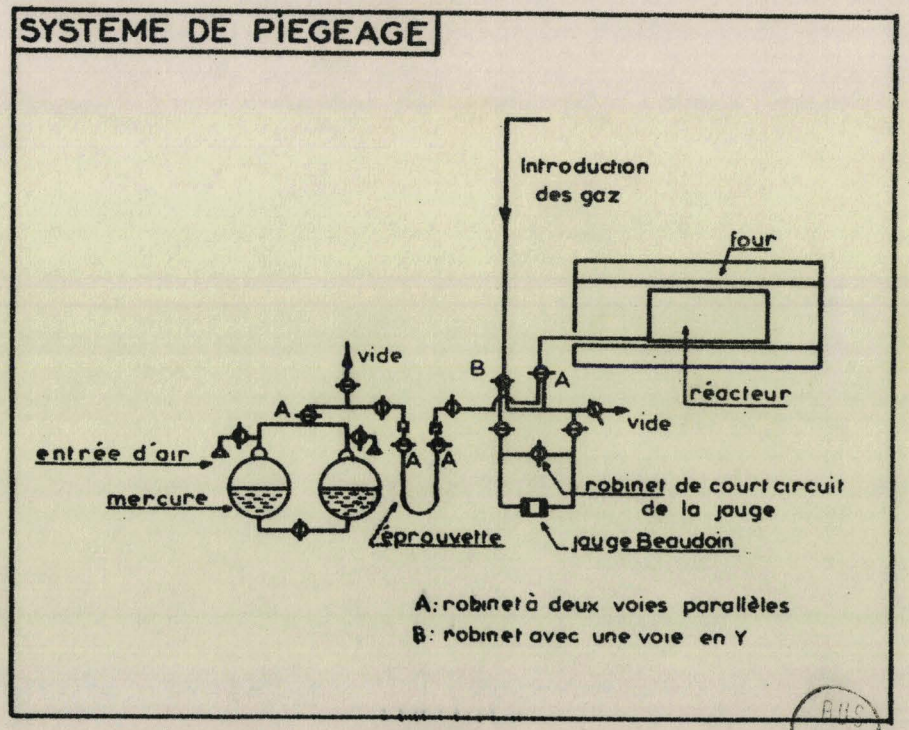

SYSTEME DE PIEGEAGE
introduction
des gaz
four
réacteur
vide
B
A
A
vide
entrée d'air
A
A
mercure
robinet de court circuit
de la jauge
éprouvette
jauge Beaudoin
A: robinet à deux voies parallèles
B: robinet avec une voie en Y

Fig. 1

II) METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ETUDE DE LA REACTION

1°) MESURE DE LA VARIATION DE PRESSION ΔP, DE LA VITESSE DE REACTION W ET DU FACTEUR DE RAMIFICATION φ.

La réaction d'oxydation est suivie par la variation de pression qui l'accompagne. On utilise pour celà une jauge différentielle à variation de mutuelle induction de marque ACB. On peut enregistrer en fonction du temps soit la variation de pression ΔP soit la dérivée de celle-ci par rapport au temps $\frac{d(\Delta P)}{dt}$ à l'aide d'un circuit différentiateur résistance-capacité convenable. L'avantage d'un tel système est que l'on peut assimiler la vitesse globale de la réaction à $\frac{d(\Delta P)}{dt}$ (1).

On peut également enregistrer simultanément la vitesse de réaction W et la variation de pression ΔP ou l'une de ces grandeurs en fonction de l'autre grâce à un enregistreur X-Y de marque Varian F.80. Un tel enregistreur permet d'éliminer le temps et conduit à la courbe $W = f(\Delta P)$. On constate dans les premiers stades, une variation linéaire de la vitesse en fonction de ΔP, la pente de la droite représentant le facteur de ramification globale de la réaction φ (2).

En effet, la théorie des réactions en chaînes ramifiées et dégénérées de SEMENOV (3) conduit à une expression de la vitesse de réaction de la forme :

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

où φ = facteur global de ramification

t = temps

A = constante

De cette expression, nous pouvons déduire :

$$\int_0^t d(\Delta P) = \int_0^t \frac{A}{\varphi} \exp(\varphi t)\, dt = \frac{A}{\varphi^2} \exp(\varphi t - 1) \simeq \frac{A}{\varphi^2} \exp(\varphi t)$$

$$P = \frac{A}{\varphi^2} \exp(\varphi t) \quad \text{et par conséquent :} \quad W = \varphi . \Delta P$$

Cette relation n'est valable que si l'on néglige la consommation des réactifs c'est-à-dire dans les premiers stades de la réaction. Expérimentalement, on constate en effet, que la vitesse de la réaction passe par un maximum et que la variation de pression a une forme sigmoide.

On désigne par τ le temps requis pour atteindre le maximum de vitesse: c'est la période d'induction.

2°) MESURE DE L'EMISSION LUMINEUSE

L'évolution de la réaction peut être également suivie par la mesure de l'émission lumineuse (4) grâce à un photomultiplicateur placé dans l'axe du four. Le photomultiplicateur utilisé de marque RCA 1P21 est alimenté par une haute tension ALS 349 de marque CRC. Le signal électrique résultant est enregistré aux bornes d'une résistance de 220 kΩ sur un enregistreur de marque Varian G 10.

Les méthodes physiques ci-dessus décrites sont complétées par des méthodes analytiques.

3°) METHODES D'ANALYSE ET DE PIEGEAGE

Nous avons utilisé pour doser les produits d'oxydation du propylène, du propane, et des mélanges propane-propylène-oxygène deux méthodes : la polarographie et la chromatographie en phase gazeuse.

Par polarographie, nous avons déterminé les concentrations de peroxyde d'hydrogène, de formaldéhyde et d'aldéhydes supérieurs.

Par chromatographie en phase gazeuse, nous avons identifié les hydrocarbures comme le propylène, le méthane, le propane, les oléfines, les aldéhydes, les alcools, les époxydes, l'oxygène et des produits de dégradation tels que CO et CO_2 .

a) TECHNIQUE DE PIEGEAGE

Pour suivre l'évolution des produits de la réaction en fonction du temps il faut arrêter celle-ci au moyen d'une trempe. Pour les dosages polarographiques, les produits sont condensés dans une éprouvette refroidie par de l'azote liquide et ensuite repris par de l'eau distillée. Dans le cas des dosages chromatographiques, deux cas sont à considérer suivant que l'on dose des produits gazeux ou non.

α) Dosage des produits gazeux

L'expérience nous a montré que le volume de détente doit être grand par rapport au réacteur sinon lors du piégeage, on recueille surtout les gaz de l'ajutage, ce qui fausse les mesures. C'est pourquoi nous avons entrepris nos mesures, d'une part, avec un réacteur de 104 cc et, d'autre part, au moyen d'un dispositif approprié (fig. 2) par lequel le réacteur est mis en communication avec un compartiment d'une pompe Toppler dix fois plus grand que lui-même. Entre le réacteur et le volume de détente se trouve un tube en U avec un robinet à deux voies parallèles destiné à recueillir l'échantillon à injecter dans le chromatographe. Après détente, les produits sont comprimés dans le tube en U au moyen de la pompe Toppler ce qui permet d'avoir une grande quantité de matière à analyser.

β) Dosage des produits oxygénés

Pour le dosage des produits oxygénés les gaz du réacteur sont détendus dans une éprouvette en U refroidie par de l'azote liquide. Après avoir laissé reprendre la température ambiante à l'éprouvette celle-ci est chauffée dans un petit four (150°C) pendant 5 minutes dans le but de vaporiser les produits de la réaction avant de les injecter dans le chromatographe.

b) DOSAGES POLAROGRAPHIQUES

La méthode polarographique utilisée dérive de celle employée par Mac Nevin et Sandler (5) (6). Pour le dosage de H_2O_2 ($E^1/2$ = - 0,9 V), on ajoute un volume donné d'électrolyte support LiCl tandis que pour le formaldéhyde et les aldéhydes supérieurs ($E^1/2$ = - 1,7 V et - 1,9 V), on ajoute à la solution un électrolyte support basique LiOH. Enfin, avant d'effectuer les polarogrammes à l'aide d'un appareil Radiométer type PO_4 l'oxygène dissous est chassé par barbotage d'azote pendant quinze minutes.

c) DOSAGES CHROMATOGRAPHIQUES

Nous avons utilisé un chromatographe Aérograph type A 90P3 muni d'un détecteur à conductibilité thermique et diverses colonnes suivant les produits à doser.

Ainsi, avec une colonne à 20% d'hexadécane sur firebrick 45-60 et un débit de gaz porteur (H_2) de 60 ml/min, nous avons séparé les composés suivants : C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6 et CO_2. Avec une colonne à tamis moléculaire 5A et un débit de gaz porteur (H_2) de 300 ml/min, nous avons identifié les gaz suivants : O_2, CH_4 et CO. Enfin, avec la colonne à 4% de polypropylène-glycol nous avons dosé CH_3CHO, CH_3-CH-CH_2 (époxypropane), CH_3COCH_3, CH_3OH, C_2H_5OH, et C_3H_5OH.

Les produits sont identifiés par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons purs et par la méthode de renforcement des pics. De plus, toutes les opérations sont standardisées de façon à obtenir des résultats reproductibles.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'OXYDATION DU PROPYLENE

COMPARAISON AVEC CELLE DU PROPANE

-=oo O oo=-

CHAPITRE I

MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION DU PROPYLENE

L' étude de la morphologie (ou phénoménologie) de l'oxydation des hydrocarbures (limites d'explosion, limites réactionnelles etc...) apporte des renseignements intéressants sur la cinétique et le mécanisme des réactions d'oxydation.

Dans le but de préciser la morphologie de l'oxydation du propylène, qui est déterminée pour un réacteur donné par les valeurs de paramètres initiaux, pression, température et concentration, nous avons établi en faisant varier :

1) La pression et la température, deux isochores pour des concentrations en propylène de 33,3 et 50%.

2) La pression et la concentration, deux isothermes qui correspondent aux mécanismes de basse température (291°C) et de haute température (430°C).

3) La température et la concentration, des isobares.

I - ISOCHORES 33,3 et 50% (Fig.3 et 4)

Sur ces diagrammes, nous pouvons mettre en évidence un certain nombre de régions qui correspondent chacune à un aspect différent de la réaction. Les zones 1, 2 et 3 de 400 à 680 °C correspondent au mécanisme de haute température. Les zones 4, 5 et 6 de 250 à 350°C à celui de basse température. Entre 340 et 400°C, on est dans le domaine d'interaction des deux mécanismes.

ZONE 1.

La réaction lente de haute température se trouve ici seule. Cette zone est limitée vers les basses pressions par la limite réactionnelle de haute température. En dessous de cette limite les courbes d'augmentation de pression en fonction du temps n'ont plus leur forme en S et l'intensité lumineuse émise par la réaction en chaînes ramifiées est nulle.

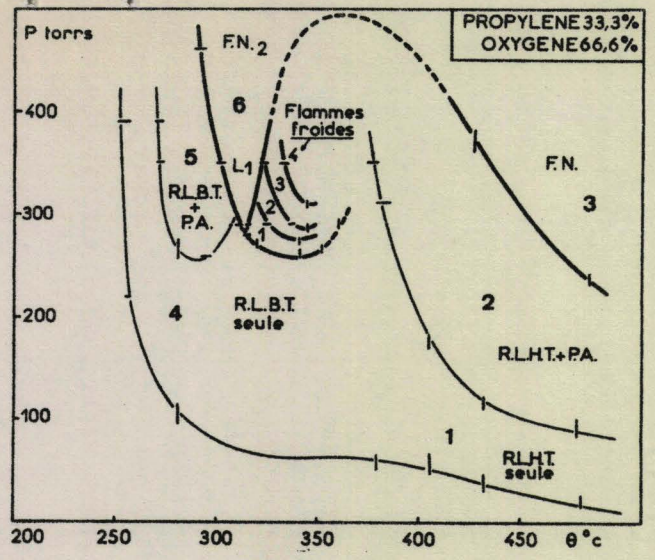


Fig. 3

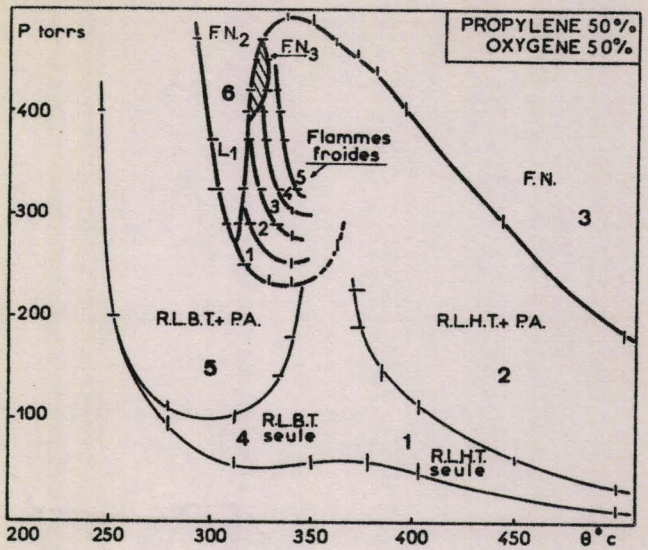


Fig. 4

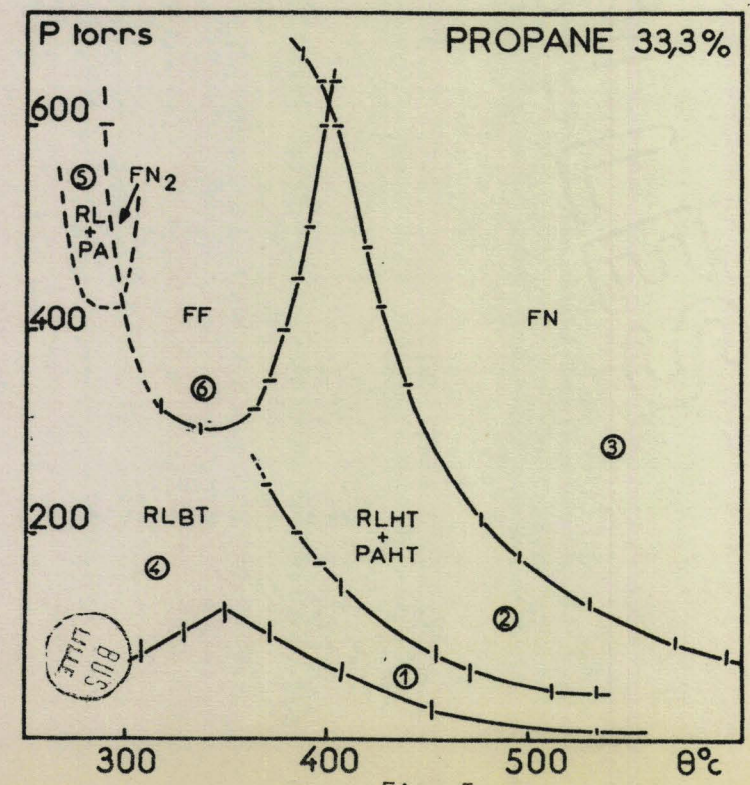


Fig. 5

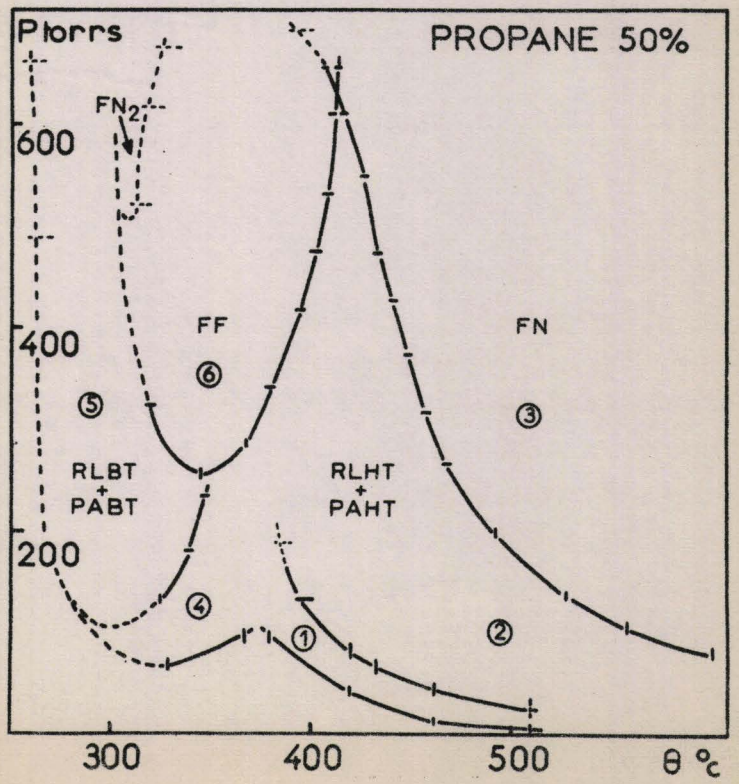


Fig. 6

Il subsiste la réaction initiale dont la vitesse est maximale au début de la réaction. La limite réactionnelle a été déterminée à partir des enregistrements de la variation de pression.

ZONE 2.

Dans la zone 2 apparaît un phénomène analogue à celui observé dans le cas du propane (1) et d'autres hydrocarbures (7) et qui présente les mêmes caractéristiques morphologiques que le pic d'arrêt de basse température (4) (8) : il s'agit du pic d'arrêt de haute température.

Ce pic d'arrêt se caractérise par une brusque émission lumineuse après le maximum de vitesse et une accélération de la vitesse de la réaction. Il est particulièrement visible sur les courbes de la dérivée de la variation de pression où il se manifeste également comme un pic.

ZONE 3.

C'est la zone des flammes normales. La réaction lente de haute température atteint un état critique et se transforme en explosion. L'explosion se traduit par une émission lumineuse beaucoup plus intense, une pulsation de pression et un effet thermique important. Ce domaine est limité par la limite d'explosion de haute température.

ZONES 4-5-6

Ce sont les zones de réaction lente de basse température avec ou sans pic d'arrêt et des flammes froides. La limite de la première flamme froide qui possède un coefficient négatif de température important est difficile à tracer du côté haute température. La flamme froide meurt à sa limite contrairement à ce qui se passe du côté basse température où elle atteint un maximum d'intensité à sa limite.

Remarquons que dans le cas du mélange 1-1, nous avons pu mettre en évidence un domaine d'inflammation de 3ème stade ; zone dans laquelle se produit tout d'abord une flamme froide puis une seconde qui entraîne aussitôt l'inflammation normale.

Pour le mélange à 33,3% de propylène, nous avons autant que possible évité de rentrer dans le domaine d'inflammation normale ou 2ème stade, notamment au-dessus de 390 torrs , car il y a des risques non négligeables de bris de réacteur et des robinets.

II - ISOTHERMES 291°C et 430°C (Fig.7 et 8)

Ces deux isothermes correspondent l'une (291°C) au mécanisme de basse température, l'autre (430°C) au mécanisme de haute température.

Chaque isotherme se décompose en trois régions :

- Vers les hautes pressions se situe le domaine d'explosion normale ou de 2ème stade.
- En-dessous, nous trouvons le domaine de réaction lente qui se sépare lui-même en trois parties 1, 2 et 3.
- Aux pressions inférieures à la limite réactionnelle, la réaction initiale se produit seule.

Vers les hautes concentrations en oxygène, le domaine 1 est compris entre la limite réactionnelle et la limite d'apparition du pic d'arrêt. Dans toute cette zone la réaction lente se produit seule. Lorsque les mélanges deviennent plus riches en propylène apparaît le pic d'arrêt. Il se manifeste sur les enregistrements d'intensité lumineuse par une légère boursoufflure qui se produit tout à fait en fin de réaction. Au fur et à mesure que la concentration en propylène augmente le pic d'arrêt se rapproche du maximum de vitesse de la réaction lente, il devient un véritable pic et en même temps son intensité devient plus importante. A pression constante, nous constatons que, pour une certaine concentration en propylène, il devient impossible de séparer le maximum d'intensité de la réaction lente et le pic d'arrêt ; c'est la fusion. Ceci nous permet de définir les deux autres régions. Le domaine 2 qui est compris entre la limite d'apparition du pic d'arrêt et la limite de fusion. Il correspond à une réaction lente suivie de son pic d'arrêt. Le domaine 3 à partir de la limite de fusion et jusqu'à la limite réactionnelle du côté des grandes concentrations en propylène est celui où le pic d'arrêt se superpose au maximum d'intensité de la réaction lente.

1°) ISOTHERME 291°C (fig 7)

Le pic d'arrêt séparé du maximum de vitesse de la réaction lente apparaît dans une zone de concentration relativement étroite (12%) et vers les très basses pressions, la courbe d'apparition s'incurve vers les hautes concentrations en hydrocarbure. La limite de fusion se produit aux environs de 45% et elle ne varie pratiquement pas avec la pression entre 250 et 350 torrs. Comme la limite d'apparition, pour des pressions inférieures à 250 torrs,elle s'incurve vers les hautes concentrations en propylène. La limite d'explosion normale est située au-dessus de 450 torrs et nous ne l'avons pas tracée.

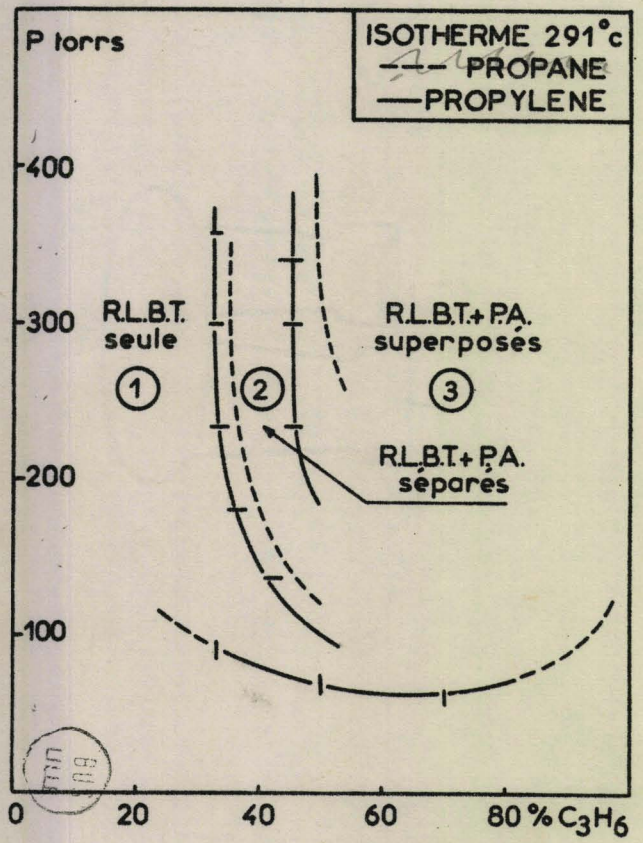


Fig. 7

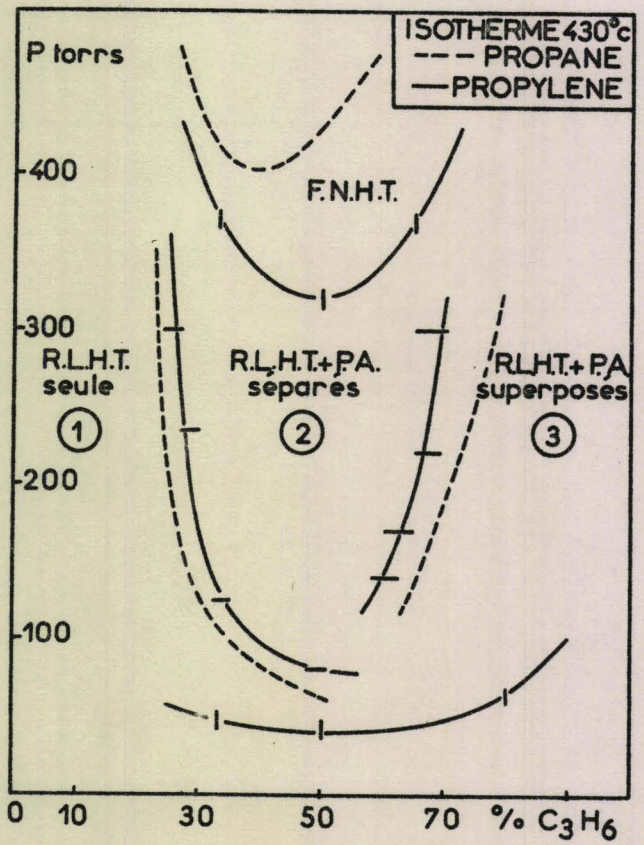


Fig. 8

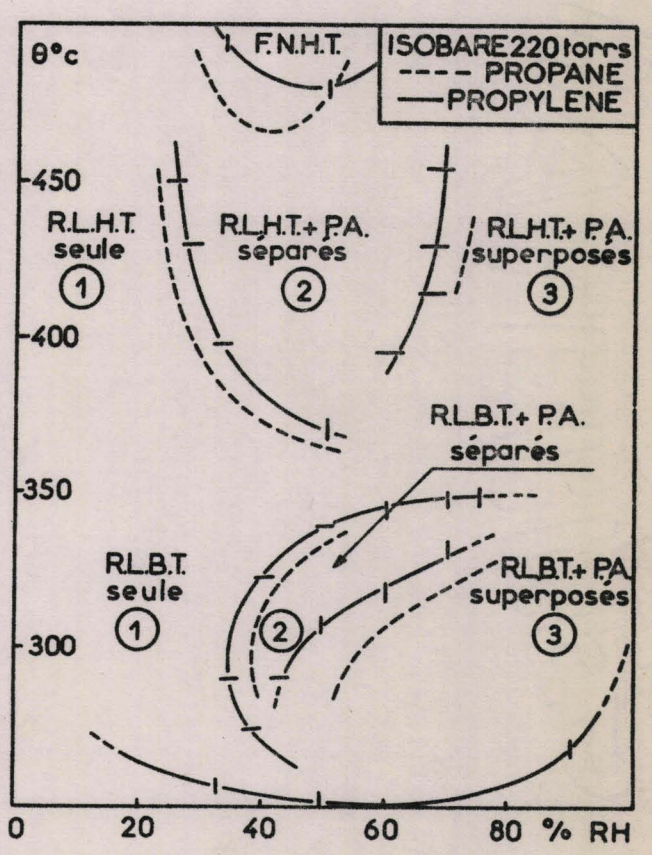


Fig. 9

2°) ISOTHERME 430°C (fig. 8)

Nous avons choisi d'étudier cette isotherme car elle correspond au domaine de haute température pure. D'autre part, nous avons voulu le comparer à l'isotherme 429°C du propane établie par SOCHET (9). La limite de fusion a été définie d'une manière différente de celle de basse température. Nous dirons qu'il y a fusion quand il n'est plus possible de distinguer sur les courbes de la dérivée de la variation de pression d'une boursoufflure quelconque. Par exemple, pour l'isobare 300 torrs il y a fusion entre 60 et 70% en propylène. Contrairement à ce qui se passe pour la réaction de basse température, la limite de fusion du propylène a sa concavité tournée vers les faibles concentrations en propylène. Nous n'avons pu prolonger cette limite vers les basses et les hautes pressions car le phénomène n'est plus net à basse pression et à haute pression nous pénétrons dans le domaine des explosions normales.

III - ISOBARE 220 TORRS (Fig 9)

Il s'agit d'une représentation originale qui localise les mécanismes de basse et haute température. Sur le même diagramme par exemple les différentes limites d'apparition et de fusion du pic d'arrêt se retrouvent dans un domaine s'étendant de 250 à 510°C.

Sur la figure 9, nous constatons que les limites d'apparition et de fusion du pic d'arrêt de basse température tendent à se rejoindre vers les hautes concentrations en propylène mais il nous est impossible de les prolonger car les phénomènes ne sont plus très nets.

CHAPITRE II

EVOLUTION DE LA REACTION EN FONCTION DES DIVERS PARAMETRES

L'étude de la réaction lente d'oxydation envisagée sous son aspect macroscopique, c'est-à-dire en suivant l'évolution des grandeurs tels que la vitesse maximale W_M, le facteur de ramification φ ou la période d'induction τ, en fonction des paramètres pression- température et concentration, constitue le complément indispensable de la morphologie.

I - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.

1°) BASSE TEMPERATURE

Quand on fait varier la concentration à pression et à température constantes, la vitesse maximale W_M de la réaction passe par un maximum entre 40 et 55%. Si on décrit l'isobare-isotherme 220 torrs-291°C, on traverse la limite d'apparition du pic d'arrêt de basse température entre 30 et 35% en propylène puis la limite de fusion entre 40 et 50% en hydrocarbure. Quand la concentration en hydrocarbure augmente, la période d'induction τ de la réaction lente diminue jusqu'à la concentration de 80% en propylène puis augmente légèrement (Fig 10a).

2°) HAUTE TEMPERATURE

En décrivant l'isobare-isotherme 220 torrs-430°C on traverse, de la même façon sans perturbation pour la période d'induction, la limite d'apparition du pic d'arrêt de haute température entre 20 et 30% en propylène puis la limite de fusion entre 60 et 70% en hydrocarbure. Quand la concentration en propylène augmente, la période d'induction τ de la réaction lente commence par décroître, passe par un minimum pour une concentration de 40% environ puis augmente beaucoup à la différence de ce qui se passe dans le cas de la basse température (Fig. 10d)

3°) ZONE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE.

Entre 330-400°C se situe la zone du coefficient négatif de température : la vitesse de la réaction diminue quand la température s'élève, passe par un minimum, et augmente de nouveau.

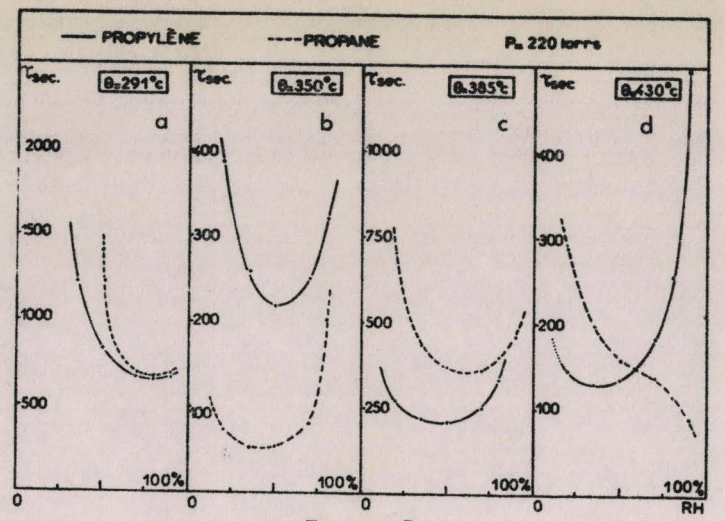


Fig. 10

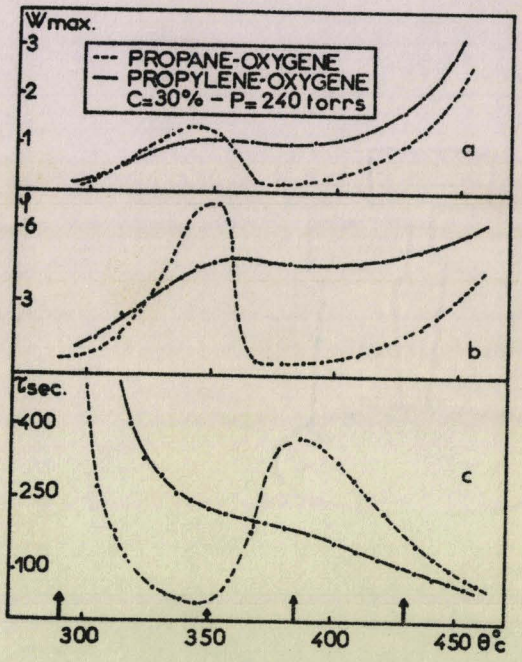


Fig. 11

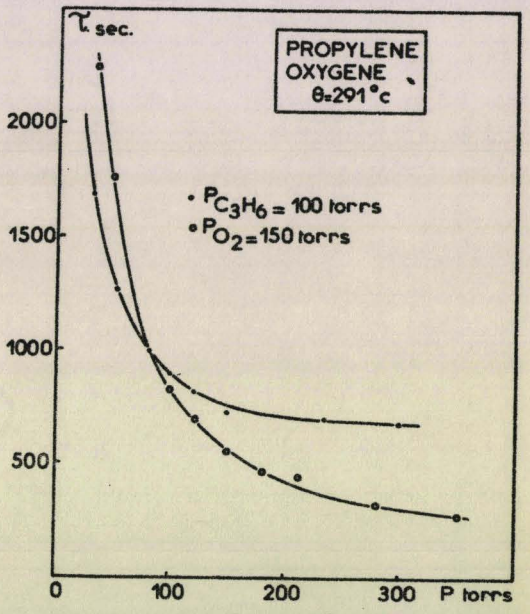


Fig. 12

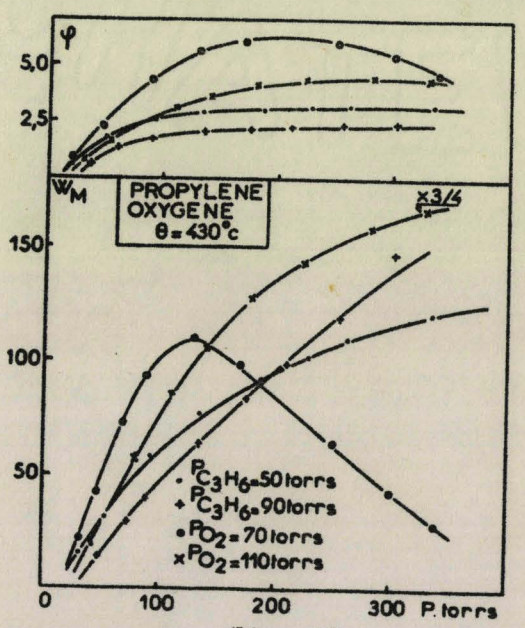


Fig. 13

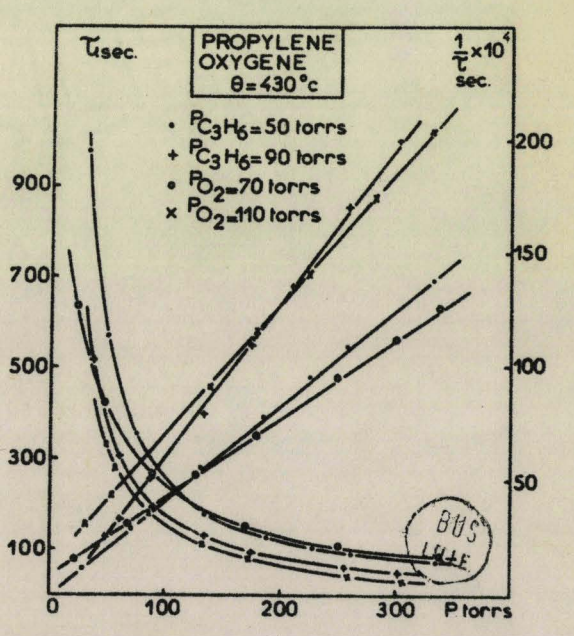


Fig. 14

Etant donné la grande différence de comportement, mentionnée ci-dessus, de la période d'induction de la réaction lente à basse et haute températures, il nous a semblé intéressant de tracer les courbes de la variation de τ en fonction de la concentration en hydrocarbure pour les températures intermédiaires : 350° et 385° pour une pression de 220 torrs et finalement de constituer un réseau complet pour cette même pression et les températures suivantes : 291°C, 350°C 385°C, 430°C. On constate alors (fig 10) une évolution régulière des phénomènes décrits précédemment que nous résumons ci-dessous.

A basse température on note un comportement différent de la période d'induction τ vis à vis du propylène et de l'oxygène avec un minimum pour τ voisin de 80%. Ce minimum se déplace vers les concentrations plus faibles en propylène quand la température augmente (50%, à 350° et 385°C, 40% à 430°C, 35% à 458°C) et la dissymétrie constatée à basse température disparaît.

II - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE (Fig 11)

En faisant varier la température à pression et concentration constantes la vitesse maximale de la réaction W_M diminue légèrement quand la température s'élève entre 350 et 380°C (coefficient négatif de température) passe par un minimum puis augmente de nouveau après 400°C (Fig 11a).

Dans les mêmes conditions, le facteur de ramification φ varie d'une façon analogue mais l'allure est moins marquée. (Fig 11b).

Par contre, la période d'induction τ diminue fortement entre 300 et 340°C et cette diminution s'amortit aux températures plus élevées (Fig 11c).

Le facteur de ramification peut s'exprimer en fonction de l'ordre global n et de l'énergie d'activation globale E de la réaction par l'expression :

$$\varphi = k\, p^n\, e^{-E/RT}$$

BEN AIM (10) en supposant une durée de vie $\Delta\tau$ du composé qui engendre la ramification du type $\Delta\tau = \frac{k'1}{p^n}$ a démontré les relations :

$$W_M = k\, \frac{n^n}{(n+1)^{(n+1)}}\, p_o^{n+1}\, e^{-E/RT}$$

$$\varphi\tau = \text{cste}$$

Par conséquent, on en déduit en faisant varier la température (pour une concentration et une pression données) :

$$\log W_M = -\frac{1}{2,3}\frac{E}{R} x \frac{1}{T} + Cst.$$

$$\log \varphi = -\frac{1}{2,3}\frac{E}{R} x \frac{1}{T} + Cst.$$

$$\log \tau = \frac{1}{2,3}\frac{E}{R} x \frac{1}{T} + Cst.$$

Nous avons donc trois moyens de déterminer l'énergie d'activation globale de la réaction.

L'expérience montre que l'on obtient des courbes que l'on peut représenter pratiquement par trois segments de droite définissant ainsi trois énergies d'activation donc des mécanismes différents pour la basse température, la haute température et les températures moyennes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

E Kcal/ mole	Basse Température	Température moyenne	Haute température
$E_{(W_M)}$	23	$\simeq$ 0 (-)	24
$E_{(\varphi)}$	20	$\simeq$ 0 (-)	20
$E_{(\tau)}$	23	+ 7	18
E_{moyen}	22		21

Suivant la méthode choisie pour déterminer l'énergie d'activation les résultats sont légèrement différents et conduisent à des valeurs moyennes : E_{BT} = 22 Kcal/mole, E_{HT} = 21 Kcal/mole, c'est-à-dire à des énergies d'activation voisines à basse comme à haute température. En ce qui concerne les températures intermédiaires il est possible de déterminer une énergie d'activation voisine de zéro mais négative pour la vitesse maximale et le facteur de ramification, par contre, l'énergie d'activation déterminée à partir de la variation de la période d'induction est faible mais positive.

III - INFLUENCE DE LA PRESSION .

Quand la pression totale décroît, pour une concentration et une pression données, la vitesse maximale W_M, la période d'induction τ et le facteur de ramification φ diminuent conformément aux lois précédentes et par conséquent :

$$\log W_M = (n + 1) \log P + Cst.$$

$$\log \varphi = n \log P + Cst.$$

$$\log \tau = - n \log P + Cst.$$

Nous avons pu ainsi déterminer l'ordre global de la réaction et nous trouvons un ordre moyen pour T = 430°C et C = 30% voisin de :

$$n = 1,7$$

IV - INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGENE ET D'HYDROCARBURE.

Il est par ailleurs intéressant de se placer à température et concentration données et de faire varier la pression partielle du combustible ou du comburant en maintenant l'autre constante. L'étude a porté à basse et haute température.

1°) DOMAINE DE BASSE TEMPERATURE (Θ = 291°C)(Fig 12)

Seule la variation de la période d'induction a été étudiée pour les pressions en propylène de 100 torrs et d'oxygène de 150 torrs.

a) Pression de propylène de 100 torrs

La courbe expérimentale de la période d'induction couvre le domaine compris entre 25 et 75% de propylène quand la pression d'oxygène varie de 300 torrs à 33 torrs. Nous constatons une diminution de τ quand la pression d'oxygène croît.

b) Pression d'oxygène égale à 150 torrs

La pression d'hydrocarbure varie de 33 torrs à 350 torrs et la concentration en propylène de 18 à 70%. Nous constatons également une diminution de τ quand la pression d'hydrocarbure augmente.

2°) DOMAINE DE HAUTE TEMPERATURE (θ = 430°C)(fig.13 et 14)

L'étude dans le domaine de haute température a été plus complète; nous avons suivi la variation de trois paramètres W_M, φ et τ pour deux pressions de combustibles (50 et 90 torrs) et deux pressions d'oxygène (70 et 110 torrs).

a) Influence de la pression partielle d'oxygène

α) Pression de propylène de 50 torrs :

En faisant varier la pression d'oxygène de 20 à 334 torrs, on se déplace dans un domaine de concentration en propylène de 72% à 13%. Nous constatons :

- une augmentation régulière de la vitesse maximale W_M (fig.13)
- une augmentation du facteur de ramification φ qui tend rapidement vers une valeur constante (fig 13)
- une diminution régulière de la période d'induction τ (fig 14)

β) Pression de propylène de 90 torrs :

Dans ce cas, le domaine de concentration étudié s'étend de 23% à 71% et la pression d'oxygène passe alors de 37 torrs à 302 torrs. L'évolution des trois paramètres W_M, φ et τ se fait d'une façon similaire à celle ci-dessus décrite (fig. 13, 14).

b) Influence de la pression partielle d'hydrocarbure.

α) Pression d'oxygène de 70 torrs :

On a fait varier la pression de propylène entre 22 et 338 torrs, ce qui correspond au domaine de concentration compris entre 24 et 84%. Nous notons :

- une diminution régulière de la période d'induction τ (fig 14)
- une augmentation de la vitesse maximale W_M et du facteur de ramification φ jusqu'à une certaine valeur de la pression en propylène (125 torrs - C $\simeq$ 65%) puis une diminution (fig 13).

β) Pression d'oxygène de 110 torrs :

La concentration varie entre 22 et 75% tandis que la pression de propylène passe de 31 à 330 torrs. Nous constatons :

- une diminution régulière de la période d'induction (fig. 14)
- et contrairement au cas précédent, une augmentation continue de la vitesse maximale W_M et du facteur de ramification φ (fig 13)

En résumé, dans le domaine de haute température, la période d'induction diminue quand les pressions partielles de propylène augmentent. D'autre part, facteur de ramification et vitesse maximale croissent avec la pression partielle d'oxygène. Par contre, la variation par rapport à la pression partielle d'hydrocarbure est plus complexe. Si pour des pressions partielles d'oxygène notables (110 torrs par exemple) vitesse maximale et facteur de ramification augmentent régulièrement, pour des pressions plus faibles (70 torrs par exemple); on observe un maximum pour une pression partielle donnée d'hydrocarbure : il y a inhibition de l'oxydation par un excès de propylène. Ce même phénomène a été constaté par MULLEN et SKIRROW (11) dans un réacteur de 170 cm^3 mais à des températures plus faibles 340 et 390 °C.

Un fait important est à noter : la diminution de la vitesse globale de la réaction ou du facteur de ramification ne se produit que lorsque l'on traverse la limite de fusion. Si l'on se reporte à la figure 8, nous voyons en effet que pour une concentration de 65%, cette limite se situe à une pression totale de 200 torrs environ, soit une pression partielle d'hydrocarbure $P_{C_3H_6}$ = 130 torrs voisine de la valeur 125 torrs observée sur la figure 13.

Par ailleurs, la période d'induction évolue d'une façon simple en fonction des pressions partielles d'oxygène et d'hydrocarbure. En effet, si l'on trace $1/\tau$ en fonction des pressions partielles d'hydrocarbures ou d'oxygène (Fig 14), on obtient une série de droites d'où les relations :

$$\frac{1}{\tau} = k\ (O_2)\ (C_3H_6)$$

Les mêmes résultats ont été obtenus par CULLIS et MULCAHY (12) mais à basse température (298°C).

CHAPITRE III

MORPHOLOGIE COMPAREE DU PROPANE ET DU PROPYLENE

Au cours de l'oxydation des hydrocarbures saturés, il se forme des éthyléniques, en particulier à même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure initial (oléfine conjuguée). KNOX (14)(15) a montré que le rendement en éthyléniques formés était important dans les premières étapes de la réaction et en a déduit un mécanisme d'oxydation des hydrocarbures saturés où l'éthylénique joue un rôle prépondérant (16).

La comparaison de l'oxydation du propylène à celle du propane s'imposait donc et tout d'abord sous son aspect morphologique. L'oxydation du propane a été très étudiée au laboratoire, à basse (8) comme à haute température (9) et dans des conditions expérimentales sensiblement identiques aux nôtres. Par ailleurs nous avons refait de nouvelles expériences pour compléter certaines mesures et vérifier quelques faits expérimentaux. Ainsi nous avons reporté sur les diagrammes du propylène quelques limites obtenues pour le propane ou reproduit certains diagrammes pour faciliter la comparaison entre l'oxydation de ces deux hydrocarbures.

I - COMPARAISON DES ISOCHORES 33,3 et 50%

Les diagrammes isochores 33,3 et 50% du propane (fig 5 et 6) établis précédemment (1) présentent les mêmes caractéristiques que celles observées pour le propylène (fig 3 et 4). On note l'existence des mécanismes de haute température (régions 1,2,3) de 400 à 600°C et de basse température (régions 4,5,6) de 250 à 350 °C, séparés par la zone du coefficient négatif de température entre 350 et 400°C environ.

Nous constatons pour le propylène et par rapport au propane :

1°) Un abaissement (ΔP) considérable au point de vue pression des limites d'explosion normale ou de deuxième stade dans le domaine de basse température, alors qu'à haute température cet abaissement est beaucoup plus faible. En effet, pour une concentration en hydrocarbure de 50% à 350°C $\Delta P > 200$-250 torrs alors qu'à 430°C $\Delta P \simeq 100$ torrs.

2°) Un déplacement d'une dizaine de degrés de la limite d'explosion de deuxième stade à basse température et un creusement de la languette d'explosion (lobe L_1).

3°) Un abaissement (ΔP) beaucoup plus faible des limites d'explosions froides et un léger déplacement (ΔT) vers les températures plus basses des limites de flammes froides. Par exemple, toujours pour une concentration de 50%, pour le minimum du domaine de flammes froides nous avons $\Delta P \simeq 10$ torrs $\Delta T \simeq 10$°C.

4°) Le propylène ne possède qu'un domaine d'explosion de 3ème stade alors que le propane possède des domaines d'explosions de 3ème et 4ème stade. D'autre part, pour un réacteur donné le nombre maximum des flammes froides du propylène est inférieur à celui du propane (les flammes froides multiples et les domaines d'explosion de 3ème et 4ème stade ne sont pas représentés ici (fig 5 et 6).

- 4 au lieu de 6 pour le mélange 33,3%
- 5 au lieu de 6 pour le mélange 50%

Ceci est manifestement un signe d'une plus grande réactivité du propylène qui consomme plus d'oxygène que le propane.

II - COMPARAISON DES ISOTHERMES 291 et 430°C et DE L'ISOBARE 220 TORRS.

La comparaison de ces divers diagrammes (fig 7-8-9) sur lesquels on retrouve les mêmes domaines, conduit aux constatations et interprétations suivantes .

A 291°C par suite du déplacement vers les hautes concentrations en oxygène, de la courbe d'apparition, le pic d'arrêt du propylène se produit pour une concentration initiale en oxygène plus forte que dans le cas du propane, et le domaine où réaction lente et pic d'arrêt sont séparés est plus étendu pour le propylène que pour le propane (12 au lieu de 15%).

D'après ce que l'on sait par ailleurs sur le mécanisme du pic d'arrêt et en premier lieu, qu'il ne peut se produire que pour des concentrations très faibles en oxygène (17) (18), on en déduit comme précédemment que le propylène consomme plus d'oxygène que le propane donc qu'il est plus réactif.

Une autre hypothèse pourrait être formulée : que la concentration en oxygène est plus importante au moment du pic d'arrêt du propylène que celui du propane, étant donné que les radicaux allyle stabilisés par résonance peuvent atteindre une concentration plus importante en présence d'oxygène que les radicaux propyle.

A 430°C on trouve une situation différente. La courbe d'apparition du pic d'arrêt du propylène est déplacée vers les hautes concentrations en hydrocarbure, celle de superposition vers les basses concentrations.

Des constatations analogues peuvent être déduites du diagramme isobare 220 torrs -(fig 9).

III - INFLUENCE DES PARAMETRES - CONCENTRATION - TEMPERATURE ET DES PRESSIONS PARTIELLES D'HYDROCARBURE ET D'OXYGENE:

1°) Influence de la concentration :

L'évolution des périodes d'induction du propane en fonction de la concentration en hydrocarbure selon une isobare (fig 10) est similaire à celle du propylène à basse température (Θ = 291°C) et dans la zone du coefficient négatif de température (Θ = 350 et 385°C Par contre à haute température (Θ = 430°C) le comportement est tout à fait différent pour les concentrations élevées en hydrocarbure. Alors que la période d'induction du propylène croit considérablement, celle du propane ne fait que décroitre. La courbe $\tau = f(C)$ (fig 10d) présente alors un point d'inflexion. SOCHET (9) a montré que ce point d'inflexion correspondait approximativement à la limite de fusion, résultat qui semble assez général dans le cas des hydrocarbures saturés, puisque nous le retrouvons par exemple dans l'oxydation de l'éthane pour une même température (19).

2°) Influence de la température :

L'influence de la température est particulièrement nette.

Sur la figure 11 sont rassemblées les courbes de variation, de la vitesse maximale W_M, du facteur de ramification φ et de la période d'induction τ pour une concentration de propane ou de propylène de 30% et une pression de 240 torrs.

Nous constatons que le coefficient négatif de température du propane est beaucoup plus important et mieux marqué que celui du propylène. L'anamorphose de ces courbes conduit à la mesure des énergies d'activation.

Alors que pour le propylène il est possible de définir une énergie d'activation dans la zone du coefficient négatif de température, il n'en est pas de même pour le propane. Nous rassemblons dans le tableau ci-dessous les valeurs obtenues.

$E_{Kcal/mole}$	Basse température	Haute température
E_{W_M}	45	36
E_φ	46	31
E_τ	50	24
E moyen	47	30

Il est intéressant de comparer ces valeurs avec celles obtenues dans le cas du propylène (valeurs rappelées ci-dessous).

$E_{Kcal/mole}$	Basse température	Haute température
E moyen	22	21

et de faire la différence ΔE entre l'énergie globale d'activation du propane et celle du propylène.

$\Delta E_{Kcal/mole}$	Basse température	Haute température
	25	9

Le comportement du propane est donc extrêmement différent de celui du propylène, surtout à basse température où la différence entre les énergies d'activation est la plus importante. Ceci est à rapprocher des considérations morphologiques. A haute température, l'abaissement des limites d'explosions normales du propylène par rapport à celles du propane est plus faible qu'à basse température, ce qui se comprend aisément si l'on tient compte des considérations suivantes.

Une inflammation de deuxième stade est dûe à un mécanisme de haute température induit par une flamme froide, donc par un mécanisme de basse température. Si ce dernier est favorisé (ΔE = 25 Kcal/mole), l'inflammation froide apportera suffisamment d'énergie pour induire plus facilement la flamme normale, et ceci d'autant plus aisément que le mécanisme de haute température est lui-même favorisé (ΔE = 9 Kcal/mole). L'importance énergétique de la flamme froide du propylène est d'ailleurs mis en relief par l'existence de la languette (lobe L_1) qui descend pratiquement jusqu'au minimum du domaine de flammes froides (fig 3). L'importance du mécanisme de basse température est également souligné par le léger déplacement des limites d'explosions froides vers les basses températures et les faibles pressions, mais est paradoxalement masqué par l'abaissement important des limites d'explosion de deuxième stade qui réduit le domaine où les flammes froides sont seules. Ce léger déplacement des limites d'explosions froides ne semble pas cependant en rapport avec l'importante différence d'énergie d'activation ΔE = 25 Kcal/mole, mais pourrait s'expliquer par le fait que les énergies d'activation sont grandes en valeur absolue (22 et 45 Kcal/mole) pour le propylène comme pour le propane et par conséquent que ces limites sont très relevées dans les deux cas.

Pour expliquer que le coefficient négatif de température du propylène est faiblement marqué, on peut émettre deux hypothèses. La première, à savoir que le mécanisme de basse température du propylène est peu important, ce qui n'est manifestement pas le cas, ne peut être retenue. La seconde, plus plausible, serait que les mécanismes de basse et de haute température sont beaucoup moins distincts que par exemple ceux du propane et qu'il existe une zone de superposition des deux mécanismes plus importante.

3°) Influence des pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène :

L'étude systématique de l'influence des pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène sur les divers paramètres. (W_M, φ, τ) n'a pas été réalisée dans le cas du propane.

Il faut cependant noter (19) qu'à haute température (T = 430°C) pour des pressions partielles d'oxygène de 150 et 100 torrs, la vitesse maximale de la réaction ne fait qu'augmenter quand la pression de propane passe de 40 à 350 torrs, dans le premier cas et de 11 à 280 torrs dans le second. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec le propylène pour une pression d'oxygène de 110 torrs.

Une étude similaire à celle effectuée pour le propylène pour une pression d'oxygène de 70 torrs qui traverse la limite de fusion n'a pas été faite pour le propane et nous ne pouvons malheureusement pas dire, si dans ce cas, l'inhibition de l'oxydation par un excès d'hydrocarbure est spécifique de l'oxydation du propylène ou non.

CHAPITRE IV

RESULTATS ANALYTIQUES

Pour compléter notre étude de l'oxydation du propylène nous avons entrepris l'analyse, en fonction du temps, des produits initiaux et de certains produits formés, par polarographie ou chromatographie en phase gazeuse. Ces analyses ont été faites dans des domaines bien définis et nous présentons ici, celles obtenues dans le domaine de réaction lente de haute température (θ = 430°C) sous une pression de 170 torrs et pour des concentrations correspondant aux trois régions définies précédemment par l'étude morphologique (fig 8) à savoir :

- le domaine de réaction lente seule c = 20%
- le domaine de réaction lente avec pic d'arrêt séparé c = 30%
- le domaine où réaction lente et pic d'arrêt sont confondus c = 85%

La comparaison des résultats avec ceux obtenus pour le propane nous apportera de précieux renseignements sur les mécanismes d'oxydation.

I - DOMAINE DE REACTION LENTE SEULE c = 20%

Sur la figure 15 est représentée l'évolution de la concentration des produits initiaux et formés en fonction du temps ainsi que la vitesse globale de réaction (W) définie comme la dérivée par rapport au temps de la variation de pression.

La consommation du propylène suit celle de l'oxygène et la vitesse maximale de disparition de ces produits a lieu pratiquement au même moment quand la vitesse maximale de la réaction (W_M) est atteinte.

Les produits formés sont dans l'ordre :

1) Les aldéhydes supérieurs (surtout l'acétaldéhyde comme l'a confirmé les dosages chromatographiques) ainsi que le formaldéhyde. Ces composés peuvent s'oxyder dans nos conditions expérimentales, leur concentration atteint alors un maximum.

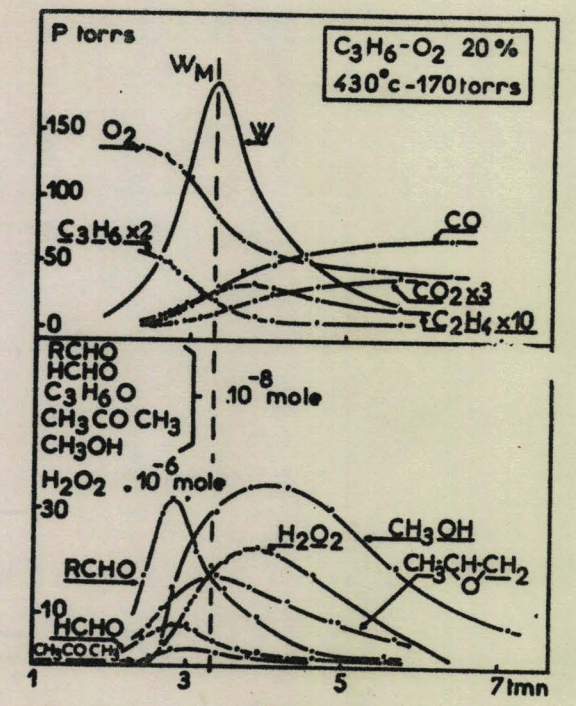


Fig. 15

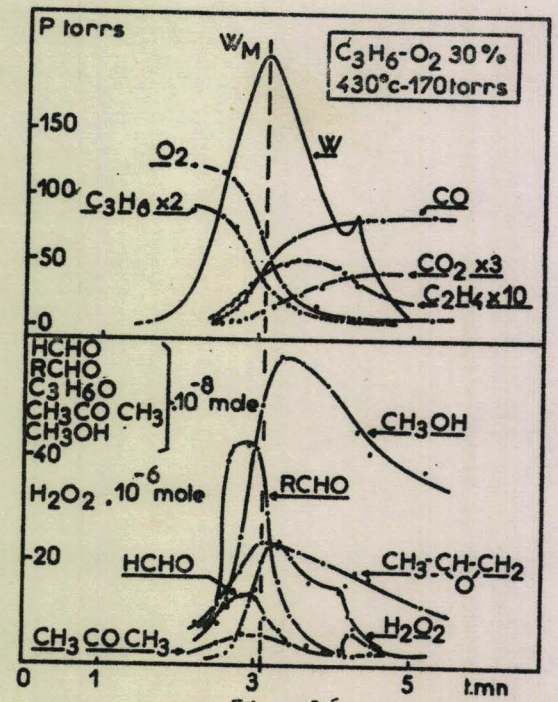


Fig. 16

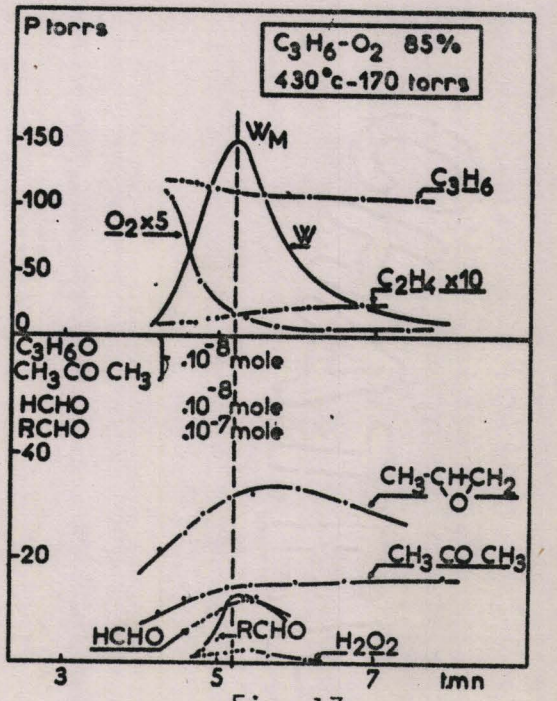


Fig. 17

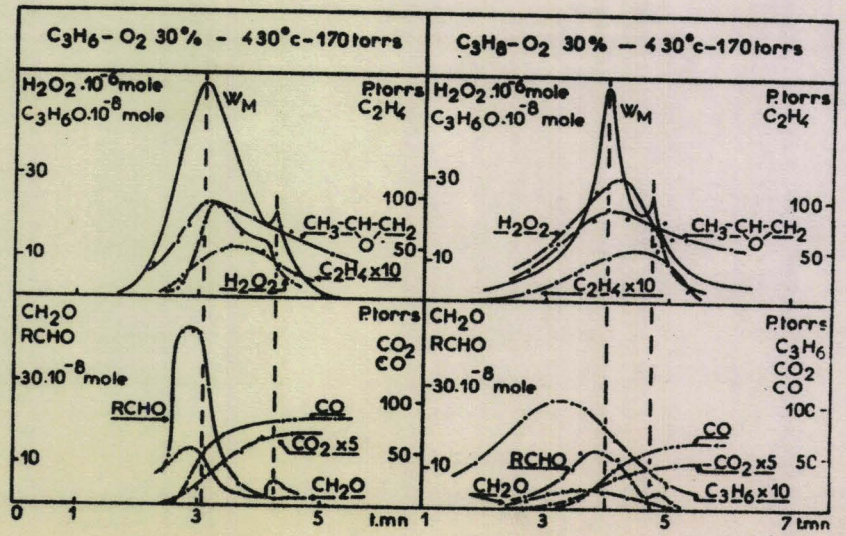


Fig. 18

Ce maximum a lieu bien avant le maximum de vitesse (W_M) de la réaction et pour une consommation en produit initial faible (20% environ par rapport au propylène).

2) Conjointement à l'accumulation d'aldéhydes, il y a formation d'oxyde de carbone qui provient de la dégradation des aldéhydes, sa vitesse maximale de formation correspond pratiquement au maximum d'aldéhyde obtenu. Il est suivi de la formation d'anhydride carbonique.

3) L'oxyde de propylène qui passe par un maximum pratiquement au maximum de vitesse W_M de la réaction.

4) Le peroxyde d'hydrogène, l'éthylène, et le méthanol atteignent une concentration maximale après le maximum de vitesse W_M de la réaction.

II - DOMAINE DE REACTION LENTE AVEC PIC D'ARRET c = 30%

Pour une concentration de 30% en propylène apparaît le pic d'arrêt qui se produit après le maximum de vitesse W_M de la réaction (fig 16).

Dans la première phase de l'oxydation jusqu'au pic d'arrêt l'évolution des produits se fait d'une manière analogue à celle décrite ci-dessus.

La précision sur la mesure de la concentration des produits initiaux en particulier de l'oxygène dans les dernières étapes de la réaction est faible à cause de l'existence du volume mort de l'ajutage pour lequel nous n'avons pas fait de correction. D'après ce que nous savons par ailleurs (18) la concentration en oxygène au moment du pic d'arrêt est très faible.

Quand le pic d'arrêt se produit on observe une augmentation de la concentration en aldéhydes supérieurset une chute brutale de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Ces résultats sont tout à fait similaires à ceux trouvés à la même température dans le cas du propane (20)

III - DOMAINE DES HAUTES CONCENTRATIONS EN PROPYLENE (fig 17)

Dans ce domaine, il y a superposition de la réaction lente et du pic d'arrêt et les résultats sont peu démonstratifs.

IV - COMPARAISON PROPANE-PROPYLENE

Nous présentons sur la figure 18 les résultats des dosages de certains produits obtenus pour le propane et le propylène à 430°C pour une pression de 170 torrs et une concentration de 30% en hydrocarbure. Nous constatons :

1) qu'il y a formation de propylène dans les premières étapes de la réaction de l'oxydation du propane alors qu'on ne trouve pas de propane (ce qui semble logique) dans l'oxydation du propylène.

Le maximum de formation du propylène se produit avant le maximum de vitesse (W_M) de la réaction. La quantité maximale de l'ordre de 10 torrs est obtenue pour une consommation en propane de 25 torrs environ ; à ce moment, il reste alors 25 torrs de propane dans le milieu soit une concentration

$$x_M = \frac{(C_3H_6)_M}{(C_3H_8)_M + (C_3H_6)_M} = 29\ \%$$

Par contre, si l'on compare la quantité maximale de propylène obtenue à la concentration initiale en propane, nous avons

$$\frac{(C_3H_6)_M}{(C_3H_8)_0} \simeq 20\%$$

Au fur et à mesure du développement de la réaction l'oxydation du propane fait donc place à une co-oxydation propane-propylène.

2) que la formation des aldéhydes se produit après celle du propylène et que contrairement au cas de l'oxydation du propylène ils passent par un maximum pratiquement au maximum de vitesse de la réaction(W_M) de même que l'oxyde de propylène. Conjointement à la formation des aldéhydes, il y a accumulation d'oxyde de carbone et de gaz carbonique dont les vitesses maximales d'accumulation correspondent comme pour le propylène au maximum d'aldéhyde obtenu.

3) que le peroxyde d'hydrogène et l'éthylène passe par un maximum après le maximum de vitesse de la réaction (W_M).

Nous pouvons également comparer les quantités maximales de produits obtenus :

Produits formés	Oxydation du propane	Oxydation du propylène
$CH_3 - CH(O) - CH_2$	$22,5 . 10^{-8}$ mole	$22,5 . 10^{-8}$ mole
C_2H_4	$5 . 10^{-8}$ mole	$5 . 10^{-8}$ mole
H_2O_2	$30 . 10^{-6}$ mole	$22,5 . 10^{-6}$ mole
RCHO	$14 . 10^{-8}$ mole	$42,5 . 10^{-8}$ mole
CH_2O	$5 . 10^{-8}$ mole	$13 . 10^{-8}$ mole
CO	$65 . 10^{-8}$ mole	$82 . 10^{-8}$ mole

Les quantités d'oxyde de propylène et d'éthylène sont pratiquement identiques, celle de peroxyde d'hydrogène est légèrement plus importante pour le propane que pour le propylène tandis que les quantités maximales d'aldéhydes obtenues sont sensiblement trois fois plus importantes dans le cas du propylène que dans celui du propane.

L'éthylénique conjugué (propylène dans l'oxydation du propane) joue donc un rôle particulier dans l'oxydation de l'hydrocarbure saturé. La comparaison de l'oxydation des deux hydrocarbures -(fig 18) montre, en effet clairement la filiation

propane $\longrightarrow$ propylène $\xrightarrow{\text{oxyde de propylène}}$ aldéhydes $\longrightarrow$ CO dans l'oxydation du propane et

propylène $\xrightarrow{\text{oxyde de propylène}}$ aldéhydes $\longrightarrow$ CO dans l'oxydation du propylène.

CHAPITRE V

MECANISME D'OXYDATION DU PROPYLENE A HAUTE TEMPERETURE

A la lueur de l'étude morphologique et analytique comparative du propane et du propylène, le problème est de savoir si l'on peut proposer un mécanisme d'oxydation pour les deux hydrocarbures qui conduise à une bonne interprétation des faits expérimentaux observés.

Comparons tout d'abord les deux molécules de combustible. Le propylène $CH_2 = CH-CH_3$ diffère du propane $CH_3-CH_2-CH_3$ par l'existence de la double liaison qui confère des propriétés particulières à ce composé. La double liaison a pour but de renforcer les liaisons C-H adjacentes et au contraire d'affaiblir les liaisons C-H du groupe CH_3 comme le montre le tableau suivant :

R-H	Propylène kcal/mole	Propane kcal/mole
=C-H =HC-H	} ≃ 104	
$-H_2C-H$	77	95
-HC-H		89

Une autre propriété dûe à la structure même de la molécule de propylène est l'existence de réaction d'addition radicalaire du type :

$$CH_2=CH-CH_3 + X^{\bullet} \longrightarrow {}^{\prime}_{X}CH_2 - \dot{C}H - CH_3$$

La réaction d'initiation la plus probable :

$$CH_2=CH-CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2=CH-\dot{C}H_2 + HO_2^{\bullet}$$

est donc nettement plus facile que celle du propane :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2 + H\dot{O}_2$$

et c'est de cette façon que SATTERFIELD et REID (21) ont expliqué l'effet accélérateur du propylène dans l'oxydation du propane. Le radical allyl stabilisé par résonance est par contre beaucoup moins réactif que le radical isopropyl comme le montre l'étude thermodynamique de formation des radicaux peroxyle.

$$R + O_2 \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} RO_2^{\bullet}$$

$K_{eq} = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{(RO_2^{\bullet})}{(R)\ (O_2)}$ La constante d'équilibre déterminée par BENSON (22) est, en effet, très différente pour les deux radicaux.

$R^{\bullet}$	$\log K_{eq}\ A^{-1}$ 27°C	$\log K_{eq}\ A^{-1}$ 227°C	$\log K_{eq}\ A^{-1}$ 427°C
$i\ C_3H_7^{\bullet}$	14,1	5,5	1,85
$CH_2=CH\text{-}\dot{C}H_2$	5	0,75	-0,97

Ainsi, pour une pression d'oxygène de l'ordre de grandeur de celle de nos conditions expérimentales $P_{O_2} = 0,5$ A, le rapport $\frac{(RO_2^{\bullet})eq}{(R^{\bullet})eq}$ sera pour différentes températures :

$\frac{(RO_2^{\bullet})eq}{(R^{\bullet})eq}$	27°C	227°C	427°C
propane	$10^{13,8}$	$10^{5,2}$	$10^{1,55}$
propylène	$10^{4,7}$	$10^{0,45}$	$10^{-1,27}$

Ces valeurs ne sont valables que si l'on se trouve dans les conditions de l'équilibre ; néanmoins elles indiquent que la concentration en radicaux peroxyle correspondant au propylène est beaucoup moins importante que celle correspondant au propane et en valeur absolue doit être extrêmement faible.

Le radical "actif" ne serait pas le radical hydrocarboné mais le radical hydroperoxyle $HO_2^{\cdot}$ qui pourrait s'additionner sur la double liaison ou réagir par abstraction d'hydrogène et donner du peroxyde d'hydrogène.

On a suggéré que la ramification dégénérée dans l'oxydation des hydrocarbures à haute température était dûe à la formation et à la décomposition d'hydroperoxydes. Cependant, il existe de nombreuses preuves contre cette hypothèse. D'une part, les quantités de peroxydes formées sont faibles et insuffisantes pour provoquer la ramification dégénérée : NORRISH; KNOX (23) et SHTERN (24) ont séparément montré que les peroxydes formés dans l'oxydation du propane consistent essentiellement en peroxyde d'hydrogène qui est beaucoup plus stable que les peroxydes d'alcoyle.

D'autre part, les aldéhydes sont formés en quantités capables de provoquer la ramification dégénérée (25). Plus tard KIRK et KNOX (26) ont montré quantitativement que les hydroperoxydes d'éthyle et de propyle se décomposent trop rapidement pour intervenir dans la longueur de la période d'induction et la forme des courbes de vitesse des oxydations de l'éthane et du propane.

Dans l'oxydation du propylène à 370°C POLLAK et SHTERN (27) (28) ont supposé que la ramification dégénérée se fait à partir de CH_3CHO. Pour expliquer la formation de CH_3CHO dans l'oxydation du propylène à haute température MULLEN et SKIRROW (11) ont supposé la formation de l'acétaldéhyde par décomposition du peroxyde aldéhydique suivant :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + R^{\cdot} \longrightarrow CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2R \xrightarrow{+O_2} CH_3\text{-}\underset{\underset{O\dot{O}}{|}}{CH}\text{-}CH_2R \xrightarrow{+RH}$$

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}R \longrightarrow CH_3CHO + RCH_2^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

Nous avons pu mettre en évidence et doser quantitativement l'oxyde de propylène qui passe par un maximum au maximum de vitesse. L'existence de ce corps à 430°C est confirmée au spectrographe de masse. Elle est en bon accord avec les travaux de WHITE et de ses collaborateurs (29), qui emploient le C^{14} comme traceur dans l'étude de l'oxydation du propylène à 625°C et ceux de l'équipe japonaise OBA et SAKAI (30). Ces derniers ont identifié l'oxyde de propylène à partir du propylène deutéré par spectre I.R., R.M.N. et Spectrographe de masse.

A 430°C, nous pensons que la formation d'époxydes et sa décomposition suivant :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HO_2^{\bullet} \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH}\text{-}CH_2 + OH^{\bullet} \qquad (1)$$

$$CH_3\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH}\text{-}CH_2 + M \longrightarrow CH_3^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2CHO + M \qquad (2)$$

permet d'expliquer le mécanisme d'oxydation à haute température du propylène et l'allure auto-accélérée de la réaction. En effet, l'étude morphologique nous a permis de dire que le coefficient négatif de température du propylène est très peu marqué par rapport à celui du propane, il en résulte que les radicaux $HO_2^{\bullet}$ devraient jouer un rôle important à haute température. Les études récentes de KNOX et de MULLEN et SKIRROW ont confirmé la possibilité d'addition de radicaux sur la double liaison du propylène.

D'autre part, la formation relativement faible du peroxyde d'hydrogène permet de supposer que les radicaux $HO_2^{\bullet}$ participent plutôt à la réaction (1) qu'à un arrachement d'un H d'une molécule de propylène suivant :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HO_2^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O_2 \qquad (3)$$

Comme les radicaux $HO_2^{\bullet}$ sont petits par rapport aux radicaux $RO_2^{\bullet}$, une partie serait diffusée rapidement à la paroi.

Par ailleurs, la formation d'époxydes est suivie de la formation des radicaux $OH^{\bullet}$ qui sont susceptibles, à leur tour, de réagir sur le propylène de la même manière que les radicaux $HO_2^{\bullet}$

$$CH_3-CH=CH_2 + OH^\bullet \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2OH \xrightarrow{+HO_2^\bullet} CH_3-\underset{OOH}{CH}-CH_2OH$$

$$CH_3-\underset{OOH}{CH}-CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + {}^\bullet CH_2OH + OH^\bullet$$

De cette façon, nous avons pu expliquer la formation relative importante de CH_3CHO et CH_3OH.

Il semble comme le propose KNOX (16) (31) que la réaction de propagation se fasse d'abord par l'addition du radical $HO_2^\bullet$ sur la double liaison. Mais à 430°C, il est impossible qu'elle conduise à la formation d'un peroxyde double moléculaire comme il l'a suggéré.

Nous pensons que l'addition du radical $HO_2^\bullet$ sur la double liaison peut se faire :

- <u>soit sur le carbone externe</u> :

$CH_3-CH=CH_2 + HO_2^\bullet \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2OOH$ qui se décompose pour donner un époxyde et un radical $OH^\bullet$ suivant

$$CH_3-\dot{C}H-CH_2OOH \longrightarrow CH_3-\underset{O}{CH}-CH_2 + OH^\bullet$$

L'étape essentielle est celle qui conduit à la formation d'un époxyde et qui, par décomposition, aboutit à la formation de deux radicaux beaucoup plus réactifs

$$CH_3-\underset{O}{CH}-CH_2 + M \longrightarrow CH_3^\bullet + {}^\bullet CH_2CHO + M$$

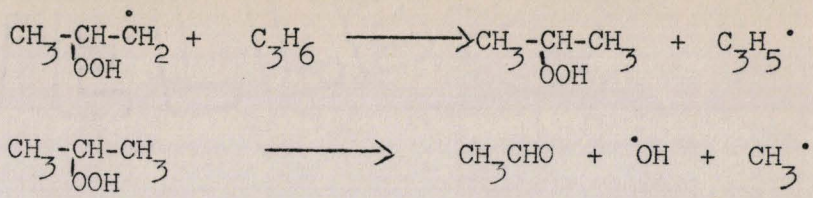
Le radical ${}^\bullet CH_2CHO$ va donc réagir avec une molécule de propylène pour donner CH_3CHO qui prendrait aussitôt le rôle d'agent de ramification.

$$CH_3CHO + O_2 \longrightarrow CH_3{}^\bullet CO + HO_2^\bullet$$

$CH_3{}^\bullet CO$ est instable et peut donc se décomposer pour donner $CH_3^\bullet + CO$

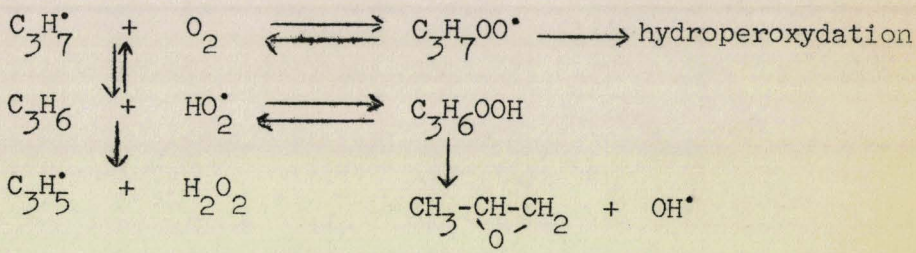
- <u>soit sur le carbone central</u> :

$CH_3-CH=CH_2 + HO_2^\bullet \longrightarrow CH_3-\underset{OOH}{CH}-\dot{C}H_2$ qui va donner $CH_3-\underset{O}{CH}-CH_2 + OH^\bullet$ ou bien va réagir sur C_3H_6 comme le propose BAWN et SKIRROW (32).



Le radical $CH_3^{\bullet}$ formé peut réagir sur C_3H_6 pour donner CH_4. Or, l'absence de CH_4 dans les produits formés sauf en fin de réaction suggère que $CH_3^{\bullet}$ est oxydé avant d'avoir le temps d'enlever un H.

De toutes ces considérations, il en résulte que les mécanismes d'oxydation du propylène et du propane sont intimement liés, comme le montre d'ailleurs la formation initiale du propylène dans l'oxydation du propane et qu'il y a lieu de chercher une explication en considérant le schéma global suivant :



TROISIEME PARTIE

ETUDE DE L'OXYDATION DES MELANGES - PROPANE - PROPYLENE

-=oo O oo=-

La morphologie et l'analyse des produits formés dans l'oxydation du propane et du propylène nous ont révélé les similitudes et les différences de comportement de ces hydrocarbures. En particulier, nous avons noté :

- une certaine analogie morphologique donnant les mêmes produits principaux d'oxydation qui sont les aldéhydes, l'oxyde de propylène, le peroxyde d'hydrogène, l'oxyde de carbone.

- la filiation : propane $\longrightarrow$ propylène $\xrightarrow{\text{oxyde de propylène}}$ aldéhydes $\longrightarrow$ CO, dans l'oxydation du propane.

propylène $\xrightarrow{\text{oxyde de propylène}}$ aldéhydes $\longrightarrow$ CO, dans celle du propylène.

Ceci nous a conduit à une étude systématique de l'oxydation des mélanges propane-propylène. Cette étude a été faite pour plusieurs températures (basse température θ = 291°C, températures moyennes θ = 350°C et 385°C et haute température θ = 430°C) en suivant l'évolution des grandeurs qui caractérisent la réaction ainsi que par des dosages en fonction de divers paramètres.

Pour des raisons de concision, nous ne parlerons ici que des résultats obtenus pour θ = 430°C et accessoirement de l'évolution de τ et W_M dans la zone du coefficient négatif de température

Enfin, une représentation mathématique des variations des périodes d'induction τ des mélanges a été envisagée.

CHAPITRE I

METHODE EXPERIMENTALE ET ETUDE DE L'EVOLUTION DE CERTAINES GRANDEURS

I - METHODE EXPERIMENTALE :

La méthode que nous employons est originale et elle nous a permis de déduire, à partir d'une série de courbes obtenues expérimentalement par variation de divers facteurs physico-chimiques en fonction du pourcentage du mélange total, toutes les courbes possibles et de suivre ainsi l'évolution du phénomène quand on remplace du propane par du propylène et inversement.

Pour cela, nous avons utilisé l'enregistreur X-Y VARIAN F.80 qui permet d'éliminer le temps et conduit à la courbe $W = f(\Delta P)$. C'est ainsi que nous avons mesuré la période d'induction τ, la vitesse de la réaction au maximum de vitesse W_M et le facteur de ramification φ (cf lère partie).

De deux ballons de concentration donnée (20% par exemple en RH), l'un contenant du mélange propane-oxygène, l'autre du mélange propylène-oxygène, nous avons préparé dans de petits ballons de un litre des mélanges contenant respectivement 10, 20, 30% etc... du mélange propylène-oxygène. Par exemple, quand on dit 10% de propylène, cela veut dire 10% du mélange propylène-oxygène et 90% du mélange propane-oxygène.

DEFINITION DE X ET Y

Le mélange ternaire propane-propylène-oxygène peut être défini en utilisant deux paramètres x et y.

Le pourcentage de propylène dans le mélange propane-propylène est représenté par :

$$x = 100 \frac{\text{propylène}}{\text{propane+propylène}}$$

et le pourcentage d'hydrocarbure (propane+propylène) dans le mélange total par :

$$y = 100 \frac{\text{propane + propylène}}{\text{propane + propylène + oxygène}}$$

II - ZONE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE :

Entre 350 et 380°C se situe la zone du coefficient négatif de température : la vitesse de la réaction diminue quand la température s'élève, passe par un minimum puis augmente de nouveau.

Par contre, la période d'induction τ diminue fortement entre 300 et 340°C et cette diminution s'amortit aux températures élevées.

Ainsi, pour une pression et une concentration données (220 torrs- y = 35%), on a pu suivre l'évolution des courbes τ et W_M en fonction de la température quand on remplace du propane par du propylène (fig. 19a et 19b).

Pour des raisons de netteté, nous ne présentons que cinq courbes pour chaque figure pour bien montrer leur évolution quand nous remplaçons du propane par du propylène.

D'après ces figures, le remplacement du propane par de faibles quantités de propylène (x=20) ne modifie pas l'allure caractéristique des courbes du propane mais pour de grandes quantités de propane remplacées (x=80) , l'allure des courbes se rapproche davantage de celle du propylène.

III - ETUDE DE LA VARIATION DE LA PERIODE D'INDUCTION τ (θ =430°C)

En portant τ en fonction du pourcentage x de propylène dans le mélange, nous obtenons pour une concentration totale donnée en hydrocarbure (y=cte) une courbe d'allure parabolique. Pour des valeurs différentes de y nous obtenons un réseau de courbes (fig.20a) Nous remarquons que ces courbes $\tau = f(x)$ ne sont pas linéaires, il en résulte un effet d'inhibition au voisinage de l'un ou l'autre des constituants purs.

A l'aide de ce réseau, il est facile de déterminer l'allure caractéristique des courbes $\tau = f(y)$ pour une concentration x quelconque et en particulier pour x = 0 c'est-à-dire le propane et x = 100 c'est-à-dire le propylène (fig 20b).

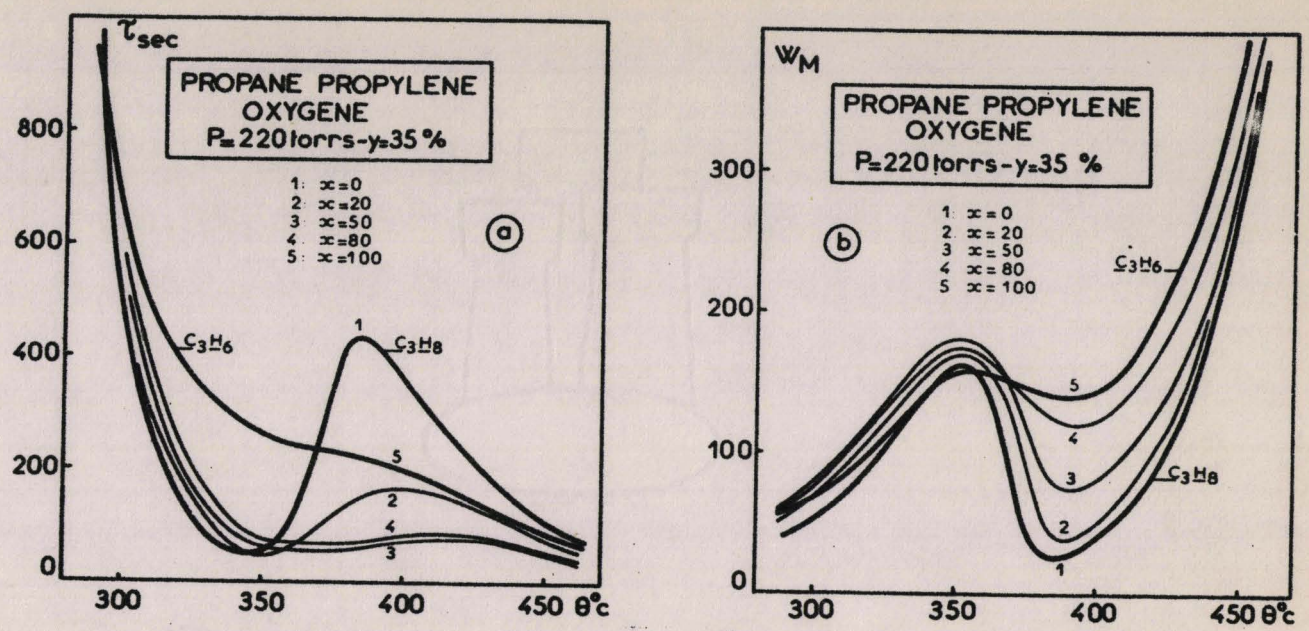


Fig. 19

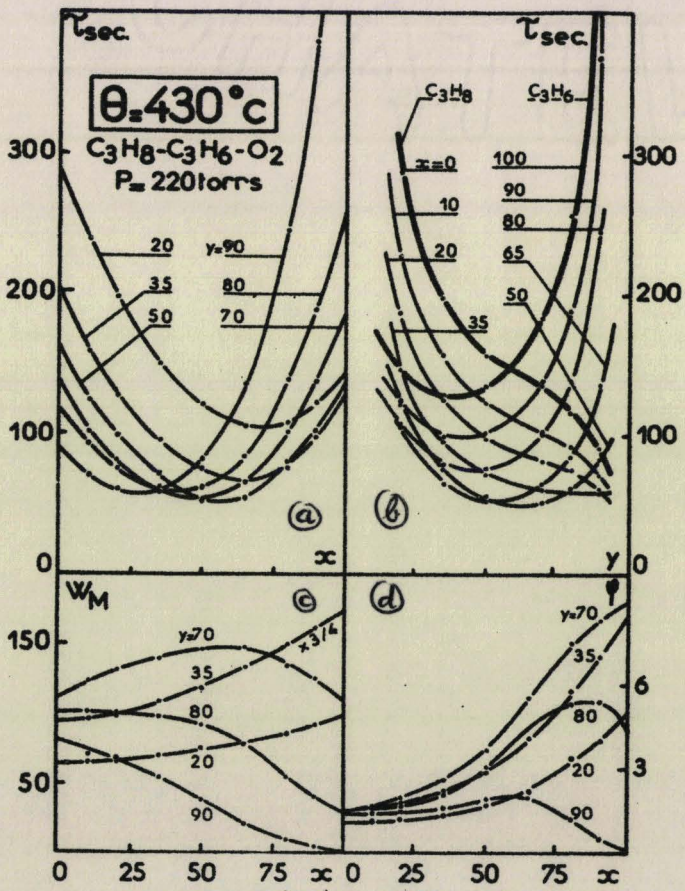


Fig. 20

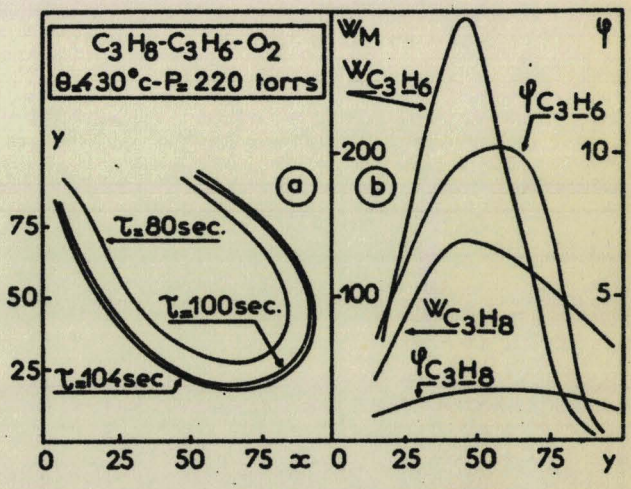


Fig. 21

BUS
LILLE

Nous constatons que le remplacement du propane par 10 ou 20% de propylène (6 ou 12 torrs de propylène dans 60 torrs de RH au total avec RH = propane + propylène) n'a pas modifié l'allure de la courbe $\tau = f(y)$ du propane pur mais à partir de 35% de propylène remplacé, l'allure de $\tau = f(y)$ change. En continuant à remplacer le propane par le propylène, nous retrouvons l'allure caractéristique de la courbe $\tau = f(y)$ du propylène pur.

En coupant le réseau de courbes $\tau = f(x)$ par des droites parallèles à l'axe des x (τ=cte) on obtient une série de boucles (fig. 21a).

IV - ETUDE DE LA VARIATION DE LA VITESSE MAXIMALE DE LA REACTION W_M (θ = 430°C)

En portant W_M en fonction du pourcentage x de propylène dans le mélange total (fig. 20c), nous constatons que pour de faibles concentrations y en hydrocarbure les courbes $W_M = f(x)$ ont leur concavité tournée vers le haut, par contre pour des concentrations $y > 50$ cette concavité est dirigée vers le bas.

Pour les mélanges hydrocarbure-oxygène sans propane (x=100) ou sans propylène (x=0), la vitesse maximale W_M est fonction de la concentration en oxygène de la façon indiquée sur la figure $W_M = f(y)$ (fig. 21b). Pour le propylène W_M passe par un maximum prononcé aux environs de 50-60% puis décroit fortement alors que dans les mêmes conditions pour le propane pur W_M passe par un maximum relativement moins marqué et diminue ensuite régulièrement.

V - ETUDE DE LA VARIATION DU FACTEUR DE RAMIFICATION φ (θ = 430°C)

L'évolution du facteur de ramification $\varphi = f(x)$ est assez différente de celle de la vitesse W_M (fig. 20d).

Nous remarquons que le facteur de ramification $\varphi_{C_3H_8}$ correspondant à l'oxydation du propane seul (x=0) ne varie pratiquement pas avec la concentration en oxygène (fig. 21b). Par contre pour le propylène seul (x=100), le facteur de ramification $\varphi_{C_3H_6}$ varie énormément passe par un maximum aux environs de 50-65% puis diminue fortement.

Il en résulte que, dans l'oxydation des hydrocarbures les oléfines sont relativement plus réactives vis-à-vis de l'oxygène que les hydrocarbures saturés.

Dans le cas des mélanges propane-propylène le facteur de ramification global φ varie pour une concentration en oxygène donnée (y=cte) de la façon indiquée sur la figure 20d. Nous constatons que le remplacement du propane par des concentrations notables en propylène $0 < x < 50\%$ n'a pratiquement pas d'influence sur le facteur de ramification.

CHAPITRE II

RESULTATS ANALYTIQUES

L'étude précédente est avantageusement complétée par l'analyse des produits formés par polarographie et chromatographie en phase gazeuse. Ces analyses ont été réalisées dans le domaine de réaction lente de haute température ($\theta = 430°C$) sous une pression de 170 torrs et pour des concentrations variables x et y.

Compte tenu des résultats analytiques obtenus dans l'oxydation du propylène ou du propane seul (cf 2ème partie Chap. IV) nous avons suivi l'évolution du peroxyde d'hydrogène, des aldéhydes supérieurs, du formaldéhyde et de l'oxyde de propylène au maximum de vitesse de la réaction W_M pour x variant entre 0 et 100 et pour différentes concentrations en oxygène (y variant entre 0 et 100).

Bien que tous ces produits ne passent pas par une concentration maximale au maximum de vitesse, nous pensons que leur évolution à ce stade d'avancement de la réaction peut caractériser cette réaction.

Les résultats peuvent être groupés en deux séries suivant que l'on fait varier x ou y en gardant l'autre paramètre constant. Nous obtenons ainsi les faisceaux représentés sur les figures 22 et 23.

I - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE DANS LE MELANGE (fig.22)

L'évolution du formaldéhyde, des aldéhydes supérieurs et de l'oxyde de propylène est semblable dans les trois cas : quand y croit la concentration de ces produits augmente, passe par un maximum puis décroit. Ce maximum se déplace vers des concentrations en oxygène plus élevées quand nous passons du propane seul (x=0) au propylène seul (x=100).

Le peroxyde d'hydrogène évolue de la même façon mais la situation est inversée : quand la concentration en propylène augmente le maximum se déplace vers des concentrations plus faibles en oxygène.

Le remplacement du propane par du propylène augmente donc la quantité d'aldéhydes et d'oxyde de propylène mais diminue par contre celle de peroxyde d'hydrogène. Examinons maintenant plus en détail l'influence de la concentration en propylène.

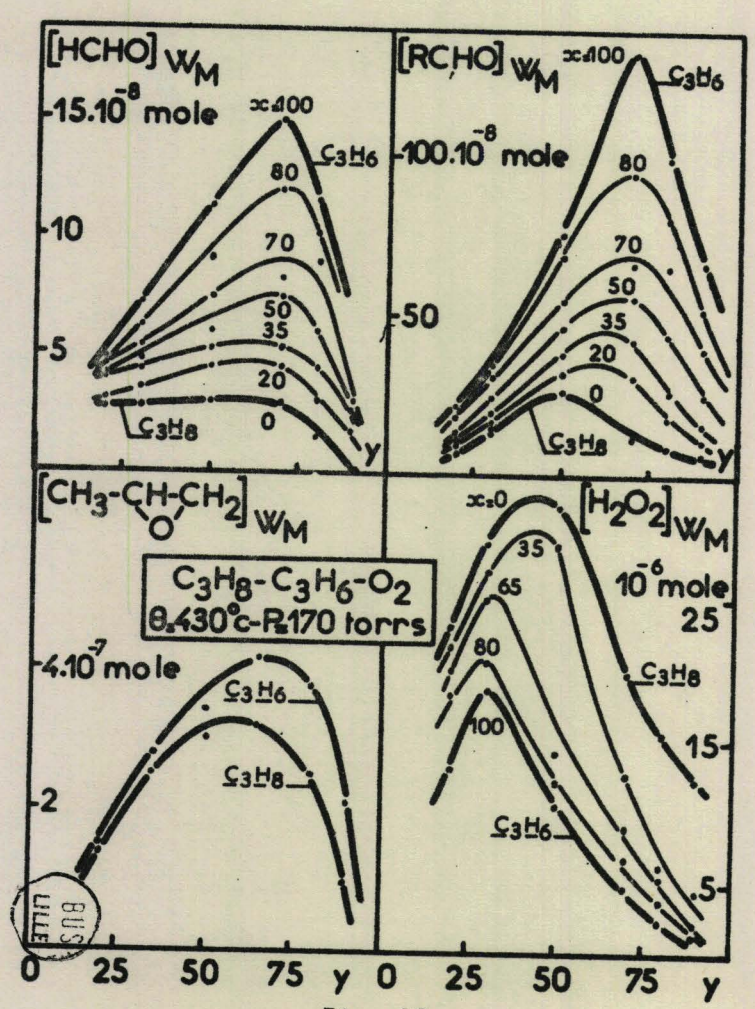

[HCHO] WM
15.10⁻⁸ mole
x=100
C3H6
80
70
50
35
20
0
C3H8
10
5
y
[RCHO] WM
100.10⁻⁸ mole
50
[CH3-CH-CH2] WM
O
C3H8-C3H6-O2
θ=430°c-P=170 torrs
4.10⁻⁷ mole
2
[H2O2] WM
x=0
65
100
10⁻⁶ mole
25
15
5
0 25 50 75 y

Fig. 22

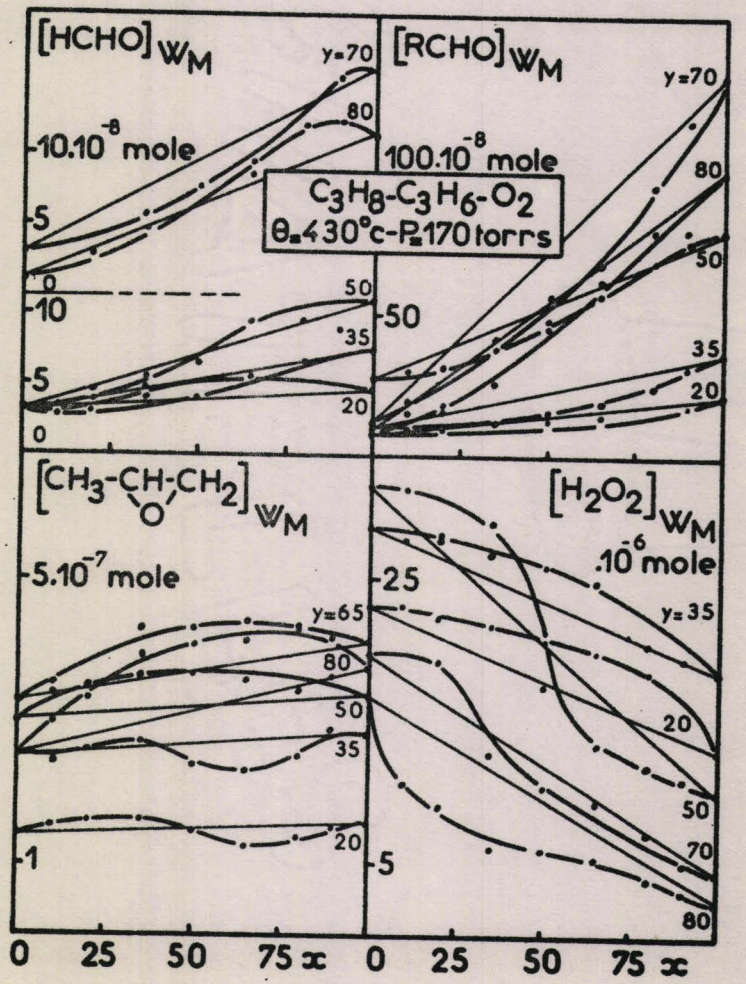

[HCHO] WM
y=70
80
10.10⁻⁸ mole
C3H8-C3H6-O2
θ=430°c-P=170 torrs
50
35
20
0
10
5
[RCHO] WM
100.10⁻⁸ mole
[CH3-CH-CH2] WM
O
5.10⁻⁷ mole
y=65
1
[H2O2] WM
.10⁻⁶ mole
25
y=35
70
0 25 50 75 x

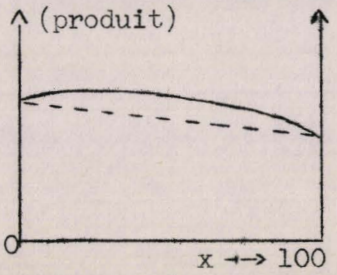
Fig. 23

II - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PROPYLENE DANS LE MELANGE PROPANE-PROPYLENE (fig. 23).

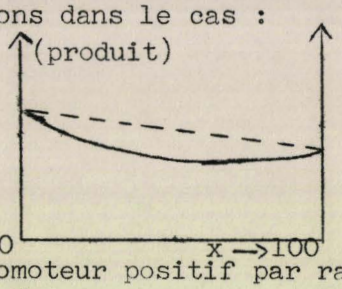
Les résultats sont rassemblés dans les faisceaux de courbes de la figure 23 obtenus pour différentes valeurs de la concentration en oxygène y.

L'examen de ces faisceaux nous permet de définir théoriquement quand on remplace du propane par du propylène:

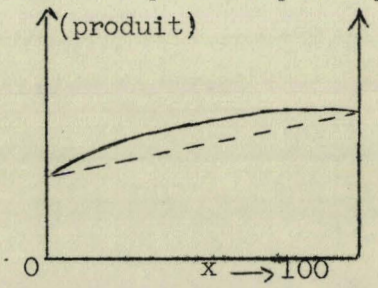
1) un effet inhibiteur positif par rapport à la loi des mélanges si nous nous trouvons dans le cas représenté ci-contre :



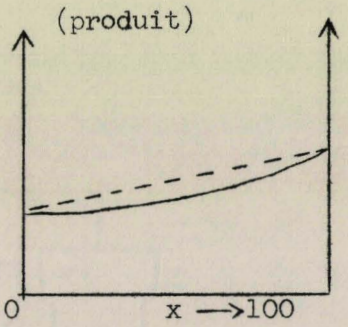
2) un effet inhibiteur négatif par rapport à la loi des mélanges si nous nous trouvons dans le cas :



3) un effet promoteur positif par rapport à la loi des mélanges si nous avons :



4) un effet promoteur négatif par rapport à la loi des mélanges si nous avons :



La loi des mélanges qui correspond à la droite tracée en pointillé joignant les points obtenus pour x = 0 et x = 100 ne serait vérifiée que si les deux hydrocarbures s'oxydaient séparément pour leur propre compte.

Si la co-oxydation des deux hydrocarbures favorise la formation d'un composé, on devrait s'attendre à un effet promoteur ou inhibiteur positif.

Dans le cas du peroxyde d'hydrogène l'effet global est inhibiteur positif ou négatif suivant les valeurs de y

y	Inhibiteur positif +	Inhibiteur négatif -
20 35	quel que soit x	
50	$0 < x < 50$	$50 < x < 100$
70	$0 < x < 30$	$30 < x < 100$
80		quel que soit x

En résumé, pour des faibles valeurs de y l'effet est inhibiteur positif quel que soit x et pour de fortes valeurs de y cet effet est positif pour x petit et négatif pour x grand.

Des considérations du même ordre pourraient être établies pour les aldéhydes pour lesquels l'effet promoteur est pratiquement toujours négatif, et pour l'oxyde de propylène.

Pour ce dernier, nous constatons un effet promoteur positif très marqué pour des valeurs élevées de y quel que soit x, qui se transforme en effet inhibiteur pour des faibles concentrations en oxygène et des valeurs de x élevées (cf tableau suivant).

y	Promoteur positif +	Promoteur négatif -
20 35	$0 < x < 50$	$50 < x < 100$
50 65 80	quel que soit x	

Envisageons maintenant les processus de formation de ces divers composés.

1) FORMATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE

La formation du peroxyde d'hydrogène provient des deux réactions principales :

$$C_3H_8 + {}^{\bullet}HO_2 \longrightarrow {}^{\bullet}C_3H_7 + H_2O_2 \qquad (1)$$

$$C_3H_6 + {}^{\bullet}HO_2 \longrightarrow {}^{\bullet}C_3H_5 + H_2O_2 \qquad (2)$$

En admettant comme KNOX que les radicaux $HO_2^{\bullet}$ s'additionnent facilement sur la double liaison du propylène pour donner des époxydes et en même temps arrachent un H d'une molécule de propylène pour former du peroxyde d'hydrogène, la quantité de H_2O_2 formée dans le cas du propylène est donc peu importante. Expérimentalement, nous constatons que la quantité de H_2O_2 formée dans le cas du propane est très importante. Il en résulte que le remplacement du propane par du propylène diminuera la quantité de H_2O_2 formée. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par SATTERFIELD et REID (21).

La formation du peroxyde d'hydrogène dépend beaucoup de la surface du réacteur comme de la température et de la concentration. Avec un réacteur en verre ou en verre recouvert de sel, on trouve peu de peroxyde d'hydrogène mais avec un réacteur en pyrex ou en silice, les quantités de peroxyde d'hydrogène augmentent. Les quantités de H_2O_2 semblent augmenter avec la température mais à haute température il y a souvent décomposition du peroxyde d'hydrogène par un mécanisme hétérogène pour donner $H_2O + \frac{1}{2} O_2$ même sur des surfaces inertes et également par un mécanisme homogène.

2) FORMATION DE L'ACETALDEHYDE

Dans l'oxydation du propylène à haute température, la décomposition de l'époxyde fournira des radicaux $^{\bullet}CH_2CHO$ qui peuvent réagir sur une molécule de propylène pour former CH_3CHO suivant :

$$CH_3\text{-}CH(O)\text{-}CH_2 + M \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_2CHO + M$$

$$^{\bullet}CH_2\text{-}CHO + C_3H_6 \longrightarrow CH_3CHO + {}^{\bullet}C_3H_5$$

Par contre, dans l'oxydation du propane, CH_3CHO se forme vraissemblablement à partir du peroxyde d'isopropyl.

$$CH_3\text{-}CH(OO^{\bullet})\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3CHO + {}^{\bullet}CH_3O$$

CH_3CHO formé réagit facilement avec les radicaux libres suivant :

$$CH_3\text{-}CHO + R^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3CO + RH \qquad (1)$$

CH_3CO instable peut se décomposer en $^{\bullet}CH_3$ et CO.

Par ailleurs, il y a une autre réaction compétitive qui tend à faire disparaître CH_3CHO. LETORT, NICLAUSE, (33) ont, en effet, montré que l'oxygène catalyse la décomposition de CH_3CHO suivant:

$$CH_3\text{-}CHO + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3CO + {}^{\bullet}HO_2 \qquad (2)$$

Le rôle du propylène est dès lors de diminuer la concentration en radicaux alcoyle suivant :

$$C_3H_6 + R^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}C_3H_5 + RH$$

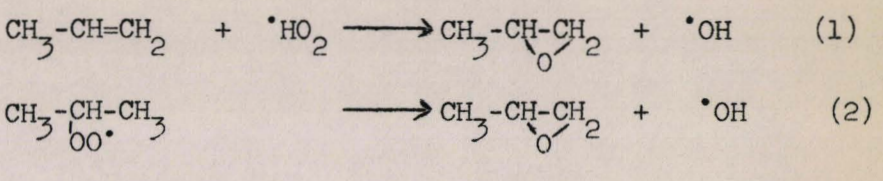
et de réagir avec $^{\bullet}CH_3CO$ pour redonner CH_3CHO suivant :

$$^{\bullet}CH_3\text{-}CO + C_3H_6 \longrightarrow CH_3\text{-}CHO + {}^{\bullet}C_3H_5$$

Il en résulte que le remplacement du propane par du propylène augmentera la quantité d'acétaldéhyde formée et ceci est en bon accord avec l'expérience.

3) FORMATION DE L'OXYDE DE PROPYLENE :

La formation de l'oxyde de propylène provient de deux réactions suivantes :



(1)

(2)

Or, le propylène s'époxyde plutôt qu'il s'hydroperoxyde en raison de l'addition relativement facile des radicaux $^{\bullet}HO_2$ sur la double liaison du propylène, il en résulte que le remplacement du propane par du propylène augmentera la quantité d'oxyde de propylène formée et la co-oxydation du propane propylène favorise la formation de l'oxyde de propylène (effet promoteur positif).

CHAPITRE III

REPRESENTATION MATHEMATIQUE DES VARIATIONS DES PERIODES D'INDUCTION DES MELANGES

La méthode que nous avons utilisée nous a permis de constater que les courbes de variation des périodes d'induction τ en fonction du pourcentage de propylène dans le mélange total présentent une allure parabolique assez marquée. Il nous semble logique d'essayer de représenter des courbes sous la forme : $\tau = ax^2 + bx + c$.(1) avec a, b, c, comme constantes .

I - PRINCIPE DE LA METHODE :

Nous utilisons les paramètres x et y définis précédemment avec la modification suivante :

$$x = \frac{C_3H_6}{C_3H_6 + C_3H_8} \quad \text{et} \quad y = \frac{C_3H_6 + C_3H_8}{C_3H_6 + C_3H_8 + O_2}$$

c'est-à-dire $0 \leqslant x \leqslant 1$ $\qquad$ $0 \leqslant y \leqslant 1$

Désignons par :

τ_m la période d'induction correspondant au minimum de la parabole pour un mélange donné x_m

τ_a la période d'induction correspondant au mélange de propane-oxygène désigné comme il s'agit du propane pur (x=0)

τ_e la période d'induction correspondant au mélange de propylène-oxygène désigné comme il s'agit du propylène pur (x=1)

Considérons une parabole quelconque (fig.20a) passant par 3 points τ_a, τ_e et τ_m dans le système de coordonnées $\tau = f(x)$

Le minimum de la parabole correspondra à $\frac{d\tau}{dx} = 0$

On aura donc $\frac{d\tau}{dx} = 0 = 2ax + b$ et on tire $x_{min} = -\frac{b}{2a}$

En portant la valeur de x dans l'équation (1), il vient

$$\tau_m = -\frac{b^2}{4a} + c$$

Quand x = 0 $\tau = \tau_a = c$ il en résulte que $\tau_a - \tau_m = \frac{b^2}{4a}$

Connaissant τ_a et τ_m, on peut en déduire les valeurs des constantes a, b, c, pour chaque valeur de y.

II - MISE EN EQUATION DES COURBES EXPERIMENTALES :

La première série de courbes expérimentales est le faisceau (fig.20a) des 6 courbes $\tau = f(x)$ tracées pour les 6 valeurs de y envisagées. Les courbes de ce faisceau (F_1) sont déterminées par les points expérimentaux contenus dans le tableau n° 1.

TABLEAU n° 1

x \ y	0,20	0,35	0,50	0,70	0,80	0,90
0	287	I98	I58	I38	II6	90
0,1	238	I57	I23	I0I	92	7I
0,20	I98	I26	98	8I	75	6I
0,35	I50	95	72	6I	59	59
0,50	I22	75	56	52	6I	82
0,65	I06	65	53	64	84	I36
0,80	I08	78	76	I02	I39	245
0,90	I23	99	I02	I38	I89	370
1	I46	I29	I36	I84	257	509

La seconde série a été obtenue à partir de la première de la façon suivante : nous coupons le faisceau (F_1) par des droites d'ordonnées τ_M = 60, 80, 100, 120, 140 secondes etc... qui donnent à chaque fois un couple de valeurs x_1 et x_2. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau n° 2, elles définissent le faisceau F_2 des courbes y = f(x). (fig 21a).

TABLEAU n° 2

τ_M	60		80		100		120		140	
y	x_1	x_2	x_1	x_2	x_1	x_2	x_1	x_2	x_1	x_2
0,20	-	-	-	-	-	-	0,520	0,880	0,405	0,975
0,35	-	-	0,455	0,815	0,315	0,905	0,220	0,975	0,147	-
0,50	0,450	0,725	0,300	0,820	0,190	0,895	0,110	0,955	0,045	-
0,70	0,355	0,615	0,210	0,725	0,110	0,795	0,045	0,855	-	0,905
0,80	0,335	0,475	0,165	0,630	0,055	0,700	-	0,755	-	0,802
0,90	0,205	0,360	0,050	0,490	-	0,560	-	0,610	-	0,650

1°) RECHERCHE PREALABLE APPROXIMATIVE DE L'ALLURE PARABOLIQUE DES COURBES EXPERIMENTALES (Faisceau F_1)

Nous utilisons pour cela, la"méthode des moyennes" qui nous permet d'arriver à des résultats assez satisfaisants.

Soit la parabole représentée par la formule

$\tau = ax^2 + bx + c$ (1)

Ses coordonnées vérifient donc $\tau_1 = ax_1^2 + bx_1 + c$ (2)

d'où $\tau - \tau_1 = a(x^2 - x_1^2) + b(x - x_1)$

On en déduit $$\frac{\tau - \tau_1}{x - x_1} = a(x + x_1) + b \qquad (3)$$

Sur un graphique (fig.24.1) nous avons porté $\frac{\tau - \tau_1}{x - x_1}$ en ordonnées, et x en abscisses en prenant $x_1 = 0,50$.

L'alignement fourni par les points obtenus est correct pour y = 0,20, 0,35, 0,50, 0,70, 0,80 mais un peu moins pour y = 0,90. Par ailleurs, pour les fortes valeurs de x, les points s'éloignent quelque peu des droites. Ces réserves faites, nous pouvons envisager pour chaque courbe du faisceau (F_1) une équation de la forme $\tau = ax^2 + bx + c$.

2°) CALCUL DES COEFFICIENTS a, b, c,

Envisageons tout d'abord le cas simple d'une droite d'équation y=mx ou y=px + q

a) Droite y = mx

Considérons n points expérimentaux alignés suivant cette droite. On peutécrire :

$$m = \frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2} = \frac{y_n}{x_n} = \frac{y_1 + y_2 + \dots y_n}{x_1 + x_2 + \dots x_n}$$

$$m = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} y_i}{\sum_{i=1}^{i=n} x_i} = \frac{\Sigma y}{\Sigma x}$$

La pente s'obtient donc simplement en divisant la somme des ordonnées par la somme des abscisses.

La relation $m = \frac{\Sigma y}{\Sigma x}$ peut s'écrire $\Sigma y - m \Sigma x = 0$

c'est-à-dire $\Sigma y - \Sigma mx = \Sigma y_{exp.} - \Sigma y_{calc.} = 0$ ou

$$\Sigma (y_{exp.} - y_{calc.}) = 0$$

ce qui exprime que la somme algébrique des écarts par rapport à la droite supposée est nulle ou encore que les erreurs positives compensent les erreurs négatives.

b) Droite y = px + q

La condition d'équilibre des erreurs positives et des erreurs négatives s'écrit ici :

$\Sigma (y_{exp.} - y_{calc.}) = 0$ soit $\Sigma(y-px-q) = 0$ ou enfin $\Sigma y = \Sigma px + \Sigma q$

Deux constantes p et q devant être évaluées, les points expérimentaux sont répartis en 2 séries aussi proches que possible par le nombre (soit n et n').

Deux équations interviennent qui peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{i=n} y_i = \sum_{i=1}^{i=n} px_i + \sum_{i=1}^{i=n} q \\ \sum_{i'=1}^{i'=n'} y_{i'} = \sum_{i'=1}^{i'=n'} px_{i'} + \sum_{i'=1}^{i'=n'} q \end{cases} \quad \text{soit plus généralement} \quad \begin{cases} p\sum_{1}^{n} x^1 + q\sum_{1}^{n} x^0 = \sum_{1}^{n} y \\ p\sum_{1}^{n'} x^1 + q\sum_{1}^{n'} x^0 = \sum_{1}^{n'} y \end{cases}$$

et plus simplement :

$$p\Sigma x + q\Sigma q = \Sigma y$$
$$p\Sigma' x + q\Sigma' q = \Sigma' y$$

Pour résoudre ce système il suffira de calculer 3 déterminants (2.2). Il vient :

$$p = \frac{D_p}{D} = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma y & \Sigma \\ \Sigma' y & \Sigma' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Sigma x & \Sigma \\ \Sigma' x & \Sigma' \end{vmatrix}} \quad \text{et} \quad q = \frac{D_q}{D} = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma x & \Sigma y \\ \Sigma' x & \Sigma' y \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Sigma x & \Sigma \\ \Sigma' x & \Sigma' \end{vmatrix}}$$

c) Parabole $y = ax^2 + bx + c$

Les points expérimentaux doivent être cette fois répartis de la même façon en 3 séries de n points puisqu'il y a 3 grandeurs a, b, c, à déterminer. Il vient, de la même façon que précédemment :

$$a\Sigma x^2 + b\Sigma x + c\Sigma = \Sigma y$$
$$a\Sigma' x^2 + b\Sigma' x + c\Sigma' = \Sigma' y$$
$$a\Sigma'' x^2 + b\Sigma'' x + c\Sigma'' = \Sigma'' y$$

d'où les coefficients :

$$a = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma y & \Sigma x & \Sigma \\ \Sigma' y & \Sigma' x & \Sigma' \\ \Sigma'' y & \Sigma'' x & \Sigma'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Sigma x^2 & \Sigma x & \Sigma \\ \Sigma' x^2 & \Sigma' x & \Sigma' \\ \Sigma'' x^2 & \Sigma'' x & \Sigma'' \end{vmatrix}} = \frac{D_a}{D} \; ; \; b = \frac{D_b}{D} \; ; \; c = \frac{D_c}{D} \text{ avec } \begin{cases} D_b = \begin{vmatrix} \Sigma x^2 & \Sigma y & \Sigma \\ \Sigma' x^2 & \Sigma' y & \Sigma' \\ \Sigma'' x^2 & \Sigma'' y & \Sigma'' \end{vmatrix} \\ D_c = \begin{vmatrix} \Sigma x^2 & \Sigma x & \Sigma y \\ \Sigma' x^2 & \Sigma' x & \Sigma' y \\ \Sigma'' x^2 & \Sigma'' x & \Sigma'' y \end{vmatrix} \end{cases}$$

3°) RESULTATS ET CONCLUSIONS :

Nous avons donc résolu le système qui nous intéresse.

$$a\Sigma x^2 + b\Sigma x + c\Sigma = \Sigma_\tau$$
$$a\Sigma' x^2 + b\Sigma' x + c\Sigma' = \Sigma'_\tau$$
$$a\Sigma'' x^2 + b\Sigma'' x + c\Sigma'' = \Sigma''_\tau$$

en effectuant le calcul des coefficients a, b, c, pour les 6 valeurs de y figurant dans le tableau 1 à savoir

$$y = 0{,}20,\ 0{,}35,\ 0{,}50,\ 0{,}70,\ 0{,}80,\ 0{,}90$$

Pour chaque valeur de y, nous disposions de 9 points (x, τ) expérimentaux. Nous avons donc pu utiliser 3 séries de 3 points et écrire $\mathcal{E} = 3$, $\mathcal{E}' = 3$, $\mathcal{E}'' = 3$.

Les coefficients a, b, c, déterminés nous avons calculé

- les valeurs de $\tau_{calc.}$
- les différences $(\tau_{exp.} - \tau_{calc.})$
- les erreurs relatives algébriques $\dfrac{\tau_{exp.} - \tau_{calc.}}{\tau_{exp.}}$

A titre d'exemples, nous présentons le tableau n° 3 des calculs effectués pour la valeur y = 0,35. Les coefficients a, b, c, obtenus a = 348,3, b= -421,3 et c = 196,6 nous donnent l'expression cherchée $\tau_{calc.} = 348{,}3x^2 - 421{,}3\,x + 196{,}6$.

BUS LILLE

TABLEAU n° 3

x	x^2	$\tau_{exp.}$	τ_{calc}	$\tau_{exp.} - \tau_{calc.}$	$\dfrac{\tau_{exp.} - \tau_{calc}}{\tau_{exp.}}$ %
$\mathcal{E}=3$ 0	0	198	196,6	+ 1,4	+ 0,7
0,1	0,01	157	157,9	- 0,9	- 0,6
0,2	0,04	126	126,3	- 0,3	- 0,2
$\mathcal{E}x=$ 0,3	$\mathcal{E}x^2=0{,}05$	$\mathcal{E}\tau=481$			
$\mathcal{E}'=3$ 0,35	0,1225	95	91,8	+ 3,2	+ 3,4
0,50	0,25	75	73	+ 2,0	+ 2,7
0,65	0,4225	65	69,9	- 4,9	- 7,5
$\mathcal{E}'x=$ 1,50	$\mathcal{E}'x^2 = 0{,}795$	$\mathcal{E}'\tau=235$			
$\mathcal{E}''=3$ 0,8	0,64	78	82,5	- 4,5	- 5,8
0,9	0,81	99	99,6	- 0,6	- 0,6
1	1	129	123,6	+ 6,6	+ 5,1
$\mathcal{E}''x=$ 2,7	$\mathcal{E}''x^2 = 2{,}45$	$\mathcal{E}''\tau=306$			

Les résultats obtenus pour les 6 valeurs de y sont présentés dans le tableau n° 4.

TABLEAU n° 4

y	$\tau_{calc.} = ax^2 + bx + c$	$\sum_{1}^{9}(\tau_{exp.} - \tau_{calc})$	$\frac{1}{9}\sum_{1}^{9}\frac{\tau_{exp.} - \tau_{calc}}{\tau_{exp}}$ %
0,20	$\tau = 378\ x^2 - 522,2x + 286,9$	+ 0,2	- 0,15
0,35	$\tau = 348,3\ x^2 - 421,3x + 196,6$	+ 2,0	- 0,50
0,50	$\tau = 363,7\ x^2 - 390,8x + 159,3$	+ 0,6	- 0,35
0,70	$\tau = 428,6\ x^2 - 385,2x + 138$	+ 0,2	+ 1,64
0,80	$\tau = 505,5\ x^2 - 379,7x + 123,9$	- 0,1	+ 0,52
0,90	$\tau = 870,3\ x^2 - 494,5x + 108,9$	+ 0,6	+ 2,45

Les résultats fort satisfaisants mettent donc bien en évidence l'allure parabolique des courbes $\tau = f(x)$ du faisceau F_1.

III - EQUATIONS ET CALCULS DES COURBES DU FAISCEAU F_2

Ces équations une fois déterminées, nous pourrons calculer les coordonnées d'un certain nombre de points afin de reconstruire les courbes du faisceau F_2 (fig. 21 a).

1°) EQUATION GENERALE :

Le faisceau se présente sous l'aspect d'une courbe $y = f(x)$ pour τ = Cte, soit $F(x,y,\tau) = 0$

Or τ, pour une valeur donnée de y, s'exprime par $\tau = ax^2 + bx + c$ (1).

nous allons devoir remplacer dans cette équation, a,b,c, par des expressions ne dépendant que de y.

Comme τ_a et τ_e sont les valeurs de τ pour le propane pur et le propylène pur, on peut écrire pour $x = 0 \quad \tau = \tau_a = c$

$$x = 1 \quad \tau = \tau_é = a + b + c$$

Une autre relation nécessaire nous est fournie par la courbe construite, à partir du faisceau F_1, en portant en abscisses y et en ordonnées l'abscisse x_m du sommet des paraboles correspondant aux diverses valeurs de y.

La courbe $x_m = f(y)$ qui apparaît sur la figure peut être représentée par une droite qui ne passe pas par l'origine si l'on excepte le point y = 0,90 ; elle est donc de la forme :

$$x_m = \alpha y + \beta$$

Or, (1) nous fournit l'abscisse du sommet d'une parabole F_1 soit $x_m = -\frac{b}{2a}$, nous disposons donc de 3 relations :

$$c = \tau_a \qquad (1)$$

$$a + b + c = \tau_e \qquad (2)$$

$$-\frac{b}{2a} = \alpha y + \beta \qquad (3)$$

On en déduit donc :

$$a = \frac{1}{1 - 2(\alpha y + \beta)} (\tau_e - \tau_a) \qquad b = \frac{-2(\alpha y + \beta)}{1-2(\alpha y + \beta)} (\tau_e - \tau_a)$$

$$c = \tau_a$$

L'équation générale cherchée sera donc :

$$\frac{1}{1-2(\alpha y+\beta)}(\tau_e - \tau_a)x^2 - \frac{2(\alpha y + \beta)}{1-2(\alpha y+\beta)} (\tau_e - \tau_a)\, x + \tau_a - \tau = 0 \qquad (2)$$

qui peut s'écrire $Ax^2 + Bx + C = 0$ où A, B, C, sont des fonctions de y et τ. Nous avons bien là l'expression du faisceau $F(x,y,\tau) = 0$

2°) REPRESENTATION DES COURBES

Pour chaque valeur de y, nous allons calculer les coefficients A et B, puis nous remplacerons dans C, τ par les valeurs envisagées soit 60, 80, 100, 120, 140 secondes. Le trinôme du second degré en résultant nous fournira les couples de valeurs (x_1, x_2) nous permettant de reconstruire les courbes du faisceau F_2.

a) Calcul de α et de β

Soit $x_m = \alpha y + \beta$ nous avons calculé l'abscisse x_m du sommet de chaque parabole, à partir de (1) et porté sur un graphique les valeurs obtenues pour chaque valeur de y.

La droite tracée (fig. 24.2) nous donne $\alpha = -0{,}497$ et $\beta = 0{,}785$.

b) Calcul de τ_a et τ_e –

A partir du faisceau expérimental F_1, nous avons tracé les courbes $\tau_a = f(y)$ et $\tau_e = f(y)$ (fig. 24.3) nous avons déterminé pour ces 2 courbes des équations de la forme

$\tau_a = -\rho_k \operatorname{sh}(k\varphi)$ avec $\varphi = f(y)$ et $\tau_e = \rho_{k'} \operatorname{ch}(k'\varphi')$ avec $\varphi' = f(y)$

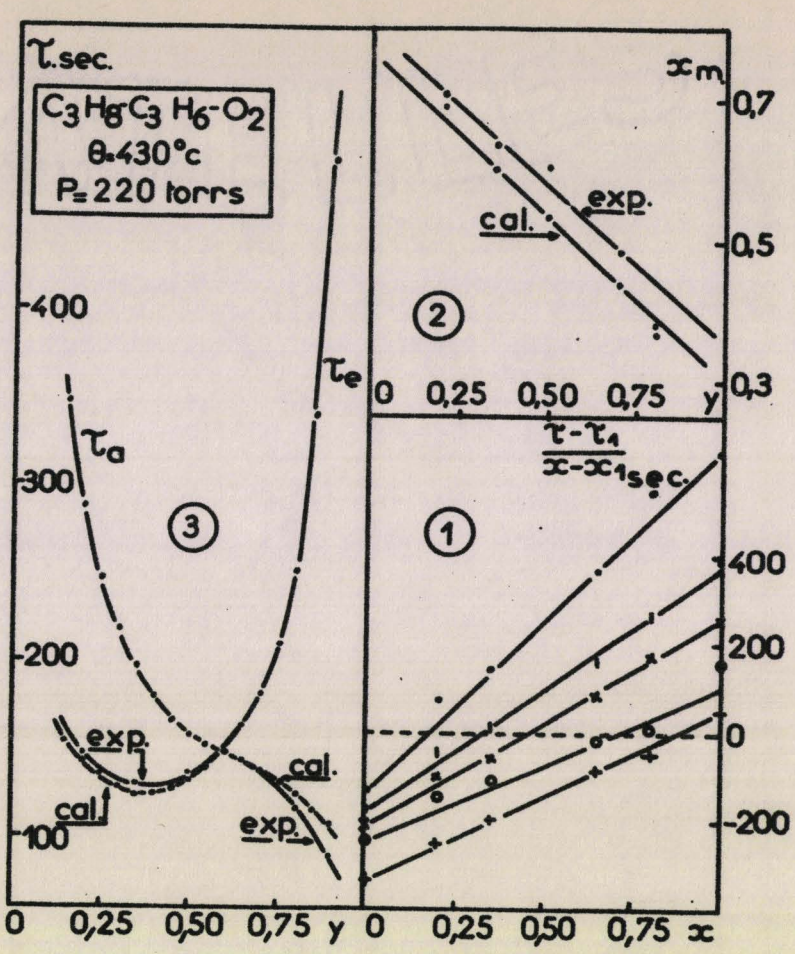


Fig. 24

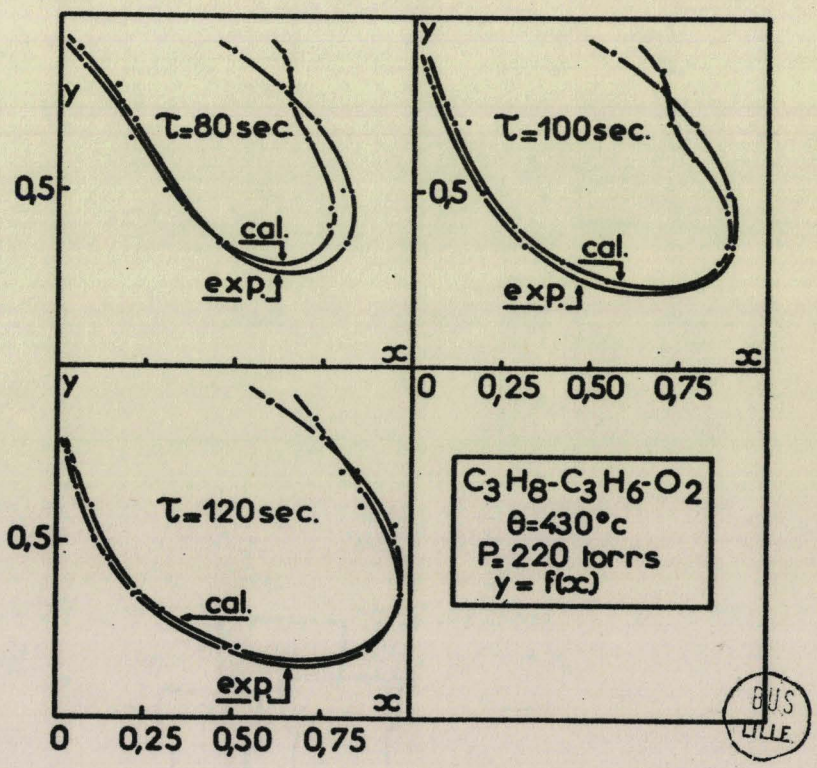


Fig. 25

BUS LILLE

k, k', ρ_k, $\rho_{k'}$, étant des nombres positifs entiers ou fractionnaires.

Malgré les bons résultats obtenus, il nous a semblé plus simple de calculer τ_a et τ_e à partir des équations du tableau n° 4, les erreurs étant alors aussi faibles qu'avec les fonctions paraboliques ci-dessus envisagées.

Nous dressons donc le tableau n° 5 qui permet de déterminer τ_a et $\tau_e = f(y)$ ainsi que A, B, C.

TABLEAU n° 5

y	τ_e	τ_a	$\tau_e - \tau_a$	$-2(\alpha y+\beta)$	$1-2(\alpha y+\beta)$	A	B	C
0,15	154	346	-192	-1,461	- 0,461	416,5	-608,4	346 $-\tau$
0,20	142,7	286,9	-144,2	-1,371	- 0,371	388,7	-532,9	286,9$-\tau$
0,25	135	246	-111	-1,321	- 0,321	345,8	-456,8	246 $-\tau$
0,30	128	218	- 90	-1,272	- 0,272	330,9	-420,9	218 $-\tau$
0,35	123,6	196,6	- 73	-1,222	- 0,222	328,8	-401,8	196,6$-\tau$
0,40	124,5	179	- 54,5	-1,172	- 0,172	316,9	-371,4	179 $-\tau$
0,45	128	167	- 39	-1,123	- 0,123	317,1	-356,1	167 $-\tau$
0,50	132,2	159,3	- 27,1	-1,073	- 0,073	371,2	-398,3	159,3$-\tau$
0,55	139,5	153	- 13,5	-1,023	- 0,023	253,4	-259,2	153 $-\tau$
0,60	149,5	149	0,5	-0,974	+ 0,026	311,5	-303,6	149 $-\tau$
0,65	163	143,5	19,5	-0,924	0,076	420,4	-388,4	143,5$-\tau$
0,70	181,4	138	43,4	-0,874	0,126	344,4	-301	138 $-\tau$
0,75	210	131	79	-0,824	0,175	451,4	-371,8	131 $-\tau$
0,80	249,7	123,9	125,8	-0,775	0,225	559,1	-433,3	123,9$-\tau$
0,85	340	116	224	-0,725	0,275	814,5	-590,5	116 $-\tau$
0,90	484,7	108,9	375,8	-0,675	0,325	1156,3	-780,5	108,9$-\tau$

Les variations de τ_a et τ_e sont représentées sur la figure 24.3 à côté des courbes expérimentales.

Les courbes $\tau_a = f(y)$ et $\tau_e = f(y)$ se coupant vers $y = 0,59$ et $1-2(\alpha y+\beta)$ s'annulant pour $y = 0,57$, la quantité $\frac{\tau_e - \tau_a}{1-2(\alpha y+\beta)}$ prend une valeur indéterminée dans l'intervalle $y = 0,55$-$0,65$. Il nous a donc fallu recourir à la règle de l'Hopital pour déterminer A et B dans cet intervalle.

Le tableau n° 6 donne pour 5 valeurs de τ (τ = 60, 80, 100, 120, 140.) les valeurs des nombreux couples (x_1, x_2) des racines des trinômes du second degré fournis par l'équation (2).

TABLEAU n° 6

y \ τ	60		80		100		120		140	
	x_1	x_2	x_1	x_2	x_1	x_2	x_1	x_2	x_1	x_2
0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	0,533	0,927
0,20	-	-	-	-	-	-	0,484	0,887	0,382	0,989
0,25	-	-	-	-	0,542	0,779	0,392	0,928	0,300	-
0,30	-	-	-	-	0,417	0,855	0,307	0,965	0,225	-
0,35	-	-	0,474	0,748	0,329	0,893	0,236	0,986	0,162	-
0,40	-	-	0,412	0,758	0,279	0,893	0,189	0,982	0,117	-
0,45	-	-	0,361	0,761	0,239	0,884	0,153	0,970	0,082	-
0,50	0,394	0,679	0,264	0,808	0,179	0,894	0,110	0,963	0,051	-
0,55	-	-	-	-	-	-	-	0,965	0,053	0,970
0,60	-	-	-	-	-	-	0,107	0,867	0,030	0,944
0,65	0,340	0,583	0,212	0,712	0,130	0,793	0,065	0,859	0,015	0,909
0,70	-	-	-	-	0,153	0,721	0,064	0,809	-	0,880
0,75	0,301	0,523	0,175	0,647	0,094	0,729	0,031	0,793	-	0,847
0,80	0,198	0,577	0,121	0,653	0,060	0,715	0,009	0,766	-	0,810
0,85	0,112	0,613	0,068	0,656	0,028	0,697	-	0,732	-	0,763
0,90	0,070	0,605	0,039	0,635	0,012	0,663	-	0,689	-	0,713

Les courbes obtenues pour τ = 80, 100, 120 secondes sont représentées sur la figure 25; les courbes expérimentales y figurent en pointillés pour comparaison.

Nous avons pu effectuer rapidement tous ces calculs grâce à la calculatrice électronique PROGRAMMA 101 mise aimablement à notre disposition par la Succursale de Lille de la SOCIETE OLIVETTI que nous remercions ici.

Ce traitement mathématique que nous appliquons ici à nos résultats a été mis au point au Laboratoire par M. MONTASTIER Attaché de Recherche au C.N.R.S. que nous remercions ici.

IV - CONCLUSION :

Nous retrouvons donc bien par le calcul l'allure des courbes du faisceau F_2, avec une bonne précision, ce qui nous permet de détailler certains points.

Pour $y \leqslant 0,75$ les courbes ont donc une allure cyclique. Les courbes calculées se superposent d'autant mieux aux courbes expérimentales que la valeur de τ est plus élevée.

Pour $y \geqslant 0,75$, on n'observe pas de fermeture du cycle mais un rapprochement des extrémités des courbes quand x diminue. Le calcul confirme que ces deux extrémités tendant asymptotiquement vers la droite y =1 non pas quand $x \longrightarrow 0$ mais quand $x \longrightarrow -\infty$, ce qui est bien visible pour τ = 140 sec. On doit avoir là une simple considération mathématique sans rapport avec nos expériences mais qui permet d'observer plus clairement l'allure de ces courbes.

Pour $y \neq 0,75$, on observe donc 2 points d'inflexion mieux mis en évidence par le calcul que par l'expérience. Le second notamment observé pour les grandes valeurs de x, voit sa pente croitre algébriquement de façon spectaculaire quand τ_M passe de 140 à 60 secondes. Ceci nous laisse supposer une tendance à la fermeture du cycle pour les plus faibles valeurs de τ_M.

QUATRIEME PARTIE

ROLE DU PROPYLENE

DANS L'OXYDATION DU PROPANE

Notre étude comparée de l'oxydation du propane et du propylène à haute température (θ = 430°C) (cf 2ème partie Chap. III) nous a montré dans l'oxydation du propane la filiation :

propane ⟶ propylène ⟶ aldéhydes, oxyde de propylène ⟶ CO

D'autre part, l'oxydation des mélanges propane-propylène à cette même température nous a révélé le rôle promoteur global du propylène sur la formation de certains composés (aldéhydes, oxyde de propylène) qui peuvent se comporter comme des agents de ramification.

Dans le but de préciser le rôle du propylène, nous avons entrepris de doser le propylène formé dans l'oxydation du propane et repris l'étude de l'oxydation des mélanges propane-propylène en nous attachant à l'évolution de ces deux composés en fonction du temps.

Le propylène joue-t-il également un rôle à plus basse température ? KNOX et WELLES (34) ont montré que dans les premiers stades de l'oxydation de l'éthane à 362°C, 80% d'éthane consommé donnaient de l'éthylène alors que dans les premiers stades de l'oxydation de l'éthylène à la même température 80% de l'éthylène consommé se retrouvaient sous forme de formaldéhyde. ZEELENBERG et BICKEL (35) ont également montré que dans les premières étapes de l'oxydation des alcanes à 350°C, le principal produit est une oléfine comportant le même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure initial.

Personnellement, nous n'avons pas entrepris d'étude analytique systématique de l'oxydation du propane pour d'autres températures, nous nous sommes limités à doser la quantité maximale de propylène obtenue ou celle présente au maximum de vitesse de la réaction en fonction de la température.

I - LE PROPYLENE DANS L'OXYDATION DU PROPANE ET LA CO-OXYDATION PROPANE-PROPYLENE (θ =430°C)

Nous présentons sur la figure 26 l'évolution de la concentration en propane et en propylène pour un mélange propane-oxygène à 20% (P=170 torrs - θ = 430°C). Nous remarquons que si l'on trace la courbe $C_3H_6 + C_3H_8 = f(t)$, le temps, pendant lequel cette somme est constante, est pratiquement doublé .

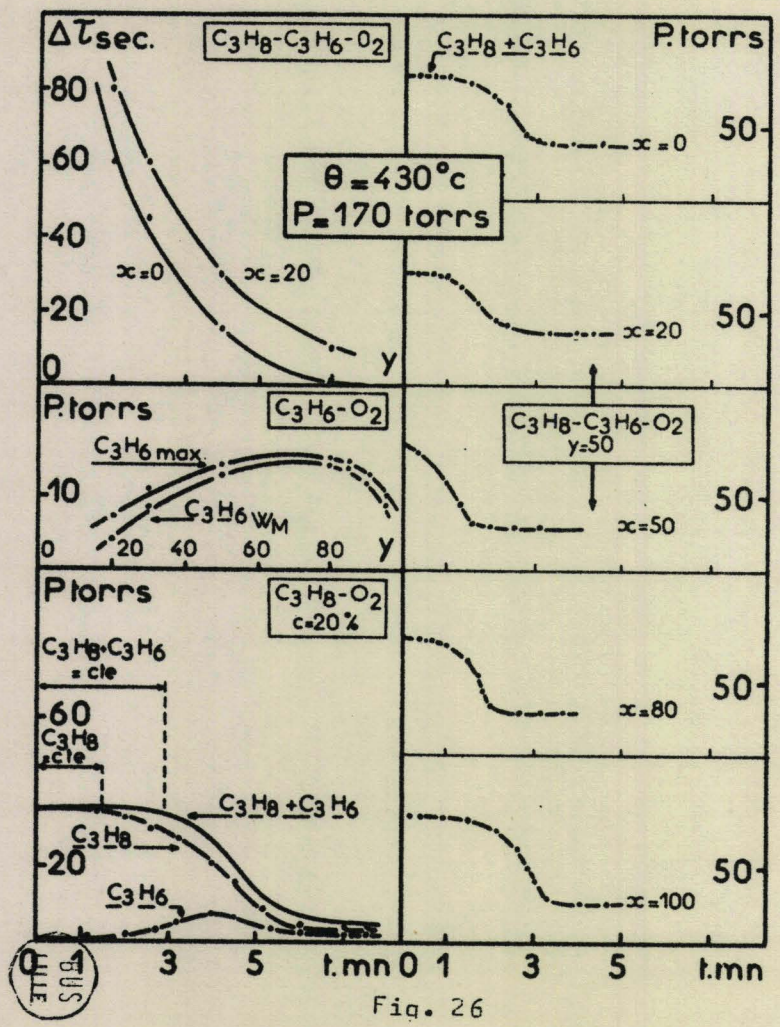

Δτ sec.
C3H8-C3H6-O2
θ=430°c
P=170 torrs
x=0
x=20
y
C3H8 ± C3H6
P torrs
50
x=0
x=20
x=50
x=80
x=100
C3H6-O2
C3H6 max.
C3H6 WM
C3H8-C3H6-O2
y=50
C3H8-O2
c=20%
C3H8+C3H6 = cte
C3H8 ± cte
C3H8 ± C3H6
C3H8
C3H6
t.mn

Fig. 26

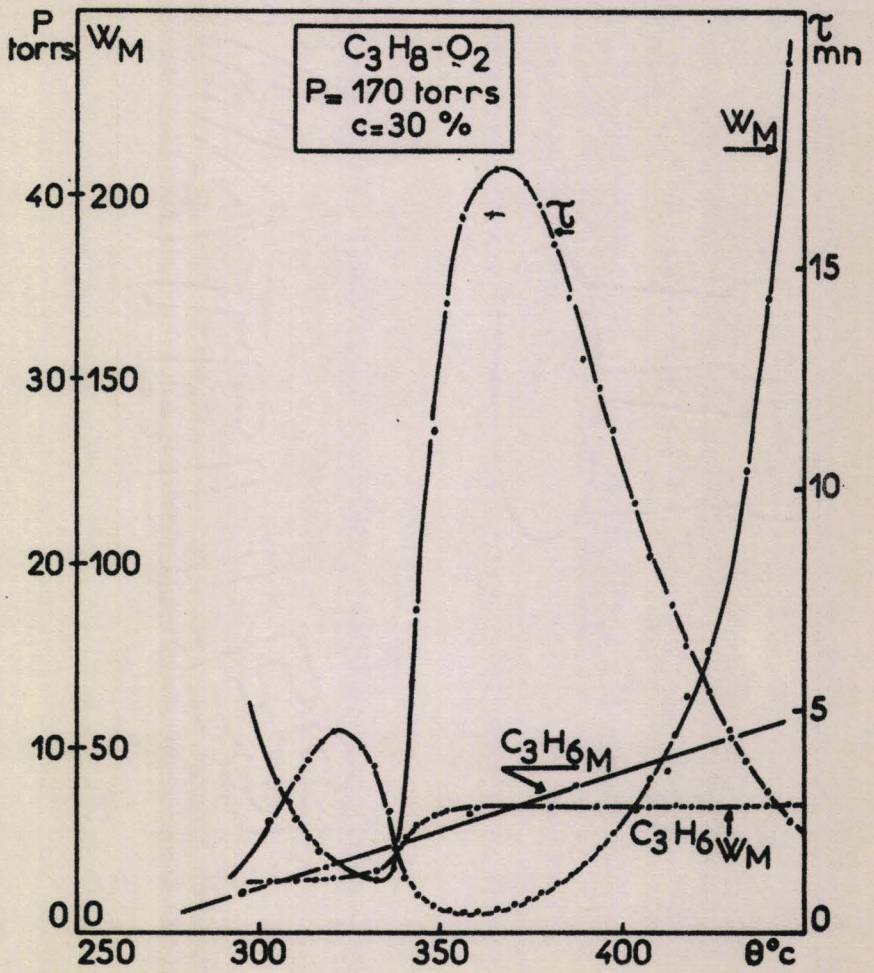

P torrs
WM
τ mn
C3H8-O2
P= 170 torrs
c=30 %
τ
C3H6M
C3H6 WM
θ°c

Fig. 27

Cela signifie que dans les premières étapes tout le propane consommé est transformé en propylène. Nous retrouvons ainsi une constatation de KNOX (I6).

Nous avons établi des courbes similaires pour différentes concentrations en oxygène (y variable). Pour chaque concentration nous constatons que :

1) le maximum d'accumulation de propylène se produit toujours avant le maximum de vitesse et que l'intervalle de temps $\Delta\tau$ qui sépare les deux phénomènes tend vers zéro quand y augmente (fig. 26).

2) l'accumulation maximale de propylène ou celle correspondant à la vitesse maximale (W_M) varie d'une façon très dissymétrique en fonction de la concentration y en oxygène. Elle est maximale pour les très hautes concentrations en hydrocarbure $c \simeq 80\%$ (fig. 26).

Si nous remplaçons le propane par du propylène il est également possible pour une concentration en oxygène donnée y de suivre la concentration en propylène et en propane en fonction du temps pour une valeur de x donnée. Nous constatons donc :

1°) que la concentration en propylène ne passe par un maximum que pour des concentrations x du mélange propane-propylène faible. Pour $x > 20$ on n'observe plus de maximum et la concentration en propylène ne fait que décroitre, elle est maximale au temps initial.

2°) que si l'on représente la variation de la somme propane + propylène en fonction du temps, pour différentes valeurs de x, et pour y quelconque, par exemple pour y = 50 (fig. 26), la consommation du mélange propane-propylène est la plus rapide pour le mélange x = 50 c'est-à-dire pour une concentration identique en propane et propylène.

II - VARIATION DES QUANTITES DE PROPYLENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (Fig.27)

Ces dosages ont été faits tout d'abord au maximum de vitesse, dans une large gamme de température (296-458°C) pour un mélange de 30% en propane et sous une pression de 170 torrs.

Les résultats sont rassemblés sur la figure 27, sur laquelle nous avons reporté, pour mémoire, l'évolution de la période d'induction τ et de la vitesse maximale W_M. Nous constatons que la quantité de propylène formée (C_3H_6) W_M augmente très faiblement à basse température, croit brusquement dans la zone du coefficient négatif de température puis reste pratiquement constante aux températures plus élevées.

FALCONER et KNOX (36) ont montré que la quantité de propylène formée à haute température reste constante et ont supposé que la réaction

$$C_3H_7^{\bullet} + O_2 \longrightarrow C_3H_6 + HO_2^{\bullet}$$

se produit pratiquement sans énergie d'activation. Par contre SATTERFIELD et REID (2I) l'estime de l'ordre de 19 kcal/mole. Finalement BENSON (22) a montré que l'interprétation de SATTERFIELD et REID était erronée et propose une valeur de 3 kcal/mole.

Comme nous avons remarqué à 430°C que le maximum d'accumulation du propylène ne se produit pas au maximum de vitesse de la réaction, il nous a semblé intéressant de doser la quantité de propylène formée au maximum d'accumulation $(C_3H_6)_M$ pour différentes températures : 295°C, 3I8°C, 338°C, 387°C, 4I2°C et 430°C dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Nous obtenons assez curieusement (fig. 27) une variation linéaire.

Il semble donc logique d'admettre que le rôle du propylène est d'autant plus important que la température est plus élevée.

III - <u>INTERPRETATION CHIMIQUE</u> :

La réaction d'initiation qui fournit deux radicaux

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow C_3H_7^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \qquad (1)$$

voit son rôle diminuer au fur et à mesure que la concentration de l'intermédiaire responsable de la ramification dégénérée augmente.

Or, dans l'oxydation du propane à haute température , la formation du propylène est relativement importante, il en résulte que l'oxygène attaque préférentiellement le propylène, dès sa formation plutôt que le propane étant donné que la liaison C-H du groupe CH_3 du propylène est plus faible que celle du propane .

$$C_3H_6 + O_2 \longrightarrow C_3H_5^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \qquad (2)$$

Les radicaux produits par cette dernière réaction sont ensuite capables de réagir avec le propane plus facilement que l'oxygène.

$$C_3H_8 + HO_2^{\bullet} \longrightarrow C_3H_7^{\bullet} + H_2O_2 \qquad (3)$$

$$C_3H_8 + C_3H_5^{\bullet} \longrightarrow C_3H_6 + C_3H_7^{\bullet} \qquad (4)$$

Le rôle du propylène est,dès lors,de favoriser la réaction d'oxydation du propane suivant les réactions (2) (3) (4) alors que sans le propylène formé la réaction d'initiation aura lieu suivant la réaction (1).

A cet effet positif sur la réaction d'initiation il y a lieu cependant de considérer la faible réactivité des radicaux allyl par rapport aux radicaux propyl vis-à-vis de l'oxygène.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Notre étude de l'oxydation du propylène, des mélanges propane-propylène et accessoirement du propane a été entreprise dans le but de préciser les mécanismes d'oxydation de ces composés et le rôle du propylène dans l'oxydation du propane.

Dans une première partie, nous exposons la méthode expérimentale.

L'oxydation comparée du propylène et du propane à la fois sous les aspects morphologiques et analytiques principalement dans le domaine dit de haute température (430°C) constitue la seconde partie de notre travail.

Nous notons :

- un abaissement des limites d'explosion du propylène par rapport à celles du propane, signe d'une plus grande réactivité du propylène.

- des énergies globales d'activation très différentes pour le propane et le propylène et plus faibles dans ce dernier cas.

- un coefficient négatif de température très peu marqué pour le propylène à la différence de celui du propane.

- un comportement tout à fait différent des périodes d'induction en fonction de la concentration en oxygène.

- la filiation

propane ⟶ propylène ⟶ aldéhydes, oxyde de propylène ⟶ CO dans l'oxydation du propane

et propylène ⟶ aldéhydes, oxyde de propylène ⟶ CO dans celle du propylène.

L'étude de l'oxydation des mélanges propane-propylène est abordée dans une troisième partie.

Les variations des périodes d'induction en fonction de la concentration x du mélange propane-propylène pour différentes valeurs de la concentration y en oxygène ou inversement sont remarquables. Les divers faisceaux de courbes obtenus peuvent être représentés mathématiquement si l'on envisage une loi parabolique des variations de τ en fonction de x. Les variations des autres grandeurs (vitesse maximale et facteur de ramification) sont moins caractéristiques.

D'un point de vue analytique, il faut noter l'effet promoteur global du propylène sur la formation des aldéhydes et de l'oxyde de propylène.

Enfin, le rôle du propylène dans l'oxydation du propane est envisagé dans une quatrième et dernière partie. Il semble que son rôle est d'autant plus important que la température est plus élevée.

BIBLIOGRAPHIE

1 - SOCHET L.R. - LUCQUIN M.	J. Chim. Phys.62-796-I965
2 - SOCHET L.R. - LUCQUIN M.	J. Chim. Phys.65-977-I968
3 - N.N. SEMENOV.	Chemical Kinetics and Chains Reactions Oxford, Clarendon Press I935.
4 - LUCQUIN M.	J. Chim. Phys. 59-827-I958
5 - W.M. MAC NEVIN - P.F. URONE	Anal. Chem 25-I760-I953
6 - S. SANDLER - YU HO CHUNG	Anal. Chem 30-I252-I958
7 - SOCHET L.R. - EGRET J - LUCQUIN M.	J. Chim. Phys 63-I555-I966
8 - LEFEBVRE M - LUCQUIN M.	J. Chim. Phys.62-775-I965
9 - SOCHET L.R.	Thèse Lille I967 - Centre de documentation du C.N.R.S. AO-I398
I0 - BEN AIM R.	J. Chim. Phys.58-300-I96I
II - MULLEN J.D.- SKIRROW G.	Proc.Roy.Soc. A 244-3I2-I958
I2 - CULLIS C.F - MULCAHY M.F.R.	Colloque C.N.R.S. Combustion 11-I948
I3 - KNOX J.H.-WELLS C.H.J.	Trans.Faraday Soc.59-2786 et 280I-I963
I4 - KNOX J.H.	Trans.Faraday Soc. 55-I362-I959 56-I225-I960
I5 - HAY J. - KNOX J.H.-TURNER J.M.C.	I0th SYMP. ON THE COMBUSTION - Combustion Institute Pittsburgh. p. 36I-I965
I6 - KNOX J.H.	Combustion and Flame 9-297-I965
I7 - DECHAUX J.C. - LUCQUIN M.	J. Chim.Phys. 65-982-I968
I8 - SAWERYSYN J.P.- SOCHET L.R.-LUCQUIN M.	C.R. Acad.Sci.Paris 268 série C I564-I969
I9 - SOCHET L.R.	Résultats non publiés
20 - SOCHET L.R.-SAWERYSYN J.P.-LUCQUIN M.	Advan.Chem.Ser.76 (II) III-I968
2I - C.N. SATTERFIELD - REID	5th Symp.on Combustion p.5II-I955
22 - S.W. BENSON	J. Amer.Chem. Soc.87-972-I965
23 - J.H. KNOX - R.G.W. NORRISH	Proc.Roy.Soc. A 22I-I5I-I954
24 - V. Ya SHTERN	Zh.Fiz.Khim.28-6I3-I954
25 - W.A. BONE - J.G. GARDNER	Proc.Roy.Soc. A I54-297-I936
26 - A.D. KIRK - J.H. KNOX	Trans.Faraday Soc.56-I296-I960
27 - S.S. POLLAK - V.Ya SHTERN	Zh.Fiz.Khim.27-950-I953
28 - S.S. POLLAK - V.Ya SHTERN	Dok.Akad.Nauk. 95-1231/4-I954
29 - E.R.WHITE- H.G. DAVIS - E.S. HAMMACK	J. Amer.Chem.Soc. 87-II75-I965

30 - S. OBA - W. SAKAI — Bull.Chem.Soc.(Japan)40-68I-I967

3I - J.H. KNOX — "Journée d'étude sur la combustion" Nice I967

32 - BAWN - G. SKIRROW — 5th Symp.on Combustion p.52I-I955

33 - M. LETORT - M. NICLAUSE — Rev.Inst.Franc.Petr.4-3I9-I939

34 - KNOX J.H. - C.H.J. WELLS — Trans.Faraday.Soc.59-2786-I963

35 - A.P. ZEELENBERG - A.F. BICKEL — J. Chem.Soc.I9-40I4-I96I

36 - J.W. FALCONER - J.H. KNOX — Proc.Roy.Soc. A 250-493-I959

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE