

50376  
1970  
118

50.376  
1970  
118

N° d'ordre 214

# THÈSE

PRÉSENTÉE

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

POUR OBTENIR LE TITRE DE

## Docteur de troisième Cycle

EN CHIMIE PHYSIQUE

PAR

*Christiane Baillet*

MAÎTRE ÈS-SCIENCES

**Oxydation de basse température de l'Hexadécane et inhibition  
par les Amines aromatiques.**



SOUTENUE LE 24 NOVEMBRE 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. LUCQUIN

Président

J. LANDAIS

Examineurs

C. LOUCHEUX

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES

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

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUCHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée ENSCL.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de Fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAUT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Melle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique

M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectricité
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

:--:--:

A M e s P a r e n t s ,

En témoignage de reconnaissance et d'affection.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de la Combustion, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur LUCQUIN. Qu'il nous soit permis de lui exprimer nos vifs remerciements pour nous avoir accueillie dans son service et dirigé notre recherche.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur LANDAIS et à Monsieur le Professeur LOUCHEUX qui nous font l'honneur de participer à notre Jury.

Nous exprimons à Lucien DELFOSSE, notre profonde reconnaissance pour nous avoir initiée à la recherche, conseillée dans notre travail, et aidée à la réalisation de ce mémoire. Nous l'assurons, en cette occasion, de notre sincère amitié.

Nous remercions également Joseph LEMAHIEU, avec qui nous avons réalisé une partie de ce travail. Qu'il trouve ici les marques de notre sympathie.

Nous tenons à remercier tous les membres du laboratoire, en particulier Madame DENOYELLE et Bernard LHOYEZ, ainsi que Mademoiselle François LHOYEZ, pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

- . P L A N   D E   M E M O I R E . -

.....

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

APPAREILLAGE ET METHODE EXPERIMENTALE

- I. - Description de l'appareil.
- II. - Méthodes physiques d'étude de la réaction.
- III. - Méthodes chimiques d'analyse de la réaction :
  - . Systèmes de piégeage.
  - . Analyses chromatographiques.

DEUXIEME PARTIE

OXYDATION DE L'HEXADECANE EN PHASE GAZEUSE

- A) Introduction.
- B) Dosages de l'oxygène en fonction du temps.
- C) Analogie entre les phénomènes d'oxydation lente des aldéhydes et des hydrocarbures supérieurs.
- D) Variation de la cinétique de la réaction avec la température.
- E) Consommation de l'hydrocarbure initial.
- F) Influence de la concentration initiale d'hydrocarbure
- G) Accumulation immédiate d'hydrocarbures saturés.
- H) Conclusion.

## TROISIEME PARTIE

### INHIBITION DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'HEXADECANE PAR LES AMINES AROMATIQUES

- I. Etude bibliographique.
- II. Résultats expérimentaux :
  - A) Aspects morphologiques.
  - B) Etude comparée des trois amines, aniline, N méthyl aniline et N-N-diméthylaniline.
    - a) - Influence de la concentration d'inhibiteur sur les périodes  $\tau_m$  et  $\tau_p$
    - b) - Influence de la pression d'oxygène sur la disparition de la remontée de pression en fin de réaction.
- III. Essai d'interprétation.
  - a) Influence de la concentration en amine.
  - b) Influence de la pression d'oxygène.
- IV. Conclusion.



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

L'étude de la réactivité des hydrocarbures lourds vis-à-vis de l'oxygène a depuis longtemps été entreprise au laboratoire. Notre travail a pour but d'éclaircir certains phénomènes de la réaction lente d'oxydation de l'hexadécane en phase gazeuse, à basse et à très basse température, et en particulier, de tenter d'expliquer l'allure de la courbe de variation de la pression totale en fonction du temps. Il a en effet été montré (3), qu'elle était décalée par rapport aux deux phénomènes d'émission thermique et lumineuse.

Les dosages de la concentration de l'oxygène dans le mélange réactionnel en fonction du temps, l'amélioration des conditions expérimentales et analytiques, nous ont permis de relier la cinétique de cette réaction à une théorie déjà existante, et ceci, nous le verrons, conduit à une interprétation raisonnable des phénomènes.

Parallèlement nous avons tenté de tester sur cette réaction, l'efficacité inhibitrice de différentes anilines, à savoir : l'aniline elle-même, la N méthylaniline, et la N-N diméthylaniline . Dans ces dernières expériences nous avons opéré en présence de liquide, et nos résultats consistent uniquement en des renseignements sur la morphologie de la réaction. Bien que le mécanisme de l'action de ces amines soit peu évident, nous en avons suggéré plusieurs, issus de la bibliographie, qui peuvent convenir. Il ne s'agit là que d'une première approche du problème, et de nombreux résultats analytiques seront nécessaires pour établir de façon sûre, les différentes étapes de cette réaction très complexe.

Dans la première partie, nous rappellerons dans des grandes lignes, l'appareil déjà décrit par ailleurs, et nous indiquerons les améliorations

que nous y avons apportées. Nous exposerons aussi les méthodes analytiques utilisées.

La seconde partie concerne nos différents résultats de dosage et en particulier, celui de l'oxygène lors de l'oxydation de l'hexadécane en phase gazeuse sans additifs. Enfin, la troisième partie est constituée par les phénomènes d'inhibition par les amines aromatiques.

PREMIERE PARTIE

APPAREILLAGE ET METHODE

EXPERIMENTALE

- . L'APPAREIL . -  
.....

L'appareil statique utilisé, basé sur le principe du pyromètre de MALLARD et LE CHATELIER (1), a été décrit antérieurement (2). Nous rappellerons les parties principales qui sont :

. Le circuit de vide

Celui-ci comprend une pompe à palettes reliée à une trompe à diffusion de mercure qui permet d'obtenir un vide de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  torrs, ainsi qu'une pompe auxiliaire servant à évacuer les produits de combustion du réacteur.

. La réserve d'oxygène

Elle est constituée d'un ballon de 22 litres, couplé à un ballon de 1 litre. Ce dernier sert à effectuer une détente avant l'introduction du gaz dans le réacteur.

Un manomètre à mercure permet d'en mesurer la pression.

. Le four

Il est mobile, et à axe vertical. Un ventilateur, fixé à sa partie supérieure assure un brassage de l'air tout autour du réacteur et des résistances. Celles-ci sont disposées sur un cadre parallélépipédique en téflon, indépendant des parois du four.

La mesure de la température s'effectue au moyen d'un thermocouple chromel alumel. Elle est contrôlée par un régulateur ERION-LEROUX à action proportionnelle, dont la sonde thermométrique se trouve près du réacteur.

Un four auxiliaire, fixe, est placé sous le précédent. Il permet de chauffer les ajutages et les robinets qui sont en contact avec le réacteur, évitant ainsi les condensations de produits dans cette partie de l'appareil

. Le réacteur (figure 1).

Le réacteur est un cylindre en pyrex de  $105 \text{ cm}^3$  environ. Il est terminé à sa partie inférieure par un cône à la pointe duquel est soudé un ajutage de 1 mm de diamètre intérieur. Ce dernier sert à introduire l'hydrocarbure dans le réacteur et à transmettre la pression à deux manomètres.

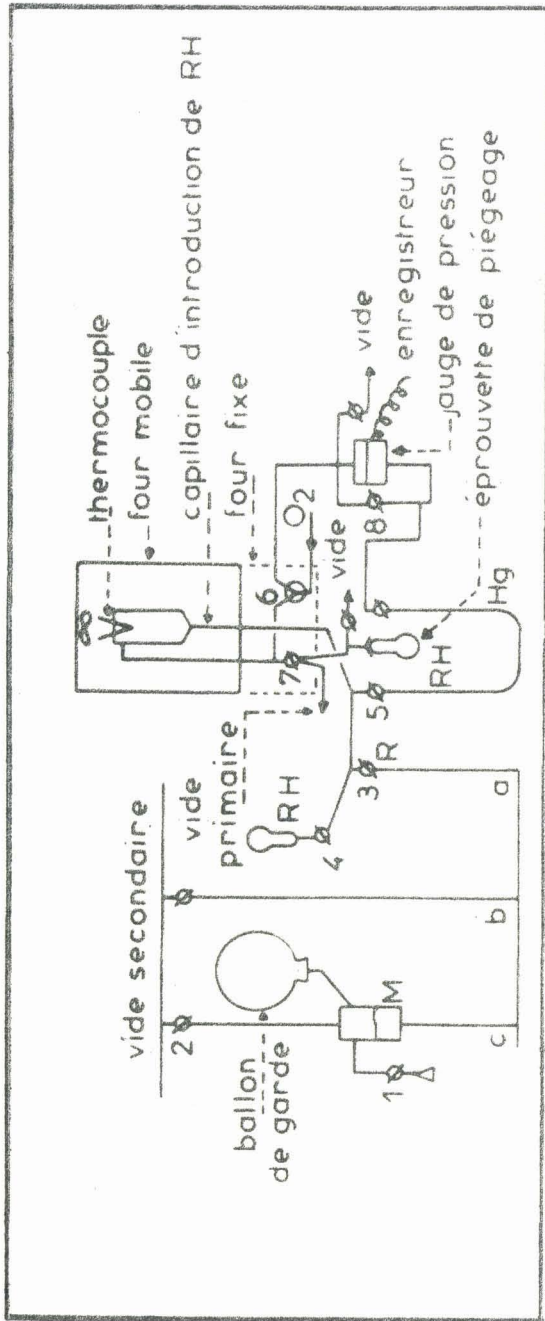


Fig. 1

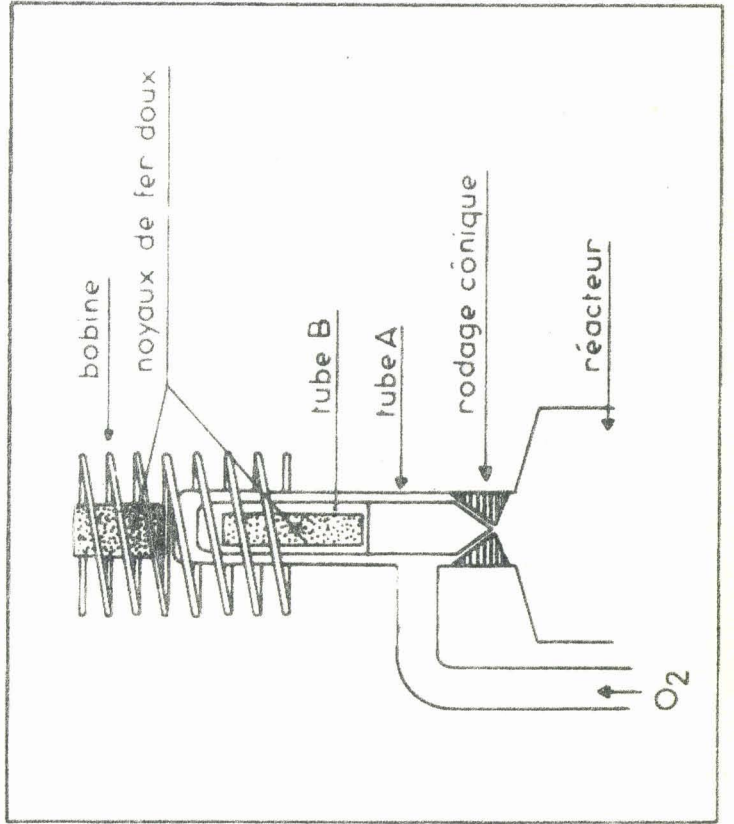


Fig. 2

PHS  
1954

L'un, à trois branches, nous indique la pression initiale du combustible et l'autre, en U, nous permet de suivre la variation de pression tout au long de la réaction.

Le manomètre à trois branches donne, par une lecture directe la pression d'hydrocarbure dans le réacteur. Le niveau de mercure dans la branche - a - doit rester constant de façon à ce que le niveau du liquide dans le capillaire reste lui-même constant.

Pour cela, on effectue au-dessus de la réserve de mercure dans la branche - c - un vide partiel, grâce au robinet 2, ou bien, on introduit une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique, grâce au robinet 1. Après chaque réajustement du niveau R, la dénivellation résultante dans la branche - b - nous indique la pression qui règne dans le réacteur. Après avoir introduit une certaine quantité de liquide, on lit la pression que l'on ramène à la valeur désirée, soit en ajoutant à nouveau du liquide, soit en en soutirant une partie.

Un second ajutage, de 8 mm de diamètre intérieur, situé dans la partie supérieure du réacteur relie celui-ci, d'une part à la réserve d'oxygène, et d'autre part au circuit de vide.

Afin d'étudier la consommation d'oxygène au cours de la réaction, nous avons réalisé et adapté un système permettant d'isoler le réacteur de cet ajutage, aussitôt après son introduction.

Il s'agit d'une vanne électromagnétique constituée essentiellement d'un petit cylindre de fer doux (de 4 mm de diamètre et 23 mm de longueur), pouvant se déplacer verticalement dans l'axe d'une bobine (figure 2).

Le noyau de fer doux est enfermé dans la partie supérieure d'un tube en pyrex - B -, dont la base est constituée d'un rodage cône.

Ce tube B est placé dans un autre tube A légèrement plus grand soudé au centre de la face supérieure du réacteur, et sur lequel débouche l'ajutage d'introduction de l'oxygène.

La bobine, formée d'un enroulement régulier de fil SILIX fin, imprégné de silicones, vient s'emboîter en partie sur le tube A. L'autre partie de la bobine renferme un second noyau de fer doux, plus gros que le premier. Lorsque l'on veut faire le vide, on introduire le comburant, on envoie un courant dans la bobine, ce qui a pour effet de soulever la pièce B, mettant ainsi en contact le réacteur et l'ajutage.

Après introduction de l'oxygène, on coupe le courant ; sous l'effet de son propre poids, la "vanne" s'abaisse. Le rodage cône vient alors s'appliquer sur l'orifice d'entrée du réacteur.

Bien qu'il ne tienne pas le vide, ce système empêche la diffusion des molécules d'un compartiment à l'autre. Nous pouvons ensuite, après un calcul correctif, connaître la concentration exacte en oxygène dans le réacteur.

Dans une deuxième série de mesures, afin de travailler en phase gazeuse pure, nous avons bouché l'ajutage capillaire à la base du réacteur. Ceci nous a permis également de faire des dosages précis d'hexadécane, ce qui ne pouvait être fait auparavant car le liquide contenu dans le capillaire était alors entraîné lors du piégeage.

Pour des raisons d'encombrement, nous avons dû supprimer le système de vanne électromagnétique, d'où impossibilité d'isoler le réacteur de l'ajutage d'introduction d'oxygène.

L'hydrocarbure est injecté à la seringue directement dans le réacteur maintenu à température ambiante. Ce dernier est ensuite fermé au moyen d'un raccord ROTULEX.

Pour connaître la pression de l'hydrocarbure introduit nous avons appliqué la formule  $PV = nRT$ , qui nous donne le nombre de moles et par là même le volume de liquide à injecter. L'application de cette formule n'est pas rigoureuse. Cependant, dans nos conditions de travail, c'est-à-dire à des pressions relativement basses, nous pouvons l'admettre, l'hydrocarbure étant alors au voisinage de l'état parfait.

Cette méthode a un inconvénient du point de vue pratique. En effet, il faut que le réacteur soit maintenu à température ambiante au moment de l'injection ainsi que tout le temps que dure le pompage (5 mm de vide primaire, puis 10 mm de vide secondaire).

Notons que cette opération est rendue possible par le fait que l'hexadécane possède à 25°C une tension de vapeur pratiquement nulle. Après avoir abaissé le four, il faut attendre au minimum 45 min pour que la température se stabilise. Nous nous sommes assurés auparavant qu'il ne se produisait aucune réaction de pyrolyse. Pour cela, nous avons passé dans un chromatographe un échantillon d'hexadécane ayant été porté à 220°C pendant deux heures. Le chromatogramme obtenu n'a présenté aucun pic, autre que celui de l'hydrocarbure initial.

Au centre du réacteur est fixée la soudure chaude d'un microthermocouple chromel-alumel (80  $\mu$ ). La soudure de référence est placée contre la paroi extérieure du réacteur. Nous mesurons ainsi à chaque instant la différence de température entre le milieu réactionnel et le four. Les bornes du thermocouple sont reliées à la fois à un enregistreur et à un potentiomètre. Ceci nous permet de suivre la variation de température tout au long de la réaction et de connaître cette dernière dans le réacteur à un instant donné.

- Remarques . -

Au cours de la réaction, il se forme des dépôts de goudrons et de carbone sur les parois du réacteur. Il faut donc le nettoyer après chaque manipulation, de façon à obtenir des résultats reproductibles. Pour cela, on le chauffe au chalumeau sous courant d'azote, afin d'éliminer les dernières traces de liquide, puis sous courant d'oxygène, jusqu'à ce que les parois soient propres.

Les robinets 3, 4 et 5, qui sont en contact avec le liquide, sont des robinets sans graisse appelés vannes TORION (de marque SOVIREL).

II. - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION . -

.....  
La réaction est suivie par ses effets de pression et de température.

a). Enregistrement de l'effet de pression :

La pression qui règne dans le réacteur est transmise à un manomètre au moyen de la colonne de liquide contenue dans le capillaire. Le manomètre, en U, renferme une faible quantité de mercure. Il est relié à l'une des chambres d'une jauge différentielle de type ACB 504 H. L'autre chambre, dite de référence, est connectée d'une part au robinet d'introduction 6 et d'autre part au vide primaire. Les deux chambres de la jauge peuvent être court-circuitées au moyen du robinet 8 (fig.1).

. Réalisation d'une expérience .

Après avoir fait le vide dans le réacteur, ainsi que dans les deux chambres de la jauge, on introduit l'hydrocarbure préalablement dégazé, puis l'oxygène



Le robinet d'introduction 6, qui est à voies en Y, permet d'établir la même pression dans le réacteur et dans le circuit de la jauge. On isole chacune des chambres, puis on ouvre la vanne 5, ce qui permet à la colonne de liquide de transmettre la pression.

Dans la chambre de référence, celle-ci reste égale à la pression d'introduction, tandis que dans la chambre de mesure, elle varie proportionnellement à celle qui règne dans le réacteur. Le signal recueilli est appliqué à un enregistreur VARIAN G 10.

Lorsqu'on mesure des variations de pression, il est nécessaire de s'affranchir de tous les effets parasites, ce qui n'est pas toujours facile. Dans notre cas, nous avons établi une manière d'opérer qui donnait des résultats reproductibles. La courbe type obtenue est présentée sur la figure 3a (courbe I).

On observe d'abord un effet positif, puis un effet négatif, suivi d'une courbe en S qui passe par un point d'inflexion au temps  $\tau$ . Les amplitudes de ces portions de courbes sont assez voisines.

Incidemment, nous avons été amenés à modifier le mode opératoire. L'hydrocarbure, préalablement dégazé, est encore introduit dans le réacteur au moyen du capillaire, mais l'introduction de l'oxygène ne se fait plus immédiatement. Elle a lieu après un délai minimum de 15 mn.

L'enregistrement de pression est alors différent (figure 3a, courbe III). La dilatation initiale observée précédemment a disparu, et la contraction s'est fortement accentuée. La courbe intermédiaire représente le cas où l'introduction de l'oxygène a lieu 3 mn après celle de l'hydrocarbure.

Il en résulte que l'effet positif initial est dû simplement à la méthode expérimentale utilisée.

Pour connaître la cause exacte du phénomène, nous avons réalisé la manipulation suivante :

Au temps  $t = t_0$ , nous introduisons une certaine quantité de liquide dans le réacteur, puis avec le manomètre à trois branches, nous lisons, au temps  $t_0 + \epsilon$  la pression. Nous laissons alors la vanne (3) ouverte. La pression, qui devrait rester constante, croît rapidement dans les premières minutes, et plus lentement ensuite, en tendant vers une valeur limite.

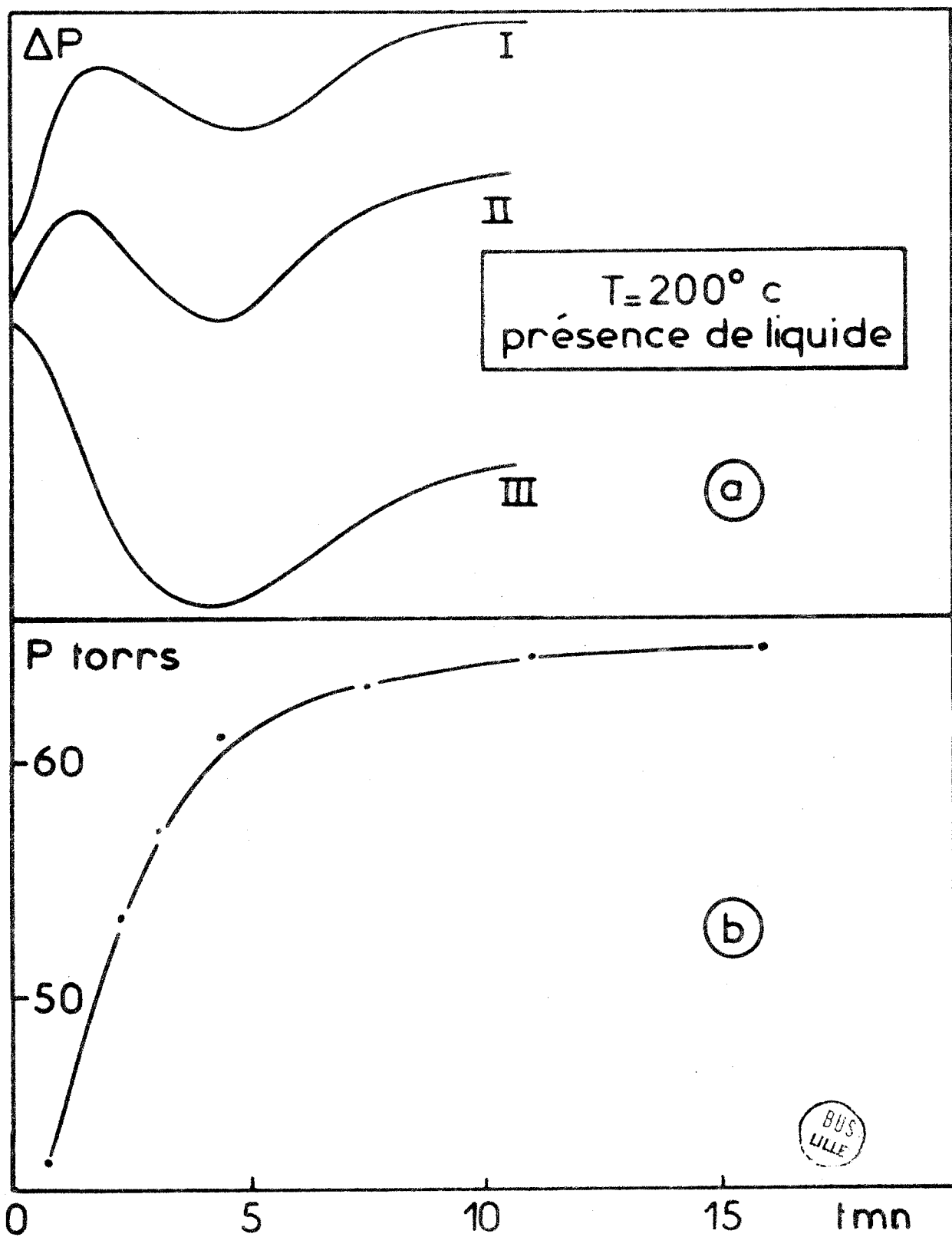


Fig. 3

BUS  
LILLE

Nous remarquons que cette valeur est la pression de vapeur saturante de l'hexadécane à la température de l'expérience (figure 3.b).

Il semble donc que l'équilibre ne s'établit pas instantanément dans le réacteur. Ceci doit être dû à la présence du liquide frais contenu dans le capillaire qui est aspiré vers le réacteur dans les minutes qui suivent l'introduction de l'hexadécane.

Cette constatation nous amène donc à fixer la limite de validité de cette technique d'enregistrement de la pression.

Les courbes obtenues ne sont vraiment exploitables que dans le cas où la tension de vapeur saturante est atteinte au sein du réacteur, ce qui limite l'emploi de cette méthode aux seules réactions d'oxydation en présence de liquide à condition toutefois d'attendre assez longtemps que l'équilibre soit réalisé (15 mn) avant d'introduire l'oxygène.

Dans les résultats qui vont suivre, et particulièrement en ce qui concerne les phénomènes d'inhibition par les anilines, cette condition n'a pas été réalisée. Cependant, nos mesures n'ont porté, dans tous les cas, que sur la période  $\tau_p$ , qui elle, n'est pas affectée par la méthode expérimentale comme le prouve la figure 3a. Il est évident que des précautions doivent être prises si on désire faire des mesures d'amplitude de variation de pression.

Enfin, en ce qui concerne les mesures faites en absence de liquide, il faut en conclure qu'elles ne donnent que des indications très relatives et difficilement exploitables. La seule méthode valable est donc l'emploi d'un capteur de pression chauffé, s'il en existe.

Dans de précédents travaux (3), il avait été fait état de déphasages importants entre les effets thermique et lumineux d'une part, et l'effet de pression d'autre part. Puisque nous avons vu que la méthode expérimentale n'affectait pas la valeur de la période d'induction, tout ce qui a été dit sur ce phénomène reste donc valable, d'autant plus qu'il s'agissait là d'expériences d'oxydation de l'hexadécane en présence de liquide.

#### b). Enregistrement de l'effet thermique .

Les variations de température de la soudure du microthermocouple situé au centre du réacteur, sont transmises directement à un enregistreur MECI, d'impédance d'entrée 900 ohms.

. Remarques :

1. - La mesure de l'effet thermique a un caractère ponctuel, puisqu'à chaque instant on obtient la température de l'élément de volume entourant la soudure.

Par contre, la mesure de la variation de pression correspond à un effet intégré à tout le réacteur.

2. - La variation de l'effet de pression, transmise par le liquide contenu dans le capillaire, ne peut plus être enregistrée lorsque l'on bouche ce dernier. Les séries de manipulations concernant les enregistrements de pression et les dosages doivent alors être faites séparément.

III. - METHODE D'ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION . -  
.....

Les produits de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Une telle opération s'avère relativement simple quand il s'agit des produits d'oxydation des premiers termes de la série d'hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ...) mais déjà avec le butane (4), on dénombre une vingtaine de pics dosables par chromatographie. Il va sans dire qu'avec des molécules aussi lourdes que celle de l'hexadécane, le nombre des composés formés est incroyablement varié, tant en nature qu'en poids moléculaire. Il devient dès lors illusoire de vouloir les doser en une seule opération. Telle méthode qui convient particulièrement pour recueillir les gaz permanents, ou les produits légers, ne se trouve plus être adaptée pour les produits lourds, par exemple, le décanal, ou tout autre composé analogue.

Nous avons donc dû réaliser plusieurs séries d'expériences, dans des conditions aussi standard que possible, afin de pouvoir, à chaque reprise, doser par une méthode appropriée telle ou telle fraction des produits de la réaction. Ce sont ces différentes techniques que nous allons exposer dans ce qui suit.

a). Le système de piégeage :

Selon les produits à analyser, nous avons adapté une méthode qui permet de recueillir le maximum de substance, et ceci de la façon la plus sélective possible.

1. - Oxygène et oxyde de carbone :

Tous les produits de la réaction sont détendus dans le circuit de piégeage constitué d'une grosse éprouvette plongée dans l'azote liquide, couplée à

# SYSTEMES DE PIEGEAGES

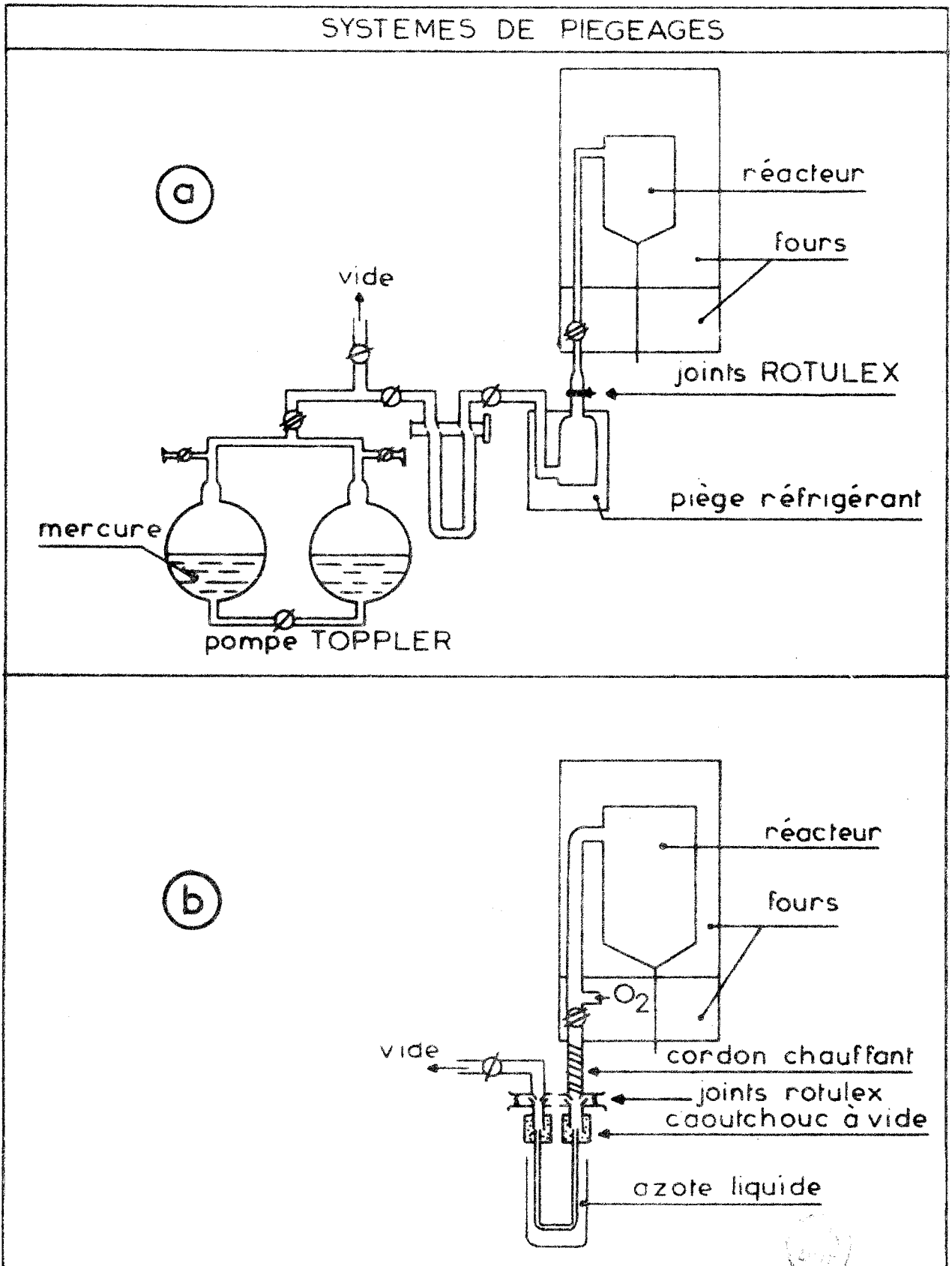


Fig. 4

une autre éprouvette plus petite, en U, Cette dernière est également reliée à l'un des compartiments d'une pompe Toppler de 1 litre (figure 4a). Après une détente de 1 minute, on isole la grosse éprouvette, puis, à l'aide du Toppler, on recomprime les gaz dans l'éprouvette en U. Les composés autres que  $O_2$ ,  $CO$ , et  $CH_4$  éventuellement, sont retenus par l'azote liquide.

## 2. - Hydrocarbures légers et anhydride carbonique .

La méthode est identique, mais dans ce cas, la grosse éprouvette est refroidie par de la carboglace, ceci afin d'éliminer les produits ayant un nombre de carbones supérieur ou égal à 5. Nous procédons ainsi uniquement pour ne pas saturer la colonne chromatographique utilisée.

Comme précédemment, on effectue une détente de 1 minute.

Avant de recomprimer les produits, on attend 5 minutes pour qu'un équilibre s'établisse dans tout le circuit de piégeage. Nous avons vérifié au préalable que ce laps de temps est suffisant à l'établissement de l'équilibre.

## 3. - Composés oxygénés légers .

Les produits de réaction sont pompés dans la grosse éprouvette, plongée dans l'azote liquide, puis réchauffés à température ambiante. Ceci étant fait, on effectue une détente dans l'éprouvette en U.

Par cette méthode, en même temps que les produits oxygénés, on recueille les hydrocarbures possédant une forte tension de vapeur à température ordinaire.

## 4. - Produits liquides à température ordinaire.

Le circuit de piégeage est modifié, la grosse éprouvette est remplacée par un tube en U, de diamètre intérieur 2 mm., et l'ajutage le reliant au réacteur est maintenu à  $200^\circ C$  au moyen d'un cordon chauffant, afin d'éviter toute condensation le long de ses parois (figure 4.b). On pompe dans le réacteur pendant 1 minute. Les produits sont piégés dans le tube en U, plongé dans l'azote liquide. Ils sont ensuite réchauffés à température ambiante.

Une fraction du liquide obtenu, prise directement dans le tube, est alors injectée dans le chromatographe .

. Remarque . Le tube ne sert que pour une seule manipulation ; on évite ainsi les pertes de matière qui se produiraient lors des transvasements.

b) - Les méthodes chromatographiques .

Nous avons utilisé deux chromatographes. L'un possède un détecteur à catharomètre , et l'autre un détecteur à ionisation de flamme.

Le premier nous a servi à analyser la majorité des produits de réaction gazeux à température ordinaire.

Il s'agit du modèle AEROGRAPH 90 P3. Il est relié à un enregistreur VARIAN G 15, dont la sensibilité est de 1 millivolt. Le gaz porteur est l'hydrogène.

Les produits recueillis dans l'éprouvette en U sont injectés directement dans le chromatographe au moyen d'une vanne à gaz.

L'oxygène et l'oxyde de carbone sont envoyés sur un tamis moléculaire 5A de longueur 3,048 m et de diamètre 6,35 mm.

Le débit d'hydrogène est de 120 ml/mn.

Les températures de la colonne, du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 70°C, 50°C, et 40°C.

Le filament est parcouru par un courant de 200 milliampères.

Les hydrocarbures légers et l'anhydride de carbone sont analysés sur une colonne à 20% d'hexadécane sur firebrick 42/60, de longueur 6,96 m et de diamètre 6,35 mm.

La colonne, l'injecteur et le détecteur sont maintenus à température ambiante. Le filament est traversé par un courant de 200 mA et le débit d'hydrogène est de 120 ml /mn.

Les chromatogrammes obtenus sont représentés sur les figures 5.a et b.

La majeure partie de ces produits étant en très faibles quantités, l'éta-  
lonnage préalable a nécessité l'emploi d'un manomètre auxiliaire à huile  
de silicone .

Les dosages ont été ramenés en mm. de mercure ou en nombre de moles de  
substance dans le réacteur.

. Calcul de la consommation d'oxygène exacte dans le réacteur.

Nous appliquons la loi des gaz parfaits  $P V = n RT$ , en considérant qu'elle est valable dans notre domaine expérimental.

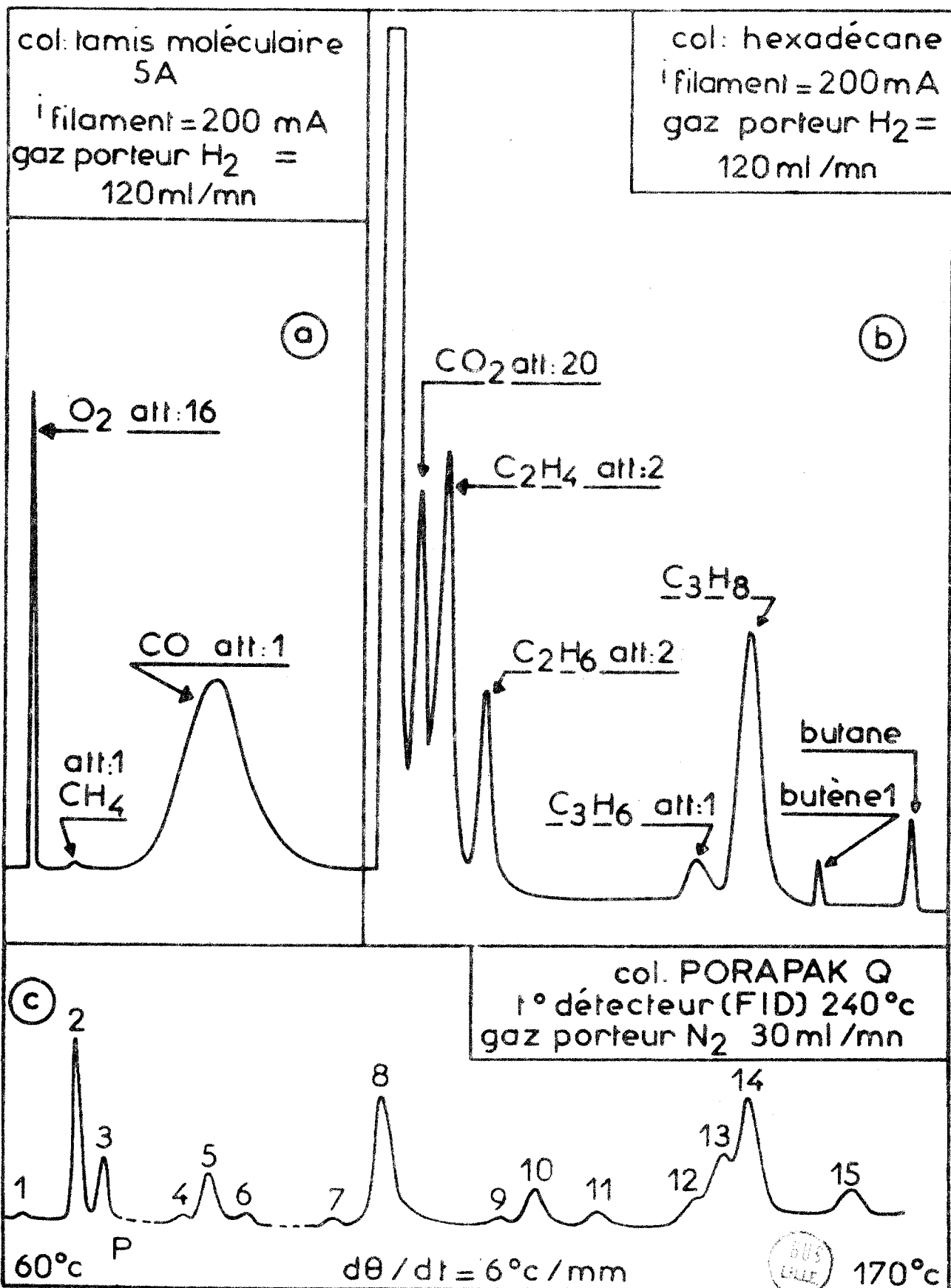


Fig. 5



Soit  $P_o$  la pression initiale d'oxygène dans le réacteur et dans l'ajutage. Nous avons donc :

$$P_o \times V_{aj.} = n_{aj.} R T .$$

et

$$P_r \times V_r = n_r R T .$$

$V_{aj.}$  = volume de l'ajutage

$V_r$  = volume du réacteur

$n_{aj.}$  = nombre de moles d'oxygène dans l'ajutage

$n_r$  = nombre de moles d'oxygène dans le réacteur

$P_r$  = pression partielle d'oxygène dans le réacteur à un instant donné

$R$  = constante des gaz parfaits

$T$  = température

En posant ces équations, nous formulons deux hypothèses :

. Il n'y a pas de diffusion des réactifs entre le réacteur et l'ajutage. Ceci est justifié par la présence de la vanne électromagnétique.

. Compte tenu du rapport surface/volume de l'ajutage, les réactions qui se produisent dans ce dernier doivent être négligeables par rapport à celles qui se passent dans le réacteur.

Par conséquent, nous considérons que la pression d'oxygène reste pratiquement constante dans l'ajutage tout au long de la réaction.

De la relation (I), nous déduisons  $n_{aj.}$  .

$$n_{aj.} = \frac{P_o \times V_{aj.}}{R T}$$

Au moment du piégeage, la vanne électromagnétique se soulève, et on a la relation :

$$P (V_{aj.} + V_r) = (n_{aj.} + n_r) R T .$$

d'où  $n_r$ .

$P$  nous est donné expérimentalement par le dosage chromatographique.

$$P_r = n_r \frac{R T}{V_r} = \frac{P (V_{aj.} + V_r)}{V_r} - \frac{P_o V_{aj.}}{V_r}$$

$$V_{aj.} = 17,5 \text{ cm}^3 \qquad V_r = 106,6 \text{ cm}^3$$

$$P_r = P \times 1,164 - P_o \times 0,164 .$$

---

Pour le dosage des produits lourds, nous avons utilisé le second chromatographe, muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Il s'agit du modèle AEROGRAF 204 B. Il est également relié à un enregistreur VARIAN G 15, et le gaz porteur est l'azote R. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement 220° et 200°C.

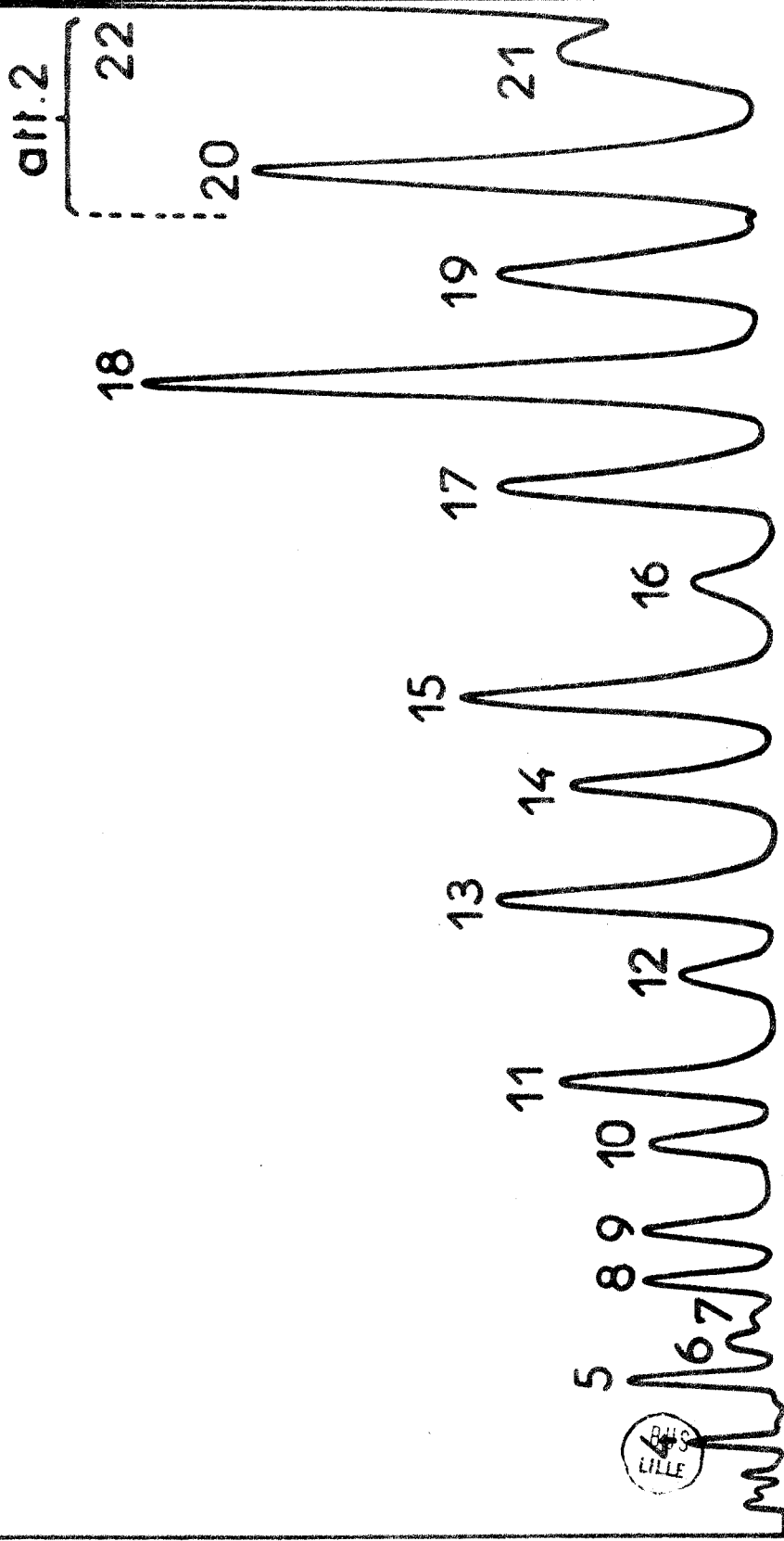
Le dosage de ces produits a déjà été effectué, pour des conditions expérimentales différentes (3), sur une colonne CARBOWAX 20 M, de longueur 1,524 m. et de diamètre 3,175 mm.

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 6. Le pic 4 correspond à l'heptane, et le pic 22 à l'hexadécane. Les pics 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18 et 20 correspondent aux hydrocarbures saturés intermédiaires. Le pic 6 est celui du butanal, et 7 celui de la butanone. Pour un nombre de carbones supérieur à 4, les temps de rétention de l'aldéhyde et de la cétone correspondante sont identiques. Ainsi, les pics 9, 11, 13, 15, 17, 19 et 21 correspondent respectivement aux composés suivants : pentanal - pentanone, hexanal - hexanone, et ainsi de suite jusqu'undécanal - undécanone.

Cette colonne, qui convient très bien pour le dosage des hydrocarbures saturés, n'est plus satisfaisante lorsque l'on veut analyser des dérivés carbonylés. Nous avons donc essayé de résoudre ce problème en faisant des essais sur diverses colonnes et pour des conditions paramétriques différentes.

L'emploi d'une colonne à 10 % de SE 30 sur chromosorb W 60/80 nous a permis de séparer les dérivés carbonylés ayant un nombre de carbones supérieur ou égal à 5. Cette colonne mesure 6,096 m de long et 3,175 mm. de diamètre, elle est parcourue par un courant d'azote R dont le débit est de 30 ml/mm. Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 7.

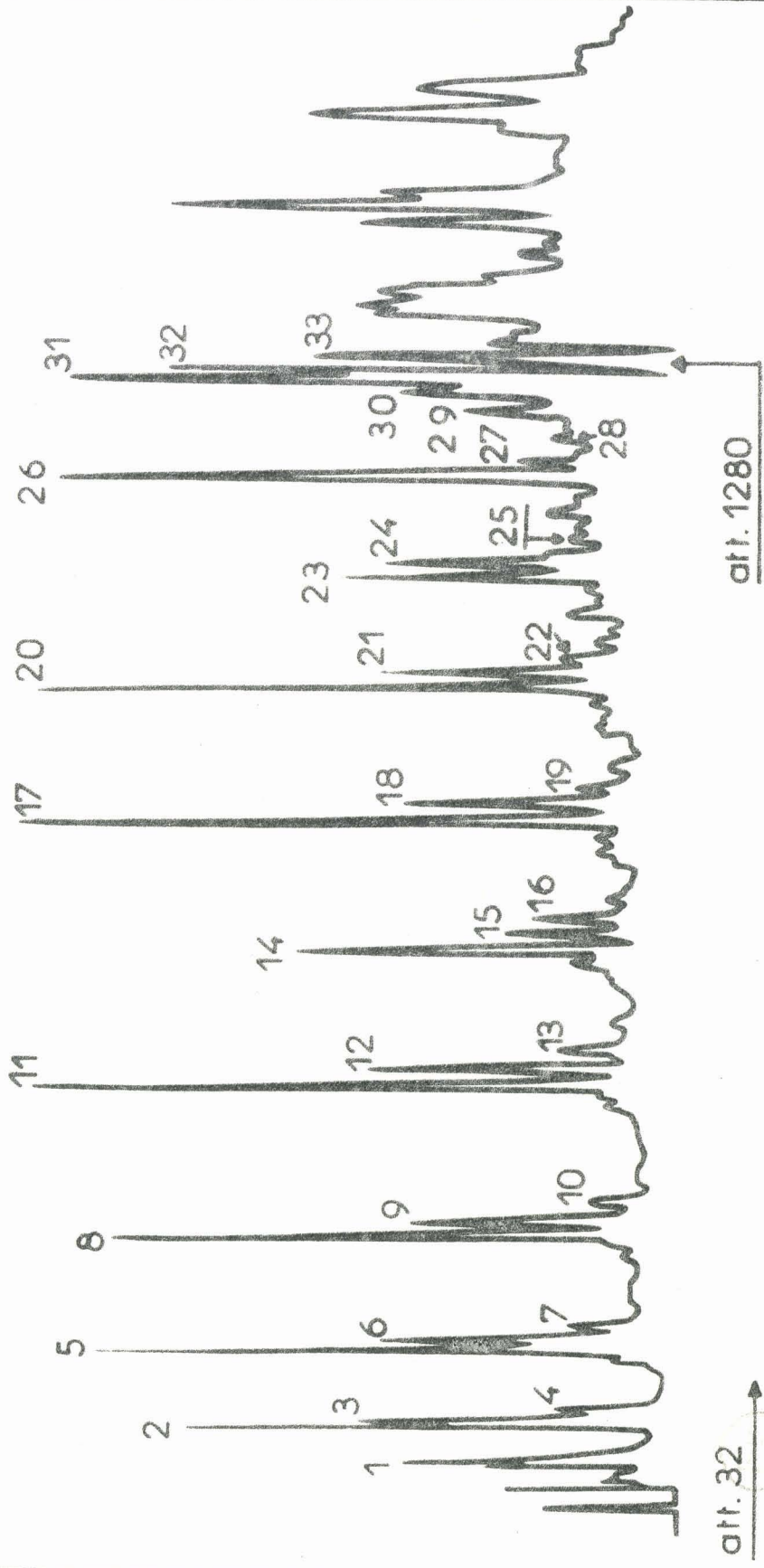
Col : carbowax 20 M  
détecteur (F.I.D.) = 235°C  
injecteur = 215°C  
gaz porteur : 30 ml./mn. N<sub>2</sub>



70°C dθ / dt = 12°C/mn. 200°C

Fig. 6

Col: S.E. 30  
détecteur (F.I.D.)=200°C  
injecteur : 220°C  
gaz porteur : 30ml/mn N2



50°C

205°C

Fig. 7

Nous voyons qu'il est formé de plusieurs séries de pics, entrecoupées d'autres pics beaucoup plus petits non dosables, et que nous n'avons pas identifiés. Chaque série comprend : une méthyle cétone à  $n$  atomes de carbones, un aldéhyde possédant le même nombre de carbones, et un hydrocarbure saturé linéaire à  $n + 2$  atomes de carbone. Entre l'aldéhyde et l'alcane, on observe parfois un pic très petit qui correspond à l'hydrocarbure éthylénique à  $n + 2$  atomes de carbone. La double liaison se trouve en bout de chaîne. Ce sont, par exemple, les pics situés entre les pics 9 et 10, ou 12 et 13.

Ce chromatogramme a été obtenu en utilisant une programmation de température, coupée à intervalles assez réguliers par une isotherme. La colonne initialement à  $50^{\circ}\text{C}$  est ainsi portée à  $205^{\circ}\text{C}$ .

Après l'hexadécane, d'autres pics sont encore pendant environ 40 minutes. Faute de produits purs, nous ne les avons pas identifiés. Ils correspondent probablement à des composés carbonylés ayant un nombre de carbones assez élevé, solides à température ordinaire. De même, nous n'avons pas pu identifier les pics 26, 27, 29, 30 et 31. En considérant leur position dans le chromatogramme, il est plausible de penser que les pics 26, 27, 31 et 32 correspondent aux dérivés carbonylés à 14 et 15 atomes de carbone.

Pour chaque chromatogramme, les quantités de liquide injectées sont de 0,2 microlitres. L'identification des produits de réaction a été effectuée d'une part en comparant leur temps de rétention à celui de substances pures connues, et d'autre part en appliquant la méthode du renforcement des pics. Nous avons en suite tracé les courbes d'étalonnage en injectant des quantités de produit du même ordre de grandeur que celles contenues dans le mélange réactionnel. Pour cela, nous avons été amenés à faire des dilutions de  $10^3$  dans l'éthanol. Ce solvant a été choisi d'une part car il solubilise tous nos composés, et d'autre part, car il possède un temps de rétention assez court (2'30").

- . Obtention d'un chromatogramme (figure 7) . -  
.....

- $\theta_i = 50^\circ\text{C}$  - programmation de  $2^\circ/\text{mn}$ .
- 1- 4'25" butanone - butanal
  - 2- 6'50" pentanone
  - 3- 7'7" pentanal
  - 4- 7'58" heptane
  - 5- 11'26" hexanone
  - 6- 11'59" hexanal
  - 7- 13'45" octane

Programmation de  $10^\circ/\text{mn}$  puis isotherme à  $80^\circ\text{C}$ .

- 8- 17'57" heptanone
- 9- 18'39" heptanal
- 10- 20'5" nonane

Programmation de  $10^\circ/\text{mn}$  puis isotherme à  $100^\circ\text{C}$ .

- 11- 24'53" octanone
- 12- 25'30" octanal
- 13- 27'40" décane

Programmation de  $10^\circ/\text{mn}$  puis isotherme à  $120^\circ\text{C}$ .

- 14- 32'42" nonanone
- 15- 33'23" nonanal
- 16- 34'20" undécane

Programmation de  $10^\circ/\text{mn}$  puis isotherme à  $130^\circ\text{C}$ .

- 17- 39'31" décane
- 18- 40'37" décanal
- 19- 41'28" dodécane

Programmation de  $10^\circ/\text{mn}$  puis isotherme à  $150^\circ\text{C}$ .

- 20- 46'55" undécane
- 21- 47'46" undécanal
- 22- 48'20" tridécane

Programmation de 10°/mn puis isotherme à 175°C.

23-	53'25"	dodécanone
24-	54'	dodécanal
25-	54'34"	tétradécane

Programmation de 10°/mn puis isotherme à 190°C.

26-	59'	tridécanone	}	présumés
27-	59'40	tridécanal		
28-	60'	pentadécane		

Programmation de 10°/mn puis isotherme à 205°C.

$O_f = 205^\circ\text{C}.$

29-	62'58"	non identifié		
30-	63'20"	non identifié		
31-	63'53"	tétradécanone	}	présumés
32-	64'	tétradécanal		
33-	64'20"	hexadécane		

Si ce chromatogramme est assez satisfaisant pour l'analyse des dérivés carbonyles, il devra être encore amélioré pour le dosage des hydrocarbures, les éthyléniques en particulier. En effet, ceux-ci étant en très faibles quantités, il serait souhaitable de pouvoir diminuer l'atténuation du signal au moment de leur sortie. Malheureusement, les pics d'une même série ayant des temps de rétention assez rapprochés, ceci n'est pas possible. Divers changements des conditions paramétriques, température, débit, n'ont pu apporter une meilleure séparation. Nous pensons que l'emploi d'une colonne de même nature, mais plus longue permettrait de résoudre ce problème.

Nous remarquons aussi que, dans nos conditions opératoires, l'aldéhyde et la cétone en  $C_4$  sont très peu séparées. Ceci n'est pas gênant puisque de toute façon, ils ne sont pas dosables. En effet, jusqu'au quatrième pic le chromatogramme n'est pas reproductible. Les produits correspondants ont des tensions de vapeur assez élevées à température ordinaire, et le système de piégeage ne nous permet pas de les conserver intégralement.

Le chromatogramme AEROGRAPH 204 B nous a servi également à analyser des produits légers tels que des alcools, : méthanol, éthanol ; des dérivés carbonylés : acétaldéhyde, acétone ; et des éther-oxydes : oxyde d'éthylène et de propylène.

Ces produits contenus dans l'éprouvette en U sont chauffés à 150°C avant d'être injectés, au moyen d'une vanne à gaz, dans une colonne PORAPAK/Q de longueur 2,13 m. et de diamètre 3,175 mm. Sa température initiale est de 60°C. Après la sortie du troisième pic, on effectue une programmation de 6°/mm jusqu'à 170°C, température finale.

Le détecteur est à 240°C et le débit d'azote R est de 30 ml/mn.

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 5c.

Par ordre de sortie, nous avons les produits suivants :

- |                     |              |                        |              |            |
|---------------------|--------------|------------------------|--------------|------------|
| 1- méthane          | 2- éthylène  | 3- éthane              | 4- propylène | 5- propane |
| 6- oxyde d'éthylène | 7- méthanol  | 8- acétaldéhyde        | 9- butène I  |            |
| 10- butane          | 11- éthanol  | 12- oxyde de propylène | 13- propanal |            |
| 14- acétone et      | 15- pentane. |                        |              |            |

Nous avons utilisé de l'hexadécane de la société FLUKA. Son degré de pureté est supérieur à 98 % et il est exempt d'oléfines. L'oxygène provient de l'AIR LIQUIDE . Il est purifié par un passage lent dans un piège refroidi à - 80°C.



Seconde Partie

L' OXYDATION MENAGEE DE L' HEXADECANE  
EN PHASE GAZEUSE ET A  
BASSE TEMPERATURE

. . . . . R E S U L T A T S . . . . .

A. - I N T R O D U C T I O N . -

L'étude de l'oxydation ménagée de l'hexadécane en phase gazeuse, tant en présence qu'en absence de phase liquide, a précédemment été entreprise au laboratoire. Afin de mieux situer notre travail, nous rappellerons les principales conclusions qui se dégagent des précédents travaux relatifs à cette question (5) (2) (3).

DELFOSSE, LEMAHIEU et LUCQUIN, ont en particulier montré l'existence d'importants déphasages, entre les effets thermique et lumineux d'une part, et l'effet de pression d'autre part, qui se produisent lors de la réaction lente d'oxydation. On retrouve d'ailleurs ces mêmes déphasages entre les différentes courbes d'accumulation des produits de la réaction et l'effet de pression. Il est à première vue difficile de donner à ce phénomène une explication satisfaisante.

Le but de notre travail a été essentiellement d'essayer d'interpréter ces résultats. Nous avons donc repris un certain nombre d'expériences, et nous nous sommes surtout attachés à recueillir un maximum de renseignements, en particulier en ce qui concerne la formation des produits de réaction, et la consommation des produits initiaux. Le dosage de l'oxygène, non encore entrepris jusqu'à présent, a donné de très intéressants résultats.

Dans les travaux déjà cités plus haut, il est fait état d'une accumulation immédiate d'hydrocarbures saturés dès les premiers instants de la réaction. Ce phénomène qui avait été appelé dégradation induite, avait été constaté lors d'expériences d'oxydation en présence de liquide. Nous avons tenté de vérifier qu'il s'agissait là d'un phénomène général,

dû à la grande réactivité des hydrocarbures lourds vis-à-vis de l'oxygène. Nous verrons plus loin qu'il s'agit là d'un cas particulier, et que la généralisation n'est pas possible.

B . - LE DOSAGE DE L'OXYGENE EN FONCTION DU TEMPS . -  
.....

Dans tous les résultats qui suivent nous sommes restés pour des raisons techniques sur l'isobare 140 torrs. C'est en effet la pression idéale qui nous permet de faire varier la concentration de l'hydrocarbure, dans la phase gazeuse, sans faire apparaître de liquide à la température de travail la plus basse (180°C dans notre cas).

Les analyses ont été effectuées par la méthode décrite plus haut, à quatre températures différentes : 180°C, 200°C, 210°C et 215°C, sur l'isochore 44 %. (La concentration est définie par la valeur du rapport  $\frac{P_{RH}}{P_{RH} + P_{O_2}}$ ). De plus à la température de 210°C nous avons effectué le même dosage pour deux autres concentrations en hydrocarbure, c'est-à-dire à 25 % et à 70 %.

Les courbes que nous avons obtenues sont représentées sur les figures 8 - 9 - 10 , accompagnées des enregistrements d'effet thermique ou de pression correspondants. Dans tous les cas, et quelle que soit la concentration initiale de l'hydrocarbure, la consommation de l'oxygène se fait suivant une courbe en S, dont le point d'inflexion est pratiquement en phase avec le maximum d'effet de pression, à tel point qu'au moment de la remontée de la courbe de pression, il n'y a pratiquement plus d'oxygène. De plus cette remontée de la pression en fin de réaction ne semble pas affecter les derniers stades de la consommation en comburant.

Il semble donc que la courbe de variation de pression ne puisse pas être prise dans notre cas comme un critère sûr de l'évolution de la réaction, surtout à des stades avancés de celle-ci. Nous examinerons cette question plus en détail lors d'un essai d'interprétation dans la suite de notre travail.

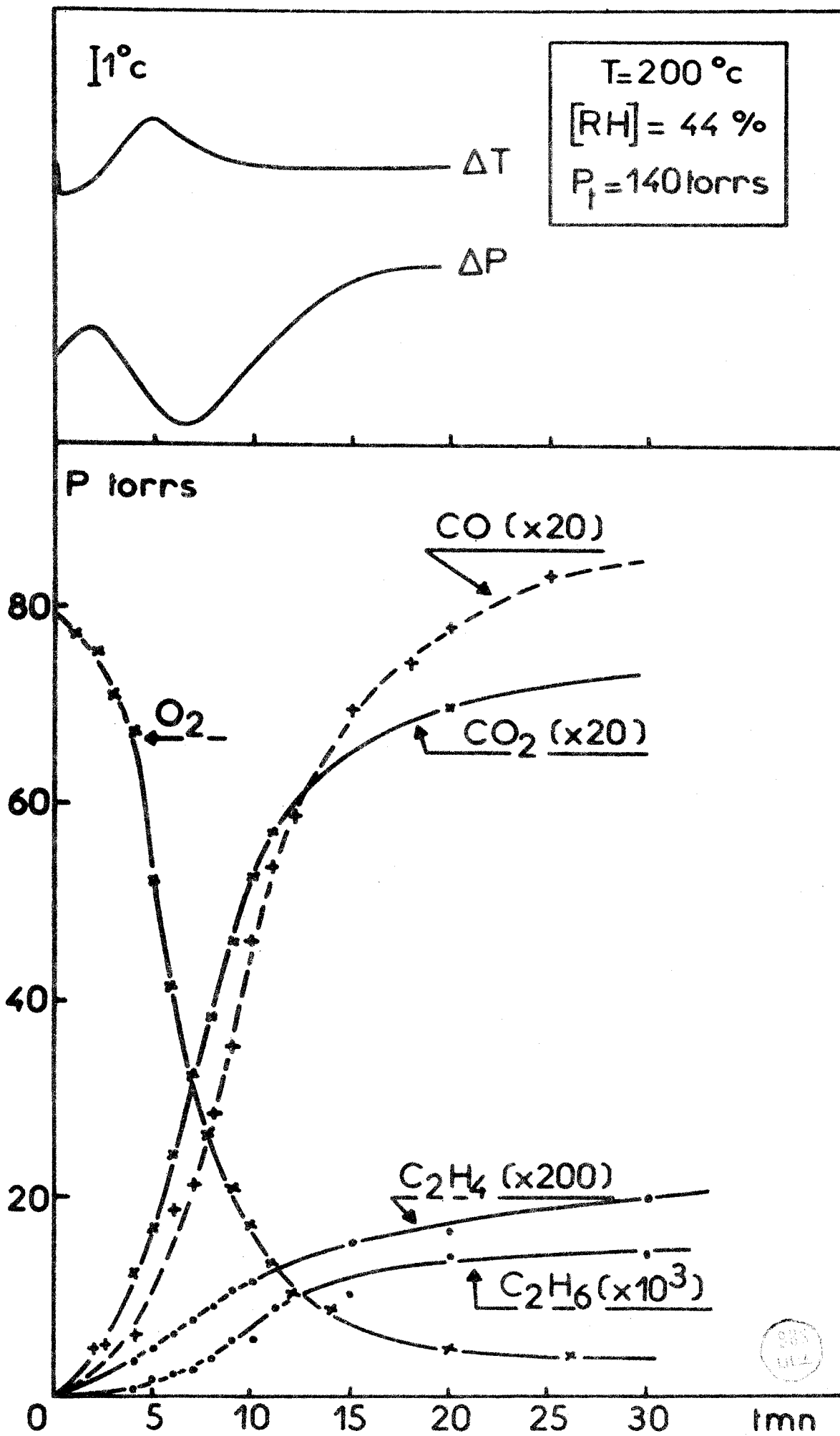


Fig. 8

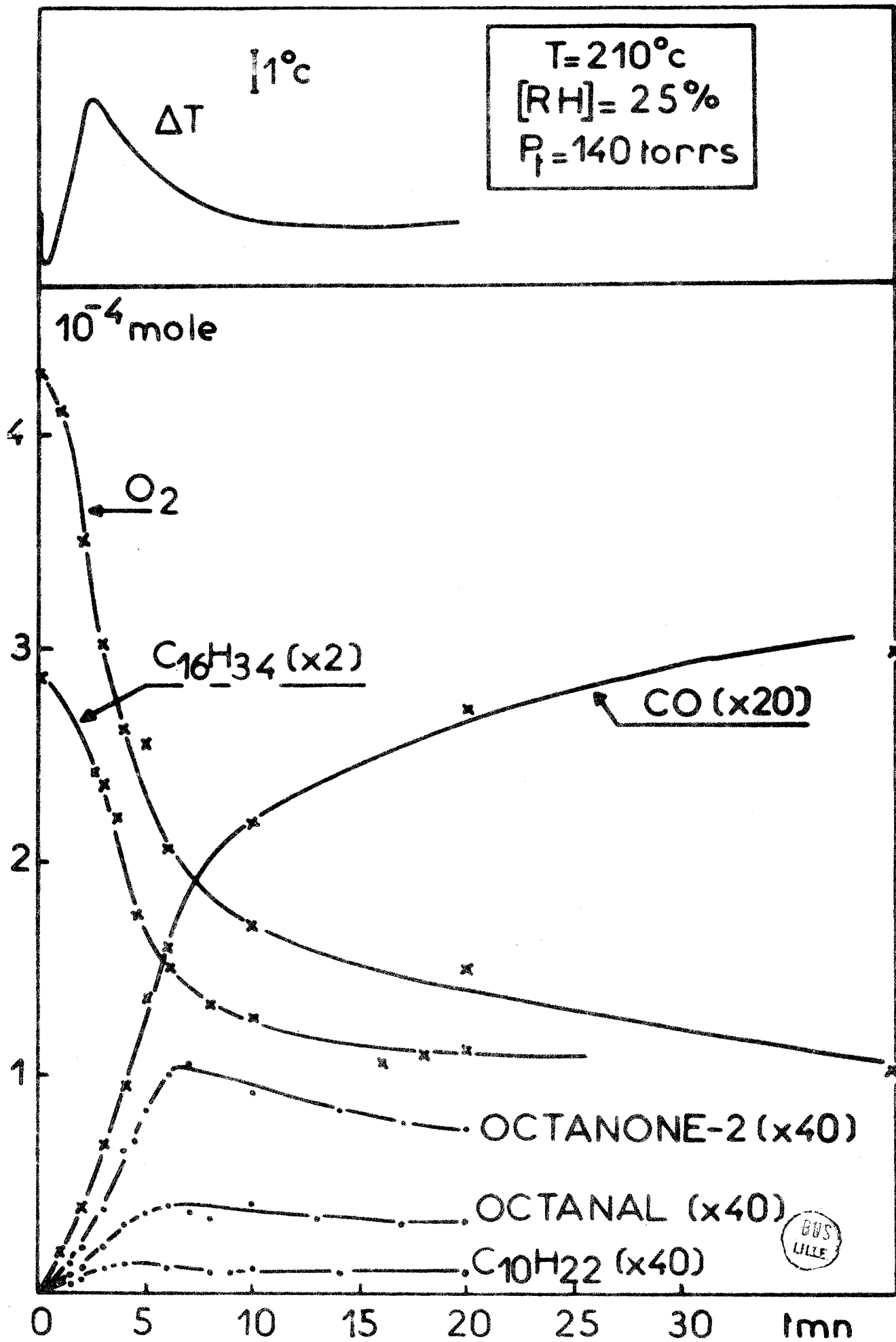


Fig . 9

Examinons tout d'abord, globalement, l'ensemble des résultats analytiques obtenus. Nous prendrons à titre d'exemple, l'expérience effectuée à 200°C pour une concentration voisine de 44 % et sur l'isobare 140 torrs. Les courbes de consommation ou d'accumulation des différents produits sont reproduites sur la figure 8, conjointement avec la courbe de variation de la pression totale. Remarquons que le maximum de la vitesse de consommation de l'oxygène semble d'avantage lié à la concentration initiale qu'à la remontée en fin de réaction de la pression. D'un autre côté, les produits de la réaction qui ont pu être dosés, voient leur concentration évoluer suivant une courbe en S, dont le point d'inflexion correspond à celui de la courbe de disparition du comburant.

Autre fait remarquable, les produits carbonylés formés, et plus particulièrement les aldéhydes, sont les produits lourds majoritaires du moins pendant la contraction (figure 9).

D'autres résultats relatifs au décane, et non encore publiés (6), montrent que cet hydrocarbure, (encore suffisamment lourd pour être comparé à l'hexadécane), présente sur le plan des phénomènes d'explosion, un comportement voisin de celui des aldéhydes, et en particulier un domaine d'explosion froide très large en température, associé à des limites très basses en pression.

Il nous a donc semblé utile à l'aide de la bibliographie, de comparer les phénomènes d'oxydation lente des aldéhydes avec ceux des hydrocarbures lourds, et particulièrement celui de l'hexadécane.

C. - ANALOGIES ENTRE LES PHENOMENES D'OXYDATION LENTE DES ALDEHYDES ET DES  
.....  
HYDROCARBURES SUPERIEURS . -  
.....

L'oxydation des aldéhydes, (oxydation ménagée), a été abondamment étudiée, et les exemples ne manquent pas dans la littérature. Néanmoins, quels que soient les cas examinés, on ne peut manquer d'être frappé par la très grande analogie qui existe avec l'oxydation ménagée des hydrocarbures lourds.

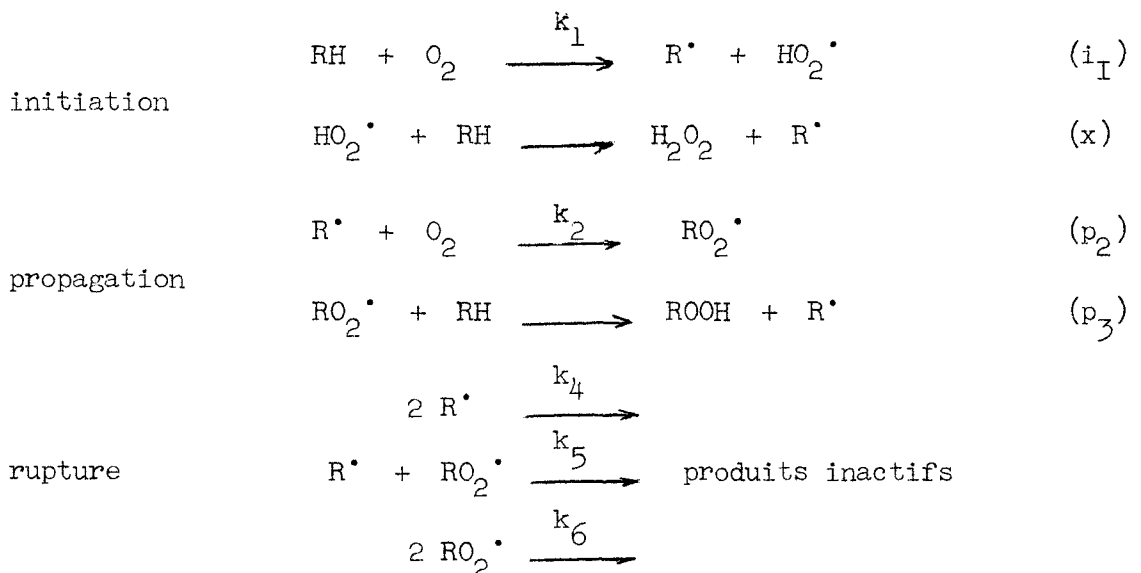
D'abord, la courbe de variation de pression est analogue. Elle présente une période de contraction correspondant à l'accumulation des hydroperoxydes (péracides dans le cas des aldéhydes), suivie d'une remontée plus ou moins importante, selon les conditions paramétriques, et qui peut être inexistante, si la température est suffisamment basse.

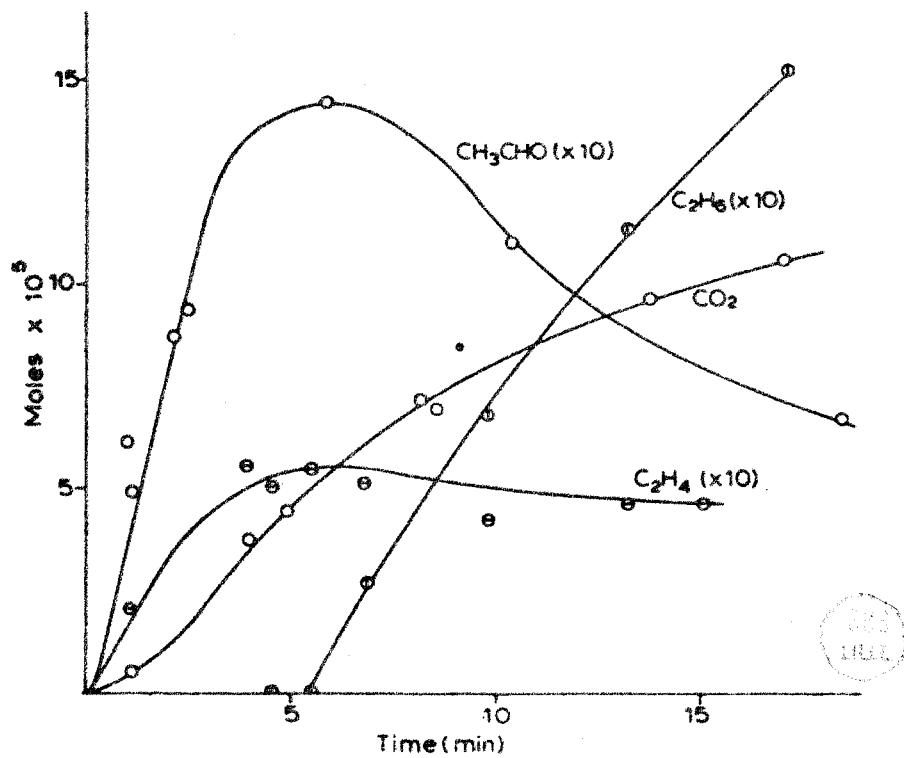
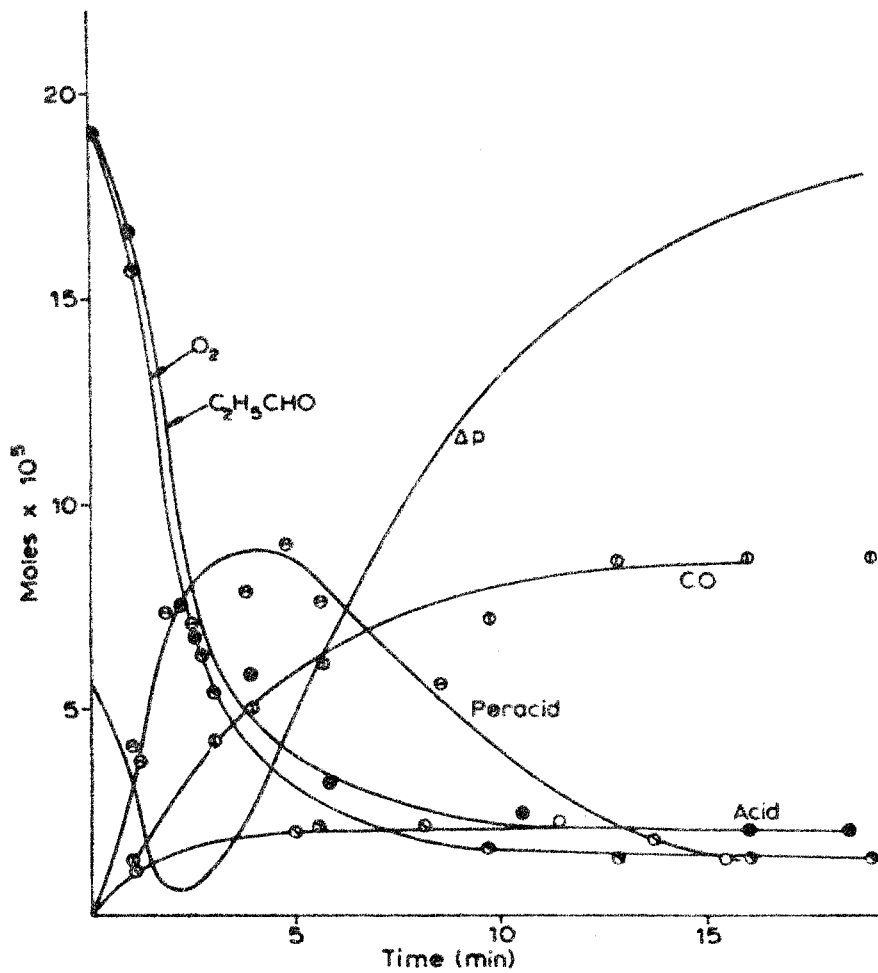
D'autre part, les courbes de variation de la consommation de l'oxygène, présentent généralement un point d'inflexion lié au maximum de vitesse de contraction, et au moment de la remontée de pression il ne reste que peu ou pas d'oxygène. Enfin, tous les produits de la réaction s'accumulent avec une vitesse maximale, liée à celle de disparition des réactifs initiaux.

Nous avons reproduit sur la figure 11 les résultats obtenus à 220°C, pour une concentration de 50 % de propionaldéhyde et sur l'isobare 100 torrs, par SKIRROW et WHIM (7). D'autres auteurs ont retrouvé les mêmes résultats avec l'acétaldéhyde (MAC DOWELL et THOMAS (8)).

NICLAUSE, COMBE et LETORT, ont proposé un mécanisme général "d'oxydation thermique lente" valable pour les aldéhydes et qui semble aussi être satisfaisant pour les hydrocarbures supérieurs, du moins à température relativement basse. Rappelons brièvement les grandes lignes de la théorie émise par ces auteurs (9) (10) (11).

Le mécanisme de base est un schéma de réaction en chaînes autoinitiée, dans lequel le composé intermédiaire est relativement stable.



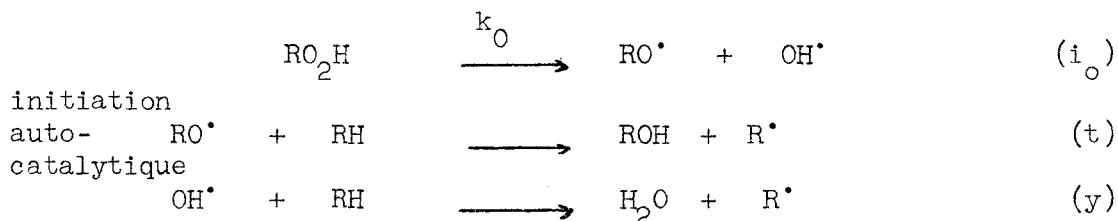


SKIRROW et WHIM

Comb. and Flame , 12 ,3, 269, 1958.

Fig. 11





En début de réaction, les chaînes sont longues, et on peut écrire que :

$$k_2 (\text{R}^\bullet)(\text{O}_2) = k_3 (\text{RO}_2^\bullet) (\text{RH})$$

Dès lors, en appliquant aux radicaux le principe des concentrations stationnaires, les auteurs trouvent pour la vitesse d'accumulation du composé intermédiaire ROOH :

$$V = \frac{k_3 k_1^{1/2} \left[ (\text{RH})(\text{O}_2) + \alpha (\text{RO}_2\text{H}) \right]^{1/2} (\text{RH})}{(k_4 \beta^2 + k_5 \beta + k_6)^{1/2}} \quad (\text{I})$$

en posant :  $\alpha = \frac{k_0}{k_1}$  et  $\beta = \frac{k_3}{k_2} \frac{(\text{RH})}{(\text{O}_2)} = \frac{(\text{R}^\bullet)}{(\text{RO}_2^\bullet)}$

Cette expression se simplifie énormément, si la concentration initiale d'oxygène est grande. Dès cet instant,  $(\text{RO}_2^\bullet) \gg (\text{R}^\bullet)$  et  $\beta \ll 1$ . L'expression de V se réduit alors à :

$$V = \frac{k_3 (k_1)^{1/2}}{(k_6)^{1/2}} \left[ (\text{RH})(\text{O}_2) + \alpha (\text{ROOH}) \right]^{1/2} (\text{RH}) \quad (\text{II})$$

C'est pratiquement toujours le cas dans les expériences qui nous intéressent. Il est impossible de rapporter ici tous les détails des calculs. Cependant, un traitement plus poussé de ce schéma montre que, bien que la longueur des chaînes puisse être considérable durant les premiers stades de la réaction, elles deviennent courtes à des instants plus ou moins avancés, et ce résultat est le même, que l'on soit parti initialement de fortes concentrations en oxygène ou en hydrocarbure. Il en résulte que la courbe de variation de pression, n'a de signification simple qu'en début de réaction.

Poursuivant le raisonnement, ces mêmes auteurs aboutissent au tracé d'un diagramme, dans lequel on porte en ordonnée une grandeur proportionnelle

à la concentration initiale en oxygène et en abscisse, une autre proportionnelle à celle du combustible. Le facteur de proportionnalité étant :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k_1}{k_0}$$

Nous avons déjà rencontré ce facteur  $\lambda$ , il mesure le degré autocatalytique de la réaction. Ce diagramme, reproduit sur la figure 12, laisse apparaître différents domaines, dans lesquels les phénomènes chimiques et physicochimiques observés, sont très différents.

Sans entrer dans le détail, disons tout de suite que les auteurs en déduisent trois types de courbe, décrivant la variation de la concentration en hydroperoxyde suivant les valeurs plus ou moins grandes du paramètre  $\lambda$ , ou plus exactement celles des rapports  $(O_2)/\lambda$  et  $(RH)/\lambda$ . Ces différentes allures de courbe sont reproduites sur la figure 13. Dans le cas où les chaînes sont encore longues, on peut admettre en première approximation, qu'elles représentent aussi les variations de la pression.

Examinons plus particulièrement le cas (a). Il correspond aux valeurs faibles pour le rapport  $(O_2)/\lambda$  ou éventuellement  $(RH)/\lambda$ , c'est-à-dire à un caractère autocatalytique marqué. On voit sur ces trois graphes que la vitesse d'accumulation des hydroperoxydes passe par un maximum, et ceci correspond à un point d'inflexion sur leur courbe d'accumulation. Celle de consommation de l'oxygène est identique.

Le cas (b), correspond à un moindre degré autocatalytique, c'est-à-dire pour les valeurs faibles des deux rapports précédemment cités. Il est facile de constater qu'alors il n'y a plus de point d'inflexion sur la courbe d'accumulation du composé intermédiaire.

Il semble que ces deux cas (a) et (b) de la théorie de NICLAUSE et collaborateurs, s'apparentent aux phénomènes d'oxydation des hydrocarbures lourds, du moins aux températures où nous avons réalisé les expériences de ce présent travail. Notre méthode expérimentale ne permet pas d'observer correctement, nous l'avons dit plus haut, l'effet de pression dans sa partie initiale. Cependant, lors de précédents travaux, LEMAHIEU et LUCQUIN (2) ont obtenu des courbes de variation de pression,

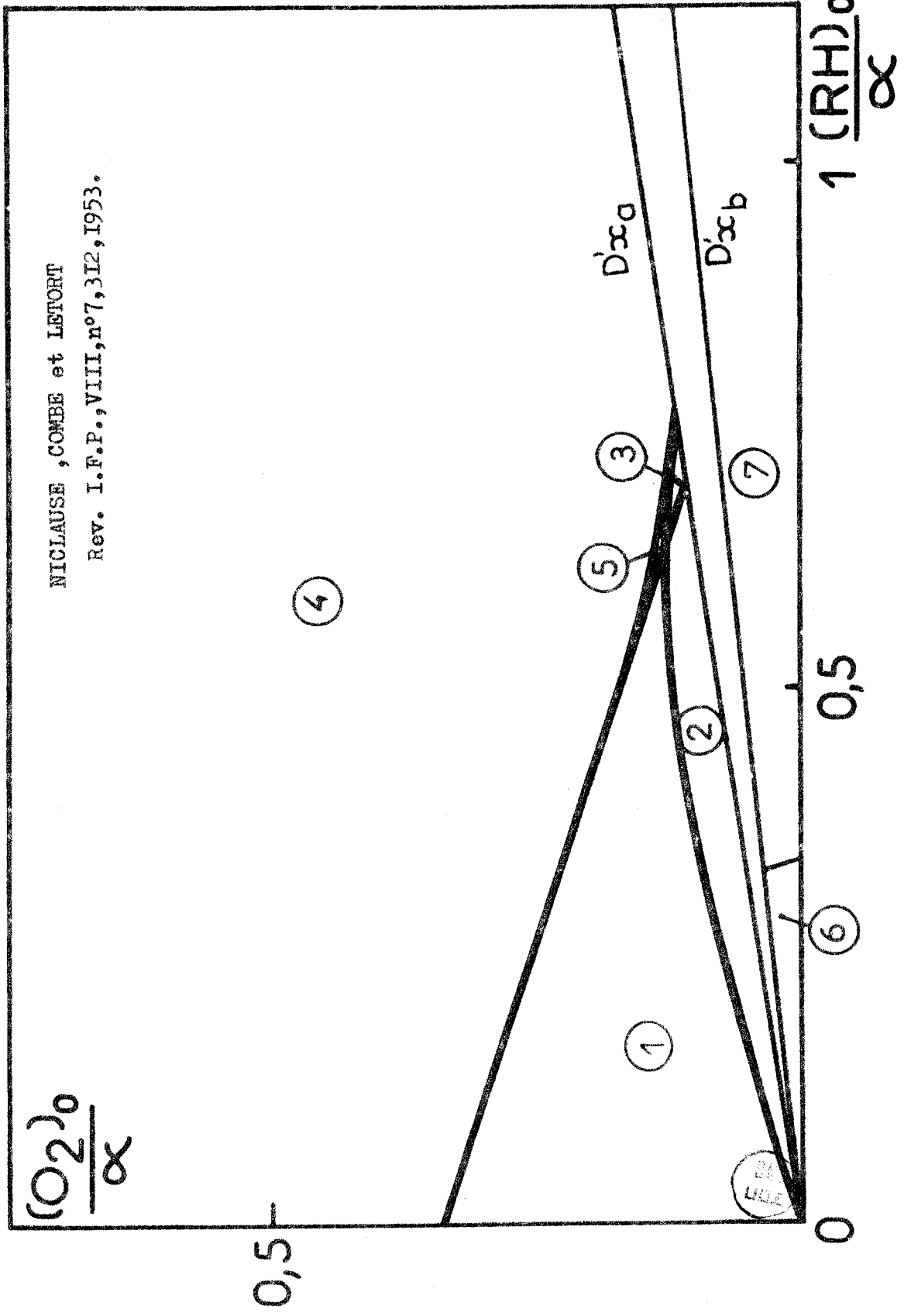
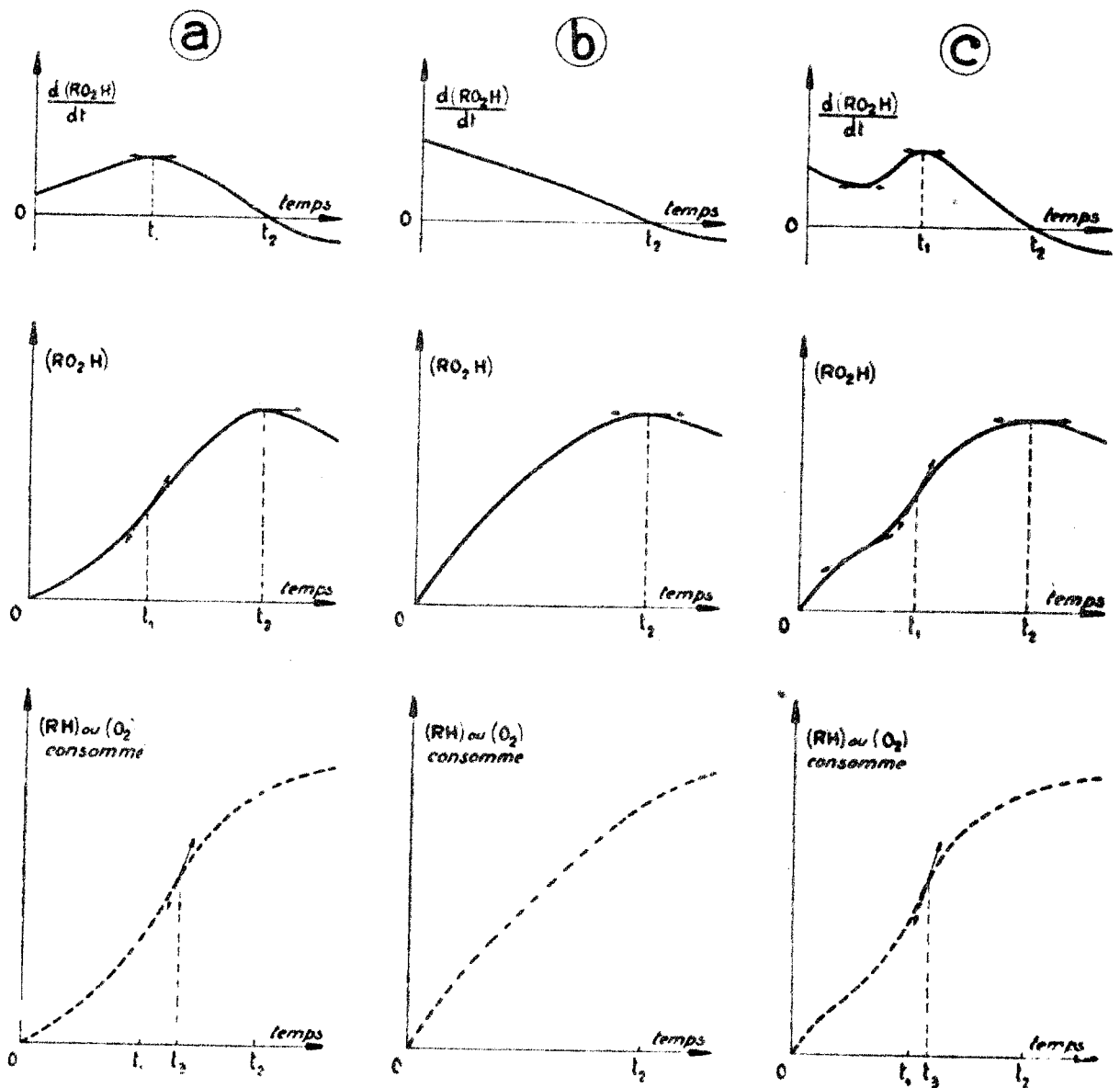


Fig. 12



NICLAUSE , COMBE et LETORT  
 Rev. I.F.P..VIII , n°7,312,1953.

Fig. I3



non perturbées en début de réaction, qui présentent un point d'inflexion au moment de la contraction. Ces expériences exploitées uniquement sur le plan morphologique, à une époque où le dosage des produits de réaction, n'était pas techniquement possible, avaient permis aux auteurs de suggérer que la contraction observée en début de réaction était due à l'accumulation de produits peroxydiques, et que la remontée de pression était liée à la réaction de ramification.

Nous pouvons à présent tenter de compléter cette interprétation de la courbe d'effet de pression. Dans un premier temps il se produit donc une contraction suivant une courbe à l'allure généralement autocatalytique correspondant essentiellement à l'accumulation de peroxydes. Il n'est pas exclu, que simultanément les isomérisations des radicaux  $RO_2^*$ , conduisent à des aldéhydes, qui se transforment ensuite en peracides. Ces derniers pourraient même dans le cas des hydrocarbures lourds être les agents dégénéralant la réaction. Cette affirmation trouve sa justification, dans le fait qu'il s'accumule beaucoup de produits carbonylés dès les tous premiers instants de la réaction. De plus, les radicaux  $RO_2^*$  dont il est ici question, sont très lourds, ils doivent donc pouvoir s'isomériser à des températures plus basses que leurs homologues plus légers.

Le mécanisme des premiers instants de la réaction, serait donc du type  $L_2$ , déjà défini dans d'autres travaux effectués au laboratoire par ANTONIK et LUCQUIN (12). Ce serait celui-ci en particulier qui conduirait à l'explosion à température plus élevée.

Au bout d'un certain temps la pression remonte, parfois d'ailleurs assez fortement. Nous savons aussi, qu'à cet instant il reste peu d'oxygène et que sa concentration achève d'évoluer. On peut donc admettre que l'essentiel de la réaction est alors terminé. Il s'agit vraisemblablement ici d'un mécanisme d'oxydation qui ne diffère pas fondamentalement de ceux qui ont déjà été admis pour les hydrocarbures plus légers. C'est une réaction en chaînes à ramification indirecte, dans laquelle le produit intermédiaire est relativement stable, tandis que les réactions d'initiation et surtout de propagation sont très rapides. Cet état de fait particulier conduit à un déséquilibre cinétique entre la chaîne primaire et la réaction de ramification. Celle-ci, suivant la température vient plus ou moins renforcer la réaction

de propagation. Il s'en suit que dans le cas général c'est la chaîne primaire qui consomme la plus grande partie de l'oxygène. Ce faisant, elle accumule des peroxydes qui en se décomposant lentement renforcent leur propre réaction de formation. En dernier lieu, quand la plus grande partie de l'oxygène est consommée, l'équilibre entre la chaîne primaire et la réaction de ramification bascule en faveur de celle-ci, et on n'assiste plus qu'à la réaction de décomposition des hydroperoxydes, ou éventuellement des péracides, ce qui conduit à la remontée de la pression.

D .- VARIATION DE LA CINETIQUE DE CETTE REACTION AVEC LA TEMPERATURE -  
 .....  
 ENERGIE APPARENTE D'ACTIVATION . -  
 .....

Récrivons l'expression de la vitesse, dans le cas particulier qui est le plus souvent le nôtre, à savoir  $\beta \ll 1$ .

$$v = k_3 \frac{(k_1)^{1/2}}{(k_6)^{1/2}} \left[ (RH) (O_2) + \alpha (ROOH) \right]^{1/2} (RH)$$

Il est évident que le caractère autocatalytique ou plus exactement en chaîne de la réaction dépend essentiellement du terme  $\alpha (ROOH)$ .  $\alpha$  est un rapport de constantes de vitesse. Il dépend donc de la température. Lorsque cette dernière est suffisamment basse,  $\alpha \rightarrow 0$ , notre équation se réduit à :

$$v = k_3 \frac{(k_1)^{1/2}}{(k_6)^{1/2}} (RH)^{3/2} (O_2)^{1/2}$$

et nous sommes alors en présence d'une réaction en chaînes linéaires dans laquelle les hydroperoxydes peuvent être considérés comme des produits finals. Ceci avait déjà été signalé par LEMAHIEU et LUCQUIN (2). La valeur de  $\alpha = 0$  correspondant à la limite réactionnelle, mais il ne faut pas confondre  $\alpha$  avec  $\psi$ , qui est le facteur de ramification et qui est le critère généralement employé pour la définir. Dans le schéma considéré ici, il se trouve que ces deux grandeurs s'annulent en même temps. Quand la température s'élève,  $\alpha$  prend de plus en plus d'importance, et les hydroperoxydes sont de moins en moins stables. La réaction de ramification deviendra elle aussi de plus en plus prépondérante par rapport à la chaîne primaire, et au voisinage des limites d'explosion, c'est vraisemblablement la réaction de ramification

qui l'emporte. On sait, d'ailleurs que la contraction disparaît quand on élève la température, et ceci a pour effet de supprimer les déphasages déjà signalés entre les différents effets physiques de la réaction.

Sur une isotherme la valeur de  $\alpha$  est fixée. C'est donc la valeur de la concentration (ROOH), qui détermine en fonction du temps l'importance de la réaction de ramification. Au début, cette concentration est très faible, et c'est la chaîne primaire qui est prépondérante. Au bout d'un temps plus ou moins long suivant la valeur de la température la concentration de (ROOH) n'est plus négligeable et la réaction de ramification apparaît seule alors qu'il n'y a plus d'oxygène pour alimenter la chaîne primaire. Les radicaux issus de la décomposition des hydroperoxydes ne peuvent donc plus intervenir dans celle-ci et ils subissent les différentes réactions de rupture que nous avons signalées plus haut.

Les hydrocarbures saturés ont d'ailleurs une période d'induction d'accumulation, qui correspond assez bien à la remontée de pression en fin de réaction. Si l'on admet que se sont des produits de rupture des radicaux issus de la décomposition des hydroperoxydes, ce fait expérimental vient renforcer notre hypothèse.

D'après les courbes de consommation d'oxygène à différentes températures, (fig. 10a) il est possible, par application de la loi

$\tau e^{-\frac{E}{RT}} = \text{Cte}$  sur une isobare, de déterminer l'énergie d'activation globale apparente de la réaction en portant sur un graphique le logarithme de la période d'induction en fonction de l'inverse de la température. Il est difficile avec l'hexadécane de rester sur une isobare quand on abaisse la température, car l'apparition de la phase liquide vient perturber les mesures. Nous n'avons donc de résultats intéressants qu'à trois températures différentes, ce qui nous donne une énergie d'activation globale apparente de 51 Kcal (figure 10.b).

#### E. - CONSOMMATION DE L'HYDROCARBURE INITIAL . -

La concentration de l'oxygène ayant été suivie au cours de la réaction, il nous a paru intéressant d'évaluer la consommation de l'hydrocarbure initial . On s'aperçoit alors immédiatement qu'il est difficile

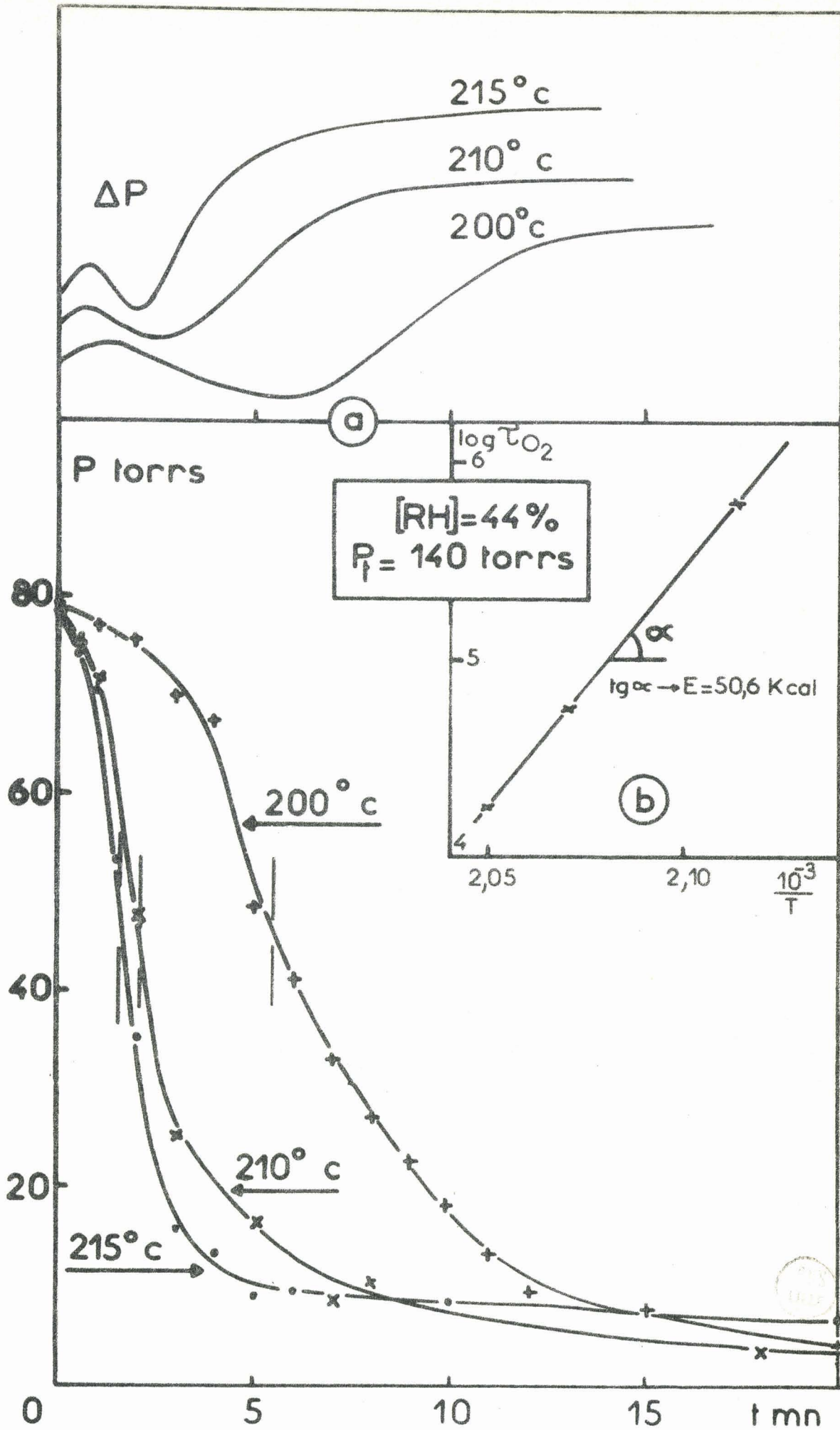


Fig. 10



de la mettre en évidence si la concentration  $(RH)_0 / (RH)_0 + (O_2)_0$  est supérieure à 25 %. Toutes nos tentatives de dosage à des concentrations supérieures se sont avérées impossibles. La figure 9 représente la courbe de consommation de l'hexadécane à 25 %. Nous voyons qu'elle est parfaitement en phase avec celle de l'oxygène.

On peut se demander pourquoi cette consommation est si faible. (à 44 % par exemple). Ceci est dû au fait que la molécule d'hexadécane est très consommatrice d'oxygène (stoechiométrique à 4 %). Très vite, quand on augmente la concentration, l'ordre de la réaction est dégénéré par rapport à l'hydrocarbure et la vitesse (initiale tout au moins) ne dépend plus que de  $P_{O_2}$ . Il y a là un moyen de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène à condition d'opérer sur une isotherme suffisamment peu élevée pour que l'influence de la réaction de ramification se fasse peu sentir. Nous envisageons de faire cette mesure ultérieurement.

F. - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE D'HYDROCARBURE . -

Différents dosages des produits réactionnels, ainsi que des produits initiaux, ont été effectués en fonction de la concentration. Il semble que ce paramètre ait peu d'influence sur la cinétique globale de la réaction. Ce résultat apparaît nettement sur la figure 14 où nous avons porté trois courbes de consommation d'oxygène pour  $(RH)_0 = 25, 44$  et  $70$  % sur l'isotherme  $210^\circ C$ .

Il faut mettre ce fait en relation avec ce que nous avons signalé au paragraphe précédent, à savoir que l'ordre de la réaction est dégénéré par rapport à l'hydrocarbure. Il faudrait descendre très bas en concentration (quelques fois le stoechiométrique par exemple) pour remarquer un changement net dans la cinétique de cette réaction en fonction du rapport  $(RH)_0 / (RH)_0 + (O_2)_0$ .

G. - ACCUMULATION IMMEDIATE D'HYDROCARBURES SATURES . -

On sait que des hydrocarbures saturés, possédant un nombre de carbones inférieur à celui qui subit l'oxydation, s'accumulent au cours de la réaction. Lors d'un travail antérieur, DELFOSSE, LEMAHIEU et LUCQUIN (3) ont montré que dans certaines conditions particulières, cette accumulation se faisait dès les premiers instants de la réaction.

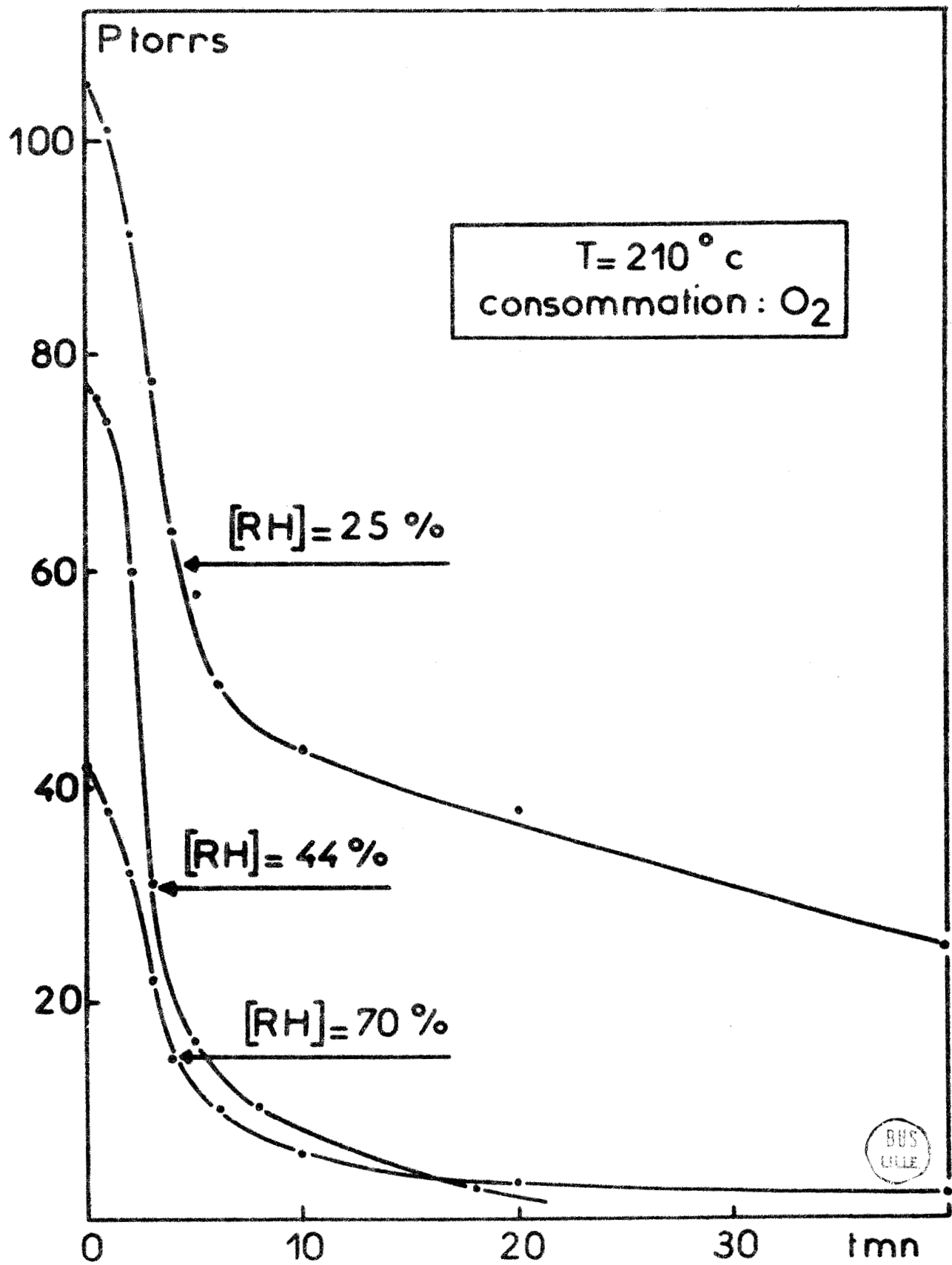


Fig. I4

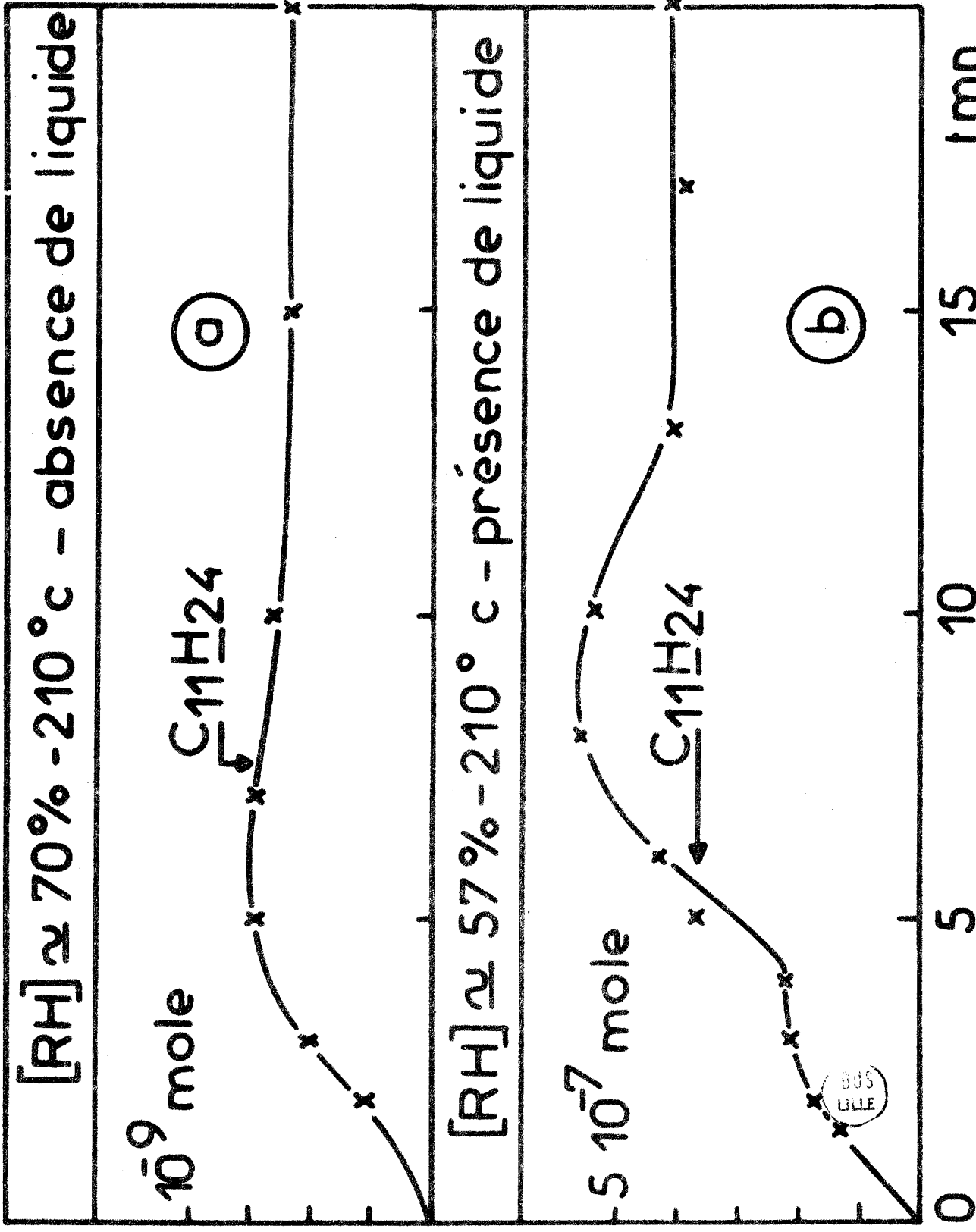


Fig. 15

Nous avons tenté de vérifier que c'était là le cas général. Dans tous les cas où nous sommes placés, en absence de liquide, nous avons toujours trouvé une courbe d'accumulation du type de la figure 15a ; (nous avons pris comme exemple l'undécane).

Nous avons constaté à nouveau ce phénomène en effectuant un dosage d'undécane, au cours d'une réaction d'oxydation en présence de liquide, ce qui a donné la courbe de la figure 15 .b.

Il semble que le phénomène d'accumulation immédiate d'hydrocarbures saturés ne se produise que dans certaines conditions particulières, et spécialement quand on opère en présence de liquide. L'intervention, dans ce cas d'une interface liquide-gaz, perturbant la cinétique de la réaction, doit jouer un rôle important dans ce phénomène.

. Remarques.

1). Certains composés, carbonylés par exemple, voient leur concentration décroître légèrement en fin de réaction. Si nous nous reportons aux courbes d'accumulation de la figure 9, on s'aperçoit que cette évolution est identique à celle de la consommation de l'oxygène. Il s'agit là d'une oxydation des produits de la réaction par ce dernier, qui restent **encore soit dans** le réacteur, soit peut être même dans l'ajutage de celui-ci.

2). Les produits formés étant très nombreux nous avons choisi de ne représenter que les variations de la concentration de quelques uns, qui nous semblent caractéristiques, puisque leurs homologues évoluent de la même manière.

H. - CONCLUSION . -

.....

L'étude de la consommation de l'oxygène dans l'oxydation ménagée de l'hexadécane, a permis d'en proposer une interprétation du mécanisme qui ne diffère pas fondamentalement de celui par ailleurs mieux connu de ses homologues plus légers. Cependant, la grande réactivité des espèces chimiques produites par la chaîne primaire d'une part, (mécanisme  $L_2$ ), et la stabilité relative des produits peroxydiques qui dégènèrent la réaction d'autre part, conduit à un déséquilibre cinétique entre cette même chaîne primaire et la réaction de ramification. Ce déséquilibre peu marqué à température

élevée s'accroît quand elle s'abaisse, et pour une certaine valeur de celle-ci correspondant à la limite réactionnelle, il ne reste plus qu'une réaction en chaîne linéaire. Ainsi peut-on expliquer le décalage souvent observé entre la courbe de variation de pression et celle de consommation d'oxygène qui est alors assurée presque en totalité par la chaîne primaire.

L'analyse de l'hexadécane a montré que ce dernier était peu consommé tant que la concentration initiale, définie par le rapport :  $(RH)_0 / (RH)_0 + (O_2)_0$ , était supérieure à 25 %. Aux concentrations élevées l'hexadécane détermine l'ordre de la réaction, et il est possible de déterminer alors cet ordre par rapport à l'oxygène, aux faibles taux de conversion.

Troisieme Partie

INHIBITION DE LA REACTION  
D'OXYDATION DE L'HEXADECANE PAR LES  
AMINES AROMATIQUES

I. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE . -  
.....

L'inhibition des réactions d'oxydation par de faibles quantités de substances minérales et organiques est connue depuis longtemps et largement utilisée dans le domaine pratique. Ce sont MCUREU et DUFRAISSE (13) qui les premiers ont effectué une étude approfondie des phénomènes d'inhibition à propos de l'effet antioxygène (pour les réactions en phase liquide) et de l'effet antidétonnant (pour les réactions en phase gazeuse) de divers composés sur les combustibles liquides. Ils ont montré en particulier que l'inhibiteur peut lui-même être oxydé durant la réaction. Ce même résultat a été confirmé par une étude en cours au laboratoire (14).

L'explication de ces phénomènes a soulevé de grandes difficultés, qui ont été en partie surmontées grâce à l'hypothèse des réactions en chaînesémise pour la première fois par CHRISTIANSEN en 1924 (15). L'action de l'inhibiteur serait alors d'interrompre la propagation de cette chaîne. Le problème semble résolu jusqu'au jour à SEMONOV (16) établit la théorie des réactions en chaînes ramifiées, pour expliquer certains phénomènes propres à l'oxydation des hydrocarbures. La question de l'inhibition fut alors largement discutée. Depuis une dizaine d'années, des investigations théoriques et expérimentales ont permis d'expliquer quelques traits caractéristiques de l'action des inhibiteurs sur les réactions d'oxydation.

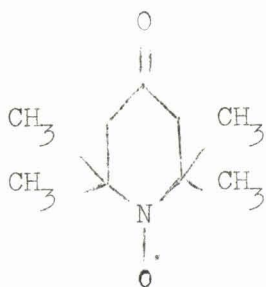
Pour la majorité des composés organiques, la réaction d'oxydation correspond à un processus en chaînes à partir des radicaux libres, principalement les radicaux peroxydes.

D'études très nombreuses, en particulier, avec les phénols (17), il résulte que l'inhibiteur ajouté au système réactionnel réagit avec les radicaux propagateurs de chaîne,  $RO_2^*$ , pour donner d'autres radicaux  $X^*$ .

La concentration des radicaux propagateurs de chaîne va donc diminuer. Les radicaux  $X^*$  étant inactifs, ou moins actifs que les radicaux qu'ils remplacent, il y a inhibition de la réaction.

Cependant, l'inhibiteur peut réagir avec d'autres radicaux libres de la chaîne, Par exemple, les radicaux nitroxydes dialkylés stables, tels

le diterbutyle nitroxyde  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NO}$  et le 2,2,6,6 tétraméthyle pyridone nitroxyde



réagissent rapidement avec les radicaux alkyles  $\text{R}^\bullet$ , selon la réaction suivante :

$$\text{R}'_2\text{NO} + \text{R}^\bullet \longrightarrow \text{R}'_2\text{NOR} \quad (18)$$

Le composé  $\text{R}'_2\text{NOR}$  est un produit stable.

Toutefois, ces substances sont des inhibiteurs faibles, car cette réaction entre en compétition avec la réaction de propagation.



qui est rapide.

L'inhibiteur peut également réagir avec des molécules, soit de produits formés au cours de l'oxydation, soit de produits initiaux.

Ainsi, avec une molécule d'oxygène, on aura la réaction



Dans certaines conditions expérimentales, BOLLAND et TEN HAVE (17), EGLOFF et ses collaborateurs (19), ont remarqué que les substances ayant des potentiels d'oxydo-réduction suffisamment bas, réagissent ainsi.

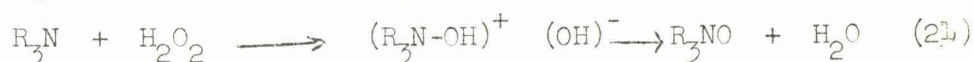
Une telle réaction, qui implique une consommation accrue de l'oxygène, a pour effet de réduire les périodes d'induction. Il en résulte alors que l'oxydation de l'inhibiteur entraîne une diminution de son efficacité. Cependant, si le radical  $\text{X}^\bullet$  est plus inhibiteur que le composé de départ, on observera une croissance de l'efficacité inhibitrice au fur et à mesure de son oxydation.

Certaines substances comme les dérivés du soufre, sélénium et phosphore, ainsi que quelques amines tertiaires, décomposent les hydroperoxydes en produits non radicalaires, stoppent ainsi la réaction en chaînes (23) (21) (22) (23).

Par exemple :



ou



Cependant, le mécanisme d'inhibition le plus souvent rencontré est l'attaque d'un radical peroxyde par la molécule inhibitrice, avec formation



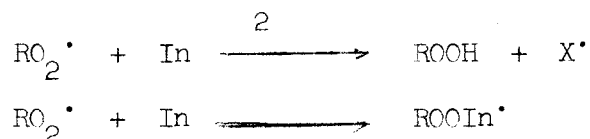
d'un autre radical  $X^\cdot$ . Trois cas peuvent se présenter :

. Le radical  $X^\cdot$  est inactif, c'est-à-dire qu'il est incapable de propager la chaîne (24).

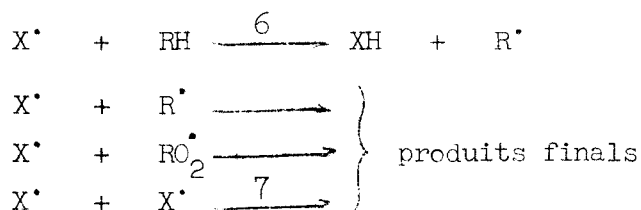
. Le radical  $X^\cdot$  est actif. Son activité est moins grande que celle du radical peroxyde (24).

. Il y a formation d'un complexe entre le radical  $RO_2^\cdot$  et la molécule inhibitrice (26).

Dans le premier cas, on aura une réaction d'addition ou de substitution :

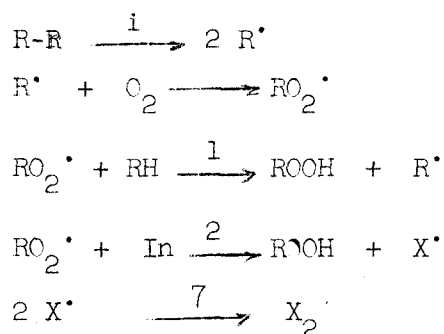


avec formation des radicaux  $X^\cdot$  ou  $ROOIn^\cdot$ , incapables de poursuivre la chaîne, et qui vont se recombinaison, soit avec une molécule d'hydrocarbure, soit avec un second radical.



La réaction - 6 - est négligeable car sa vitesse est très faible par rapport à la réaction biradicalaire - 7 - ; on a alors  $k_6 (X^\cdot) (RH) \ll k_7 (X^\cdot)^2$ .

Les principales réactions entrant en compétition sont alors :



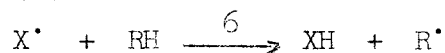
Notons que ce schéma est envisagé pour l'inhibition des réactions d'oxydation en phase liquide. Les hydroperoxydes ROOH se comportent alors comme des produits finals.

La vitesse d'oxydation est alors donnée par la relation :

$$- \frac{d(O_2)}{dt} = 2 k_1 (R_2) \left[ 1 + \frac{k_1 (RH)}{k_2 (In)} \right] \quad (I)$$

Cette équation correspond à l'oxydation du 9-10 dihydroanthracène à 60°C, en présence de N phényle  $\alpha$  ou  $\beta$  naphtylamine. Nous voyons que la vitesse est proportionnelle à (RH)/(In). L'intervention d'une réaction du type :  $RO_2^* + X^* \rightarrow ROOX$  donne un résultat semblable. Par contre si la réaction s'effectue en présence d'aniline ou de N - méthylaniline, la vitesse d'oxydation sera proportionnelle à 1/(In) ou à (RH) selon le cas envisagé.

Il est alors probable que ces amines font intervenir une réaction supplémentaire :



c'est-à-dire que le radical  $X^*$  est actif, et le ralentissement de la vitesse est dû au remplacement partiel du radical peroxyde par celui-ci. On aura alors :

$$- \frac{d(O_2)}{dt} = 2 k_1 (R_2) \left[ 1 + \frac{k_1 (RH)}{k_2 (In)} \right] + k_6 \left( \frac{2 k_1 (R_2)}{k_7 V} \right)^{1/2} \cdot (RH) \quad (II)$$

où V représente le volume de la solution. Pour (RH) = Cte, l'équation (II) devient :

$$- \frac{d(O_2)}{dt} = C_1 + C_2 (In)^{-1}$$

et pour (In) = Cte, elle devient :

$$- \frac{d(O_2)}{dt} = C_3 + C_4 (RH)$$

L'absence de la réaction :  $X^* + RH \rightarrow XH + R^*$  dans le cas de la N phényle  $\alpha$  ou  $\beta$  naphtylamine peut être attribuée à l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote, et à la liaison N-H, qui est moins forte que pour les anilines (24).

D'après ce mécanisme, nous voyons qu'il y a arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule inhibitrice par le radical peroxyde. On peut ainsi

expliquer le pouvoir inhibiteur de substances possédant un hydrogène labile, comme par exemple les dérivés du phénol, les amines primaires et secondaires.

BOOZER et HAMMOND (25) ont proposé un autre mécanisme faisant intervenir la formation d'un complexe entre le radical peroxy et l'inhibiteur, selon une réaction réversible :



Celui-ci peut réagir à nouveau avec un radical  $RO_2 \cdot$  pour donner des produits plus ou moins stables selon les cas.

Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi certains composés ne possédant pas d'hydrogènes labiles sont quand même de bons inhibiteurs, comme par exemple la N-N-N'-N'-para phénylène diamine tétrasubstituée.

Cependant, il peut également s'appliquer à des composés possédant des hydrogènes labiles. Lors de l'oxydation de la tétraline en présence d'amines deutérées, l'atome de deutérium remplaçant l'atome d'hydrogène présumé mobile, G.S.HAMMOND et UMA SHANKAR NANDI (26) montrent que la N méthylaniline et la diphenylamine subissent par formation d'un complexe. En effet, ils n'observent aucun ralentissement de la vitesse d'oxydation quand ils passent du composé normal au composé deutéré. Ceci tend à prouver que l'arrachement de l'hydrogène labile n'intervient pas dans le processus d'inhibition envisagé.

A l'occasion d'une étude par résonnance paramagnétique de l'oxydation du 1-octadécène, à 170°C, en présence de phényle  $\alpha$  naphtylamine, THOMAS (27) signale que le schéma de BOOZER et HAMMOND rend parfaitement compte de ses résultats expérimentaux.

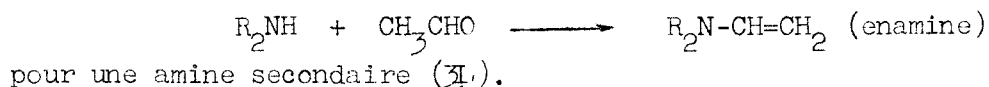
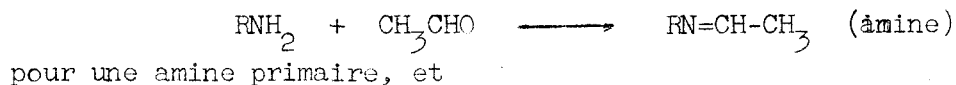
. INHIBITION PAR LES AMINES . -  
.....

On trouve dans la littérature deux séries de travaux qui correspondent d'une part à l'inhibition des réactions d'oxydation en phase gazeuse, et d'autre part, à l'inhibition en phase liquide.

Pour les réactions en phase gazeuse, nous notons les travaux de CULLIS, WADDINGTON, et de leurs collaborateurs (28), (29), (30), (31), qui concernent l'influence des amines aliphatiques sur l'oxydation de divers composés carbonylés légers, à basse température.

Ils ont montré que l'amine peut réagir non seulement en captant des radicaux propagateurs de chaînes, mais qu'elle peut se condenser avec la substance initiale. Dans ce dernier cas, c'est le produit résultant qui est responsable en grande partie de l'inhibition.

Par exemple, lors de l'oxydation de l'acétaldéhyde, on a les réactions suivantes :

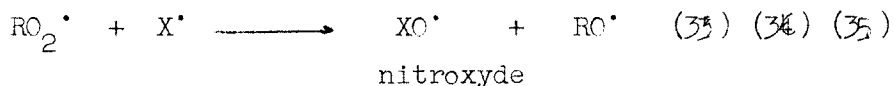


Les amines tertiaires subissent une oxydation préalable qui les transforme en amines primaires et secondaires (29).

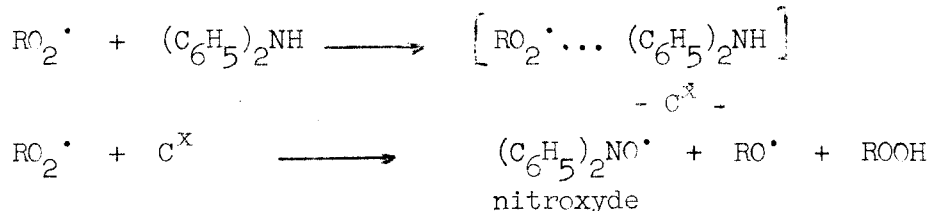
L'action des amines aromatiques a été le plus souvent étudiée pour des réactions en phase liquide. Les auteurs (34) admettent que l'amine réagit avec un radical peroxyde, soit par abstraction d'hydrogène, soit par formation d'un complexe.

L'inhibition est d'autant plus forte que le noyau aromatique porte des groupements donneurs d'électrons. Par contre, elle est plus faible s'il y a encombrement stérique au voisinage de l'hydrogène mobile (32).

Cependant le processus global est rendu complexe par les réactions ultérieures d'addition, de rupture et de transfert dues à la formation de radicaux nitroxydes, selon la réaction :



La formation de dérivés nitroxydes peut également se produire si on considère le mécanisme de BOOZER et HAMMOND. En effet, lors de l'oxydation du cumène en présence de diphenylamine, THOMAS et TOLMAN (35) ont établi le schéma suivant :



et



Donc le radical nitroxyde, qui provient de l'interaction entre la molécule inhibitrice et le radical propagateur de chaîne, peut être issu soit de la réaction d'abstraction d'hydrogène, soit des réactions ultérieures du complexe (inhibiteur -  $RO_2^{\cdot}$ ). Sa formation ne permet en aucun cas de faire la distinction entre les deux mécanismes.

Dans le cas de l'aniline et de la diméthylaniline, THOMAS et TOLMAN (35) ont pu mettre en évidence par la méthode de la R.P.E. des radicaux du type  $XO^{\cdot}$ , tandis que pour la diméthylaniline, ceci n'a pas été possible.

Toutefois les réactions des radicaux nitroxydes sont encore mal connues, mais il semble qu'ils soient relativement stables. La réaction biradicalaire  $X^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \longrightarrow XO^{\cdot} + RO^{\cdot}$  est certainement rapide, et le radical alcoxyde est capable de propager la chaîne. Par contre, le radical nitroxyde ne pourra probablement pas la propager, et s'il peut réagir avec un radical alkyle  $R^{\cdot}$ , son action sur les radicaux peroxydes est très faible (20).

Tout au long de la réaction d'oxydation, la concentration des radicaux alkyles reste peu élevée, puisqu'ils réagissent très vite avec une molécule d'oxygène selon la réaction :

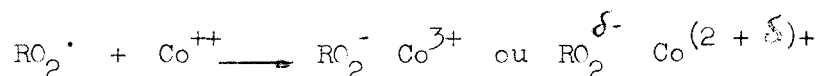


L'inhibition due à ces radicaux  $XO^{\cdot}$  sera donc faible, sauf pour les concentrations peu élevées en oxygène.

Les études concernant l'inhibition des réactions d'oxydation en phase gazeuse par les amines aromatiques sont peu nombreuses. Nous notons les travaux de INGOLD et PUDDINGTON (36) sur l'oxydation du n-butane à 275°C et de l'isobutane entre 275° et 310°C en présence d'aniline. La différence d'efficacité inhibitrice qui existe entre  $C_6H_5NH_2$  et  $C_6H_5ND_2$  laisse penser que la rupture de la liaison N-H intervient, au moins en partie, dans le mécanisme d'inhibition. Ce résultat est en accord avec ceux de BROWN et collaborateurs (37) sur l'efficacité inhibitrice de la N-méthylaniline et de la N deutéro-méthylaniline.

De nombreux auteurs ont montré que dans certaines conditions, les métaux de transition, peuvent avoir sur la réaction d'oxydation, une action inhibitrice plutôt que catalytique. Le cobalt, le manganèse et le cuivre agissent particulièrement dans ce sens. Le mécanisme en serait le

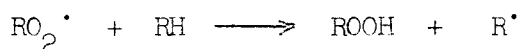
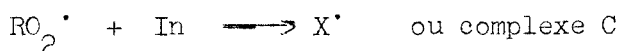
suisant (38) :



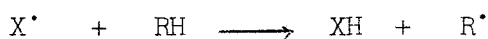
L'inhibition par les amines aromatiques tertiaires, pourraient être due à un mécanisme de ce genre. Toutefois ce dernier est encore très peu connu.

De cette étude bibliographique sommaire, nous voyons que la distinction entre les mécanismes d'abstraction d'hydrogène d'une part et de complexation des radicaux  $\text{RO}_2 \cdot$  d'autre part est loin de pouvoir être faite. La seule chose généralement admise, est que l'inhibiteur réagit avec un radical peroxyde pour donner un composé (radical ou complexe), moins actif que ce dernier. Certains auteurs font cependant parfois là encore des exceptions, et admettent que l'inhibiteur réagit directement avec le combustible, pour donner un composé qui déterminera véritablement l'efficacité inhibitrice. Voir CULLIS et collaborateurs, pour l'inhibition de la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde par les amines primaires et secondaires aliphatiques.

Dans le cas plus généralement admis, plus la vitesse de formation du composé intermédiaire (radical ou complexe) sera grande, et plus les vitesses de réaction de celui-ci seront faibles, plus l'inhibiteur sera fort et efficace. On pourra estimer l'efficacité inhibitrice d'une substance donnée, quantitativement, à partir des rapports des constantes de vitesse des réactions suivantes :



et



et qualitativement, par la mesure des variations des périodes d'induction de la réaction d'oxydation avec ou sans inhibiteur.

Notre travail a consisté en une étude expérimentale des variations des périodes d'induction de la réaction d'oxydation de l'hexadécane  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ,

en phase gazeuse, en présence de liquide, avec trois inhibiteurs appartenant à la même famille, l'aniline, la N méthylaniline et la N-N diméthylaniline. Nous avons pu ainsi étudier les trois classes d'amines aromatiques.

La réaction d'oxydation, en présence de liquide, se faisant principalement dans la phase gazeuse, nous avons choisi ces amines, d'une part car elles sont solubles dans l'hexadécane à la température ordinaire et d'autre part car elles ont une forte tension de vapeur à la température de nos expériences. A 200°C, elles possèdent toutes trois des tensions de vapeur de l'ordre de 700 mm de mercure.

Afin de préciser si l'inhibition se produit essentiellement dans la phase liquide, ou dans la phase gazeuse, ou simultanément dans les deux phases, on pourrait envisager de faire une étude analogue avec des amines à forte tension de vapeur à température ordinaire, par exemple des amines aliphatiques, ou avec des composés à faibles tensions de vapeur, tant à 25°C qu'à 200°C.

- . APPAREIL ET METHODE EXPERIMENTALE . -  
.....

L'appareil utilisé est identique à celui que nous avons mentionné dans la première partie. Il est simplifié, car, travaillant en présence de liquide, le manomètre à trois branches devient inutile. La pression initiale d'hydrocarbure introduit dans le réacteur est égale à sa pression de vapeur saturante. Cette étude ayant été faite uniquement sur le plan morphologique, l'appareil ne comporte aucun système de piégeage.

Les solutions amine -hexadécane sont préparées de façon standard. On effectue d'abord une solution contenant une mole d'amine pour 10 moles d'hexadécane. Le mélange ainsi obtenu est ensuite dilué au fur et à mesure de nos besoins, avant d'être introduit directement dans le réacteur, au moyen du capillaire. La quantité de liquide dans le réacteur est toujours la même.

.Remarque.

Lorsque l'on introduit le mélange amine-hydrocarbure dans le réacteur, porté à une température de l'ordre de 200°C, l'inhibiteur se partage entre la phase gazeuse et le liquide. N'ayant aucune donnée thermodynamique concernant les solutions d'amine dans l'hexadécane, nous ne pouvons pas connaître la concentration de l'inhibiteur dans l'une ou l'autre phase.

La réaction est suivie par effet de pression. Le système d'enregistrement est le même que précédemment.

Nous ne présenterons pas les enregistrements de l'effet thermique car après quelques semaines de manipulation, ils n'ont plus été reproductibles. Ceci doit être dû au salissement excessif de la soudure chaude du thermocouple, placée dans le réacteur. Malgré un chauffage prolongé sous courant d'oxygène, nous n'avons pu obtenir des résultats d'effets thermiques satisfaisants. Il faut noter que le réacteur se salit énormément au cours de la manipulation. Le nettoyage devient alors une opération assez longue et délicate.



II. - RESULTATS. -

.....

Dans une première partie, nous avons étudié l'influence de l'aniline sur la réaction d'oxydation de l'hexadécane en fonction de la concentration en amine, celle-ci allant de  $10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-2}$  moles par litre d'hexadécane liquide à  $25^{\circ}\text{C}$ .

Pour une concentration donnée, nous avons fait varier les deux paramètres pression et température. Des expériences ont été réalisées pour des pressions totales comprises entre 150 et 450 mm de mercure et pour les températures suivantes :  $190^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$  et  $210^{\circ}\text{C}$ .

Les figures (16-a-b-c-d) représentent les courbes de variation de pression en fonction du temps, d'une part à concentration d'amine variable, et d'autre part, à pression variable.

Sur la figure 17 nous avons reporté les variations des périodes  $\tau_p$  et  $\tau_m$  en fonction de la concentration et de la pression. Ces périodes correspondent respectivement au point d'inflexion sur la remontée de la courbe de pression, et au maximum de la contraction.

Dans une seconde partie, nous avons effectué une étude comparative du pouvoir inhibiteur de l'aniline avec deux de ses dérivés méthylés : la N méthylaniline, et la N-N diméthylaniline. Pour cela, nous avons étudié, comme pour l'aniline, l'influence de la concentration en amine et de la pression d'oxygène.

Les variations de la période  $\tau_m$  en fonction de la concentration en amine sont représentées sur la figure 19. Il peut paraître anormal d'avoir utilisé  $\tau_p$  et  $\tau_m$  pour mesurer l'efficacité des amines en tant qu'inhibiteur, puisque nous avons vu dans la première partie que l'essentiel de la réaction se produisait durant la contraction. Mais on s'aperçoit vite que si la réaction est inhibée, cette inhibition se répercute au moins sur le plan morphologique, de façon identique sur les différentes parties de la courbe de variation de pression. Les résultats obtenus par cette méthode sont donc parfaitement exploitables.

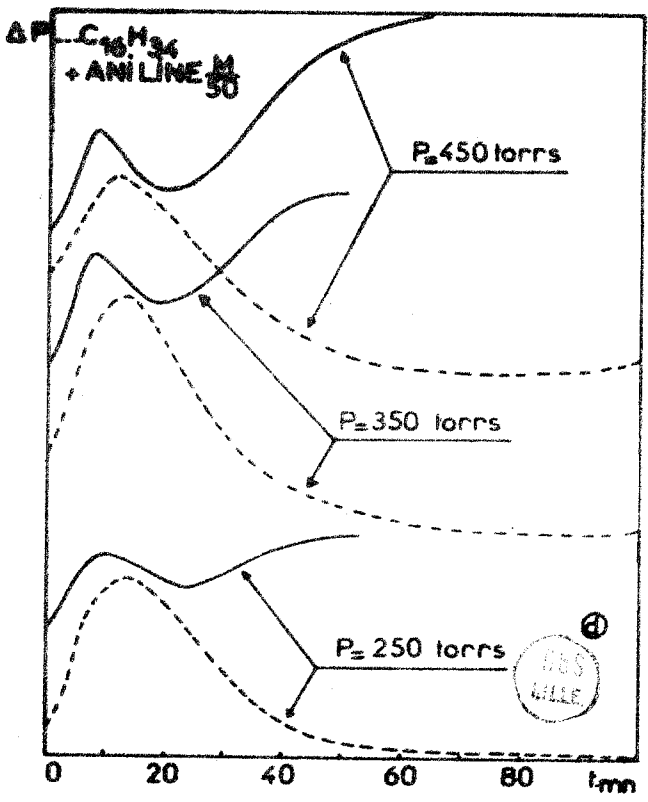
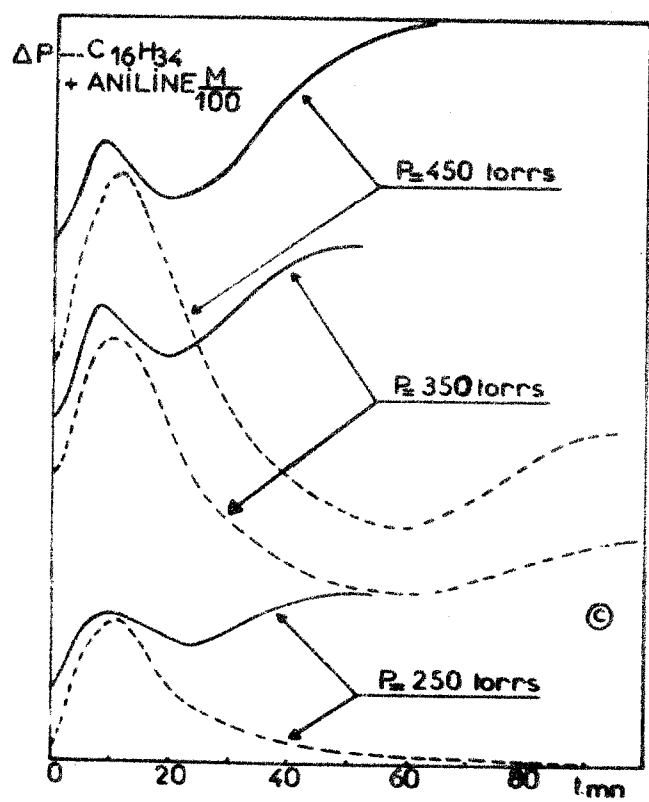
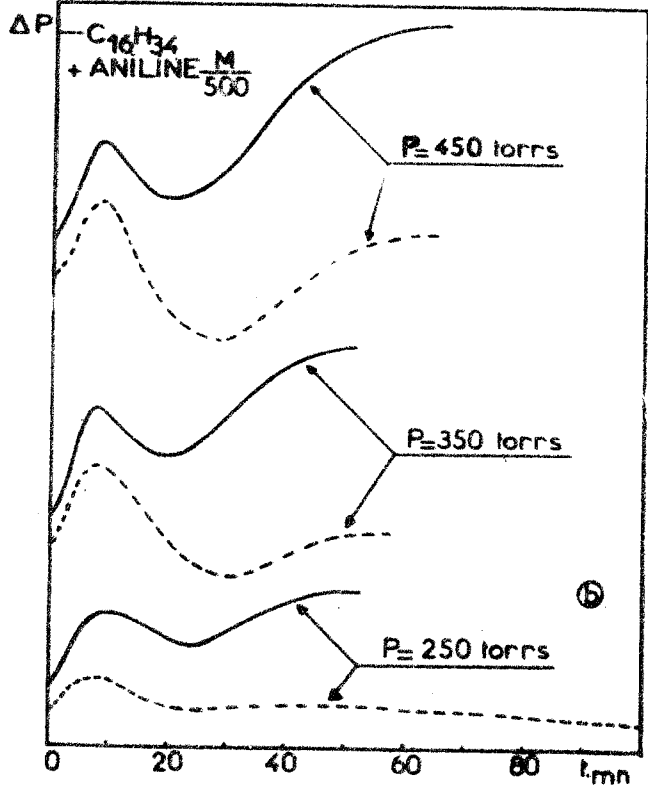
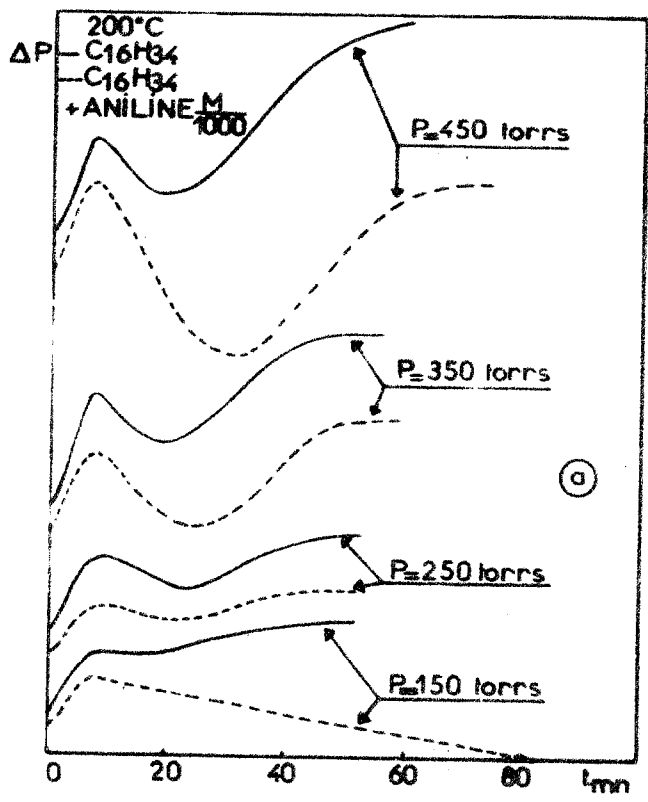


Fig. 16

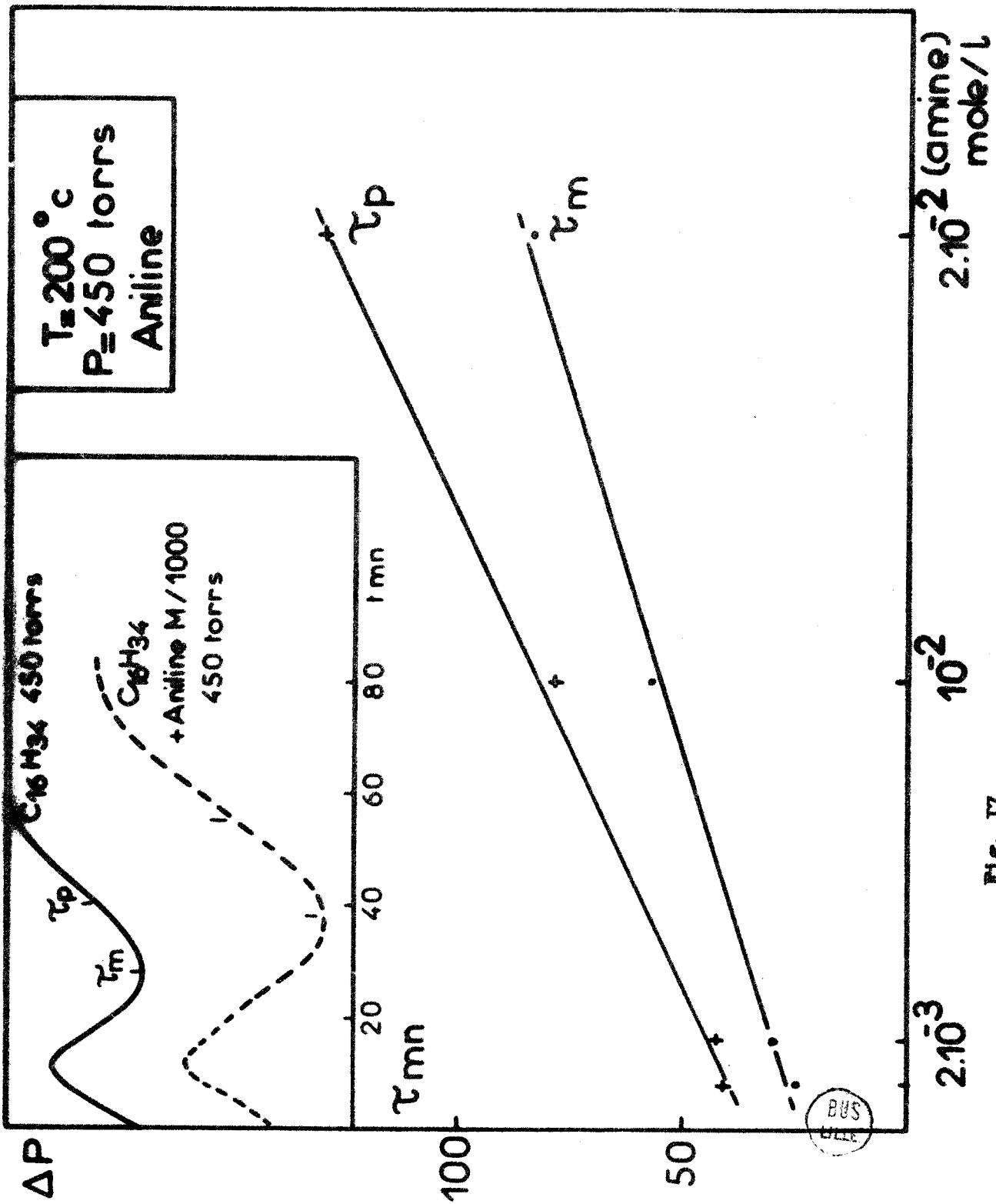


Fig. 17

A. - ASPECTS MORPHOLOGIQUES. -  
.....

L'addition initiale d'amine au mélange réactionnel a pour effet de diminuer la vitesse de la réaction, ce qui se traduit par un allongement des périodes caractéristiques de la réaction  $\tau_m$  et  $\tau_p$ . (figures 16,17). Par exemple, à 200°C, pour une pression totale de 450 torrs,  $\tau_m$  passe de 30 mn à 85 mn et  $\tau_p$  de 40 mn à 130 mn quand la concentration en aniline croît de  $10^{-3}$  à  $2.10^{-2}$  moles/litre.

Par ailleurs, pour une concentration donnée en amine quand la pression d'oxygène augmente,  $\tau_m$  et  $\tau_p$  croissent plus rapidement qu'en absence d'inhibiteur (figure 18).

D'après la figure 16, nous voyons que pour des pressions élevées la présence d'amine n'affecte que légèrement l'allure des courbes de variation de pression, (contraction un peu plus accentuée, amplitude de la remontée de pression un peu moins grande) il n'en est pas de même lorsque l'on travaille à basses pressions. Dans ce cas, on observe une disparition de la remontée de pression. Nous rappelons que cet effet positif, en fin de réaction, étant lié à la décomposition des hydroperoxydes, donc à la réaction de ramification, sa disparition correspond alors à une diminution du caractère autocatalytique du phénomène.

B. - ETUDE COMPAREE DE L'ANILINE, LA N-N DIMETHYLANILINE, ET LA N-METHYLANILINE. -  
.....

a). Influence de la concentration en inhibiteur sur les périodes de la réaction.

Tout d'abord, nous remarquons que les périodes  $\tau_m$  et  $\tau_p$  sont nettement supérieures pour l'amine secondaire, alors qu'elles sont voisines pour les deux autres, celles de l'amine primaire étant inférieures aux faibles concentrations, et supérieures aux fortes concentrations (figure 19).

Les variations de  $\tau_m$  en fonction de la concentration en inhibiteur diffèrent suivant le composé considéré.

- Pour l'aniline,  $\tau_m$  croît linéairement avec la concentration.

- Pour la N-méthylaniline,  $\tau_m$  croît rapidement aux faibles concentrations, puis plus doucement et linéairement quand celles-ci s'élèvent.

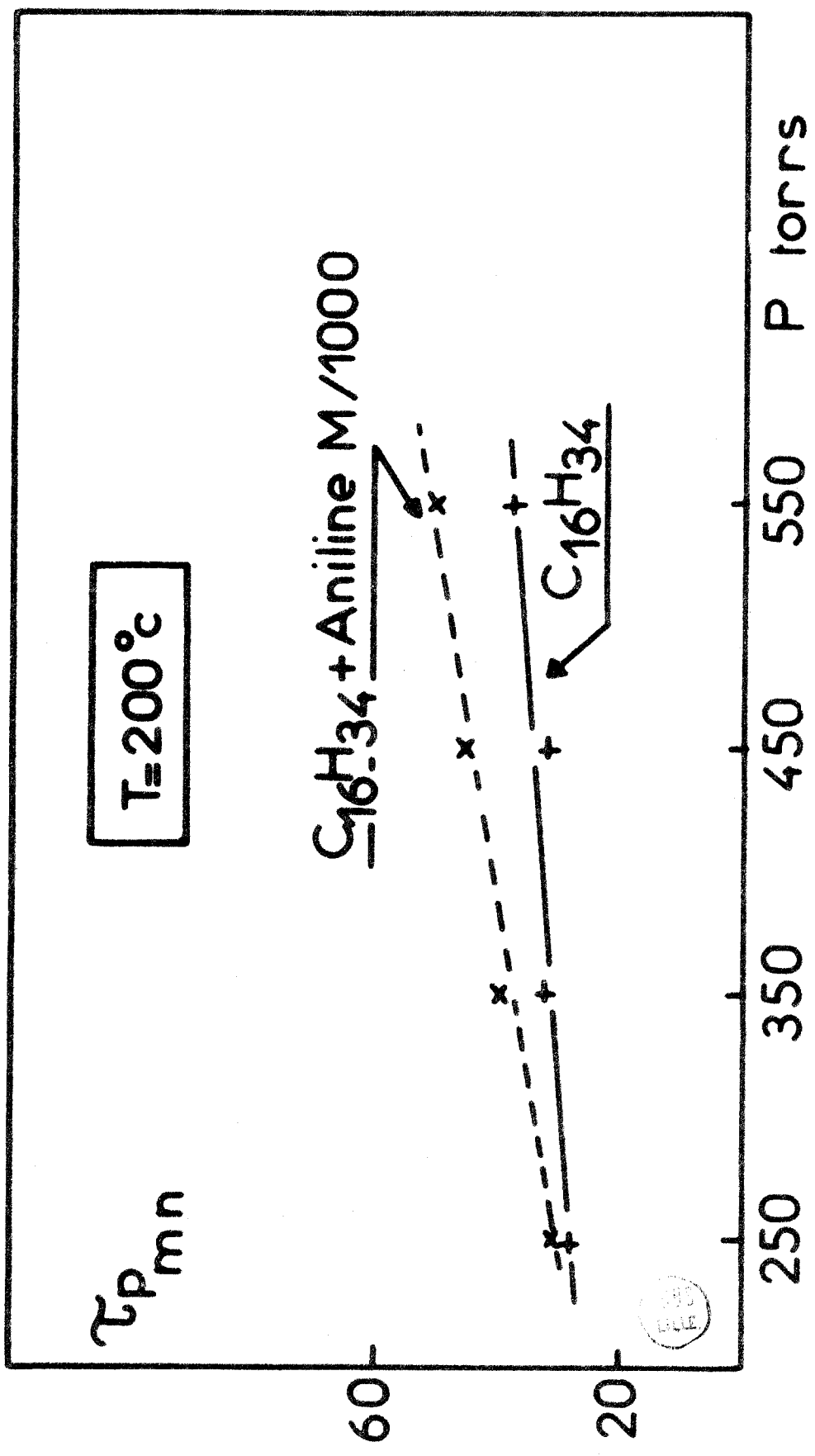


Fig. 1B

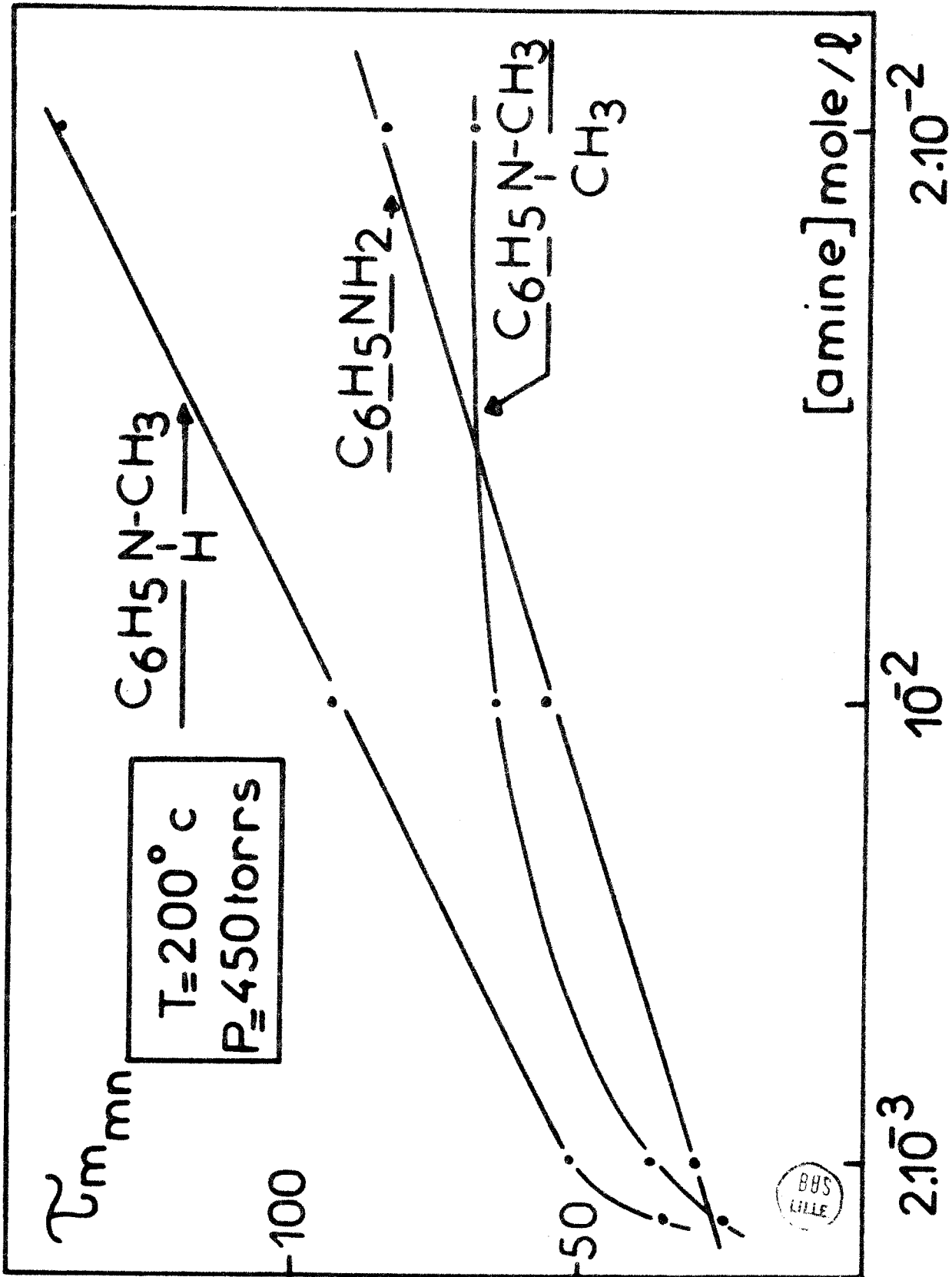


Fig. 19

- Pour la N-N diméthylaniline, on n'observe plus de linéarité aux fortes pressions d'oxygène, et les variations de  $\tau_m$  sont de plus en plus faibles au fur et à mesure que la concentration en amine croît. Par contre quand la pression diminue, la linéarité tend à réapparaître (figure 20).

Enfin, nous remarquons que pour chacun des trois composés la courbe de variation de  $\tau_p$  suit approximativement l'évolution de  $\tau_m$ .

b). Influence de la pression sur la disparition de la remontée de pression en fin de réaction.

Sur le tableau suivant, nous avons reporté les limites de pression pour lesquelles il y a disparition de la remontée de la pression en fin de réaction.

Concentration Amine	M/1000	M/500	M/100	M/50
$C_6H_5NH_2$	150-200 torr	200-250 torr	250-300 torr	300-350 torr
$C_6H_5NHCH_3$	150-250	150-250	225-250	350-400
$C_6H_5N(CH_3)_2$	100-125	100-125	150-200	225-250

Nous voyons que les limites sont déplacées selon le composé et la concentration envisagés. Elles sont voisines pour l'aniline et son dérivé monométhylé, et nettement inférieures pour le dérivé diméthylé. Il faut noter tout de même, que dans cette optique, c'est l'aniline qui est la plus efficace des trois.

De ces résultats expérimentaux, nous pouvons tirer deux conclusions :

- Du point de vue des variations des périodes d'induction, l'aniline et la N méthylaniline ont des comportements voisins, tandis que celui de la N-N diméthylaniline est différent. En première approximation nous relierons ceci, au fait que les deux premières possèdent un atome d'hydrogène labile, tandis que la troisième n'en a pas. Nous reviendrons sur ce fait dans la suite de ce travail.

- Selon le critère utilisé pour la comparaison de ces amines, soit, mesure de la durée des différentes périodes de la réaction, soit, existence ou non d'une remontée de la pression en fin de réaction, l'efficacité inhibitrice de ces composés varie. Par ordre de pouvoir inhibiteur décroissant, on aura dans le premier cas, la N méthylaniline, l'aniline et la N-N diméthylaniline. Dans le second cas, le classement s'établit comme suit : aniline, N méthylaniline, puis la N-N diméthylaniline.

### III. -ESSAI D'INTERPRETATION - .

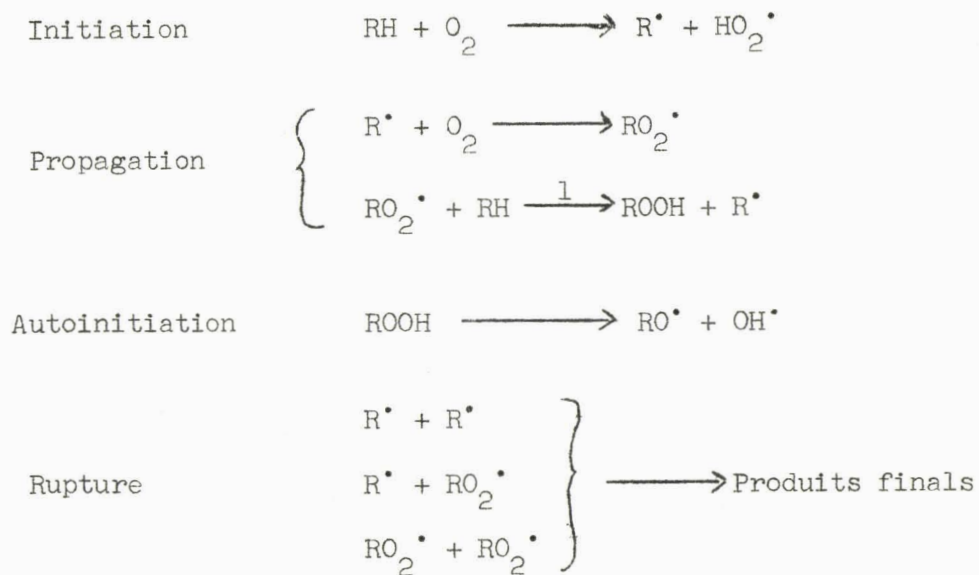
.....

N'ayant effectué aucun dosage, il nous est difficile de proposer un mécanisme. A partir d'équations simples rencontrées dans la littérature, nous tenterons uniquement d'interpréter les principaux résultats expérimentaux. De plus, notre cas est beaucoup plus complexe car il s'agit de l'inhibition d'une réaction d'oxydation en phase gazeuse par des composés généralement utilisés en phase liquide. Les hydroperoxydes, qui sont alors des produits finals, sont en phase gazeuse des substances intermédiaires responsables du caractère autocatalytique de la réaction. Il s'ensuit qu'un mécanisme valable en phase liquide, à basse température, peut parfois ne pas convenir en phase gazeuse.

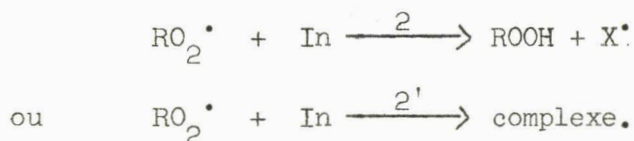
#### a). Influence de la concentration en amine.

Si nous reprenons le schéma général d'oxydation d'un hydrocarbure en phase gazeuse, nous voyons qu'une des étapes importantes correspond à l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la molécule d'hydrocarbure par un radical peroxyde. Nous aurons le schéma suivant :

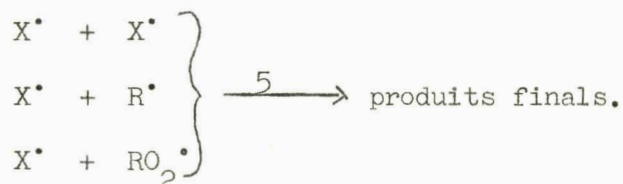




L' amine intervient dans ce mécanisme en captant des radicaux peroxydes, soit par abstraction d'hydrogène, soit par formation d'un complexe. Nous aurons donc de nouvelles réactions du type :



Le radical  $X^\bullet$  va réagir avec l'hydrocarbure initial (s'il est actif) et avec des radicaux, pour donner, dans ce second cas des produits stables.



De même, des réactions ultérieures du complexe formé selon la réaction 2' vont faire intervenir des réactions de rupture de chaîne (réaction que nous appellerons 5'), en captant des radicaux libres.

Nous voyons que les réactions 2( ou 2') et 5(ou 5') deviennent compétitives des réactions de propagation.

Il s'en suit une diminution de la contraction des radicaux propagateurs de chaîne, d'où diminution de la vitesse d'oxydation.

Quand la concentration en inhibiteur augmente, les réactions 2(2') et 5(5') sont plus importantes et la compétition avec les réactions de propagation étant renforcée, on aura un allongement plus grand des périodes  $\tau_m$  et  $\tau_p$ .

Conjointement à cet allongement, les courbes de variation de pression nous révèlent une contraction plus prononcée qu'en absence d'inhibiteur. (figure 16) . Ceci peut être attribué à une accumulation supplémentaire de produits lourds et stables formés au cours de nouvelles réactions de rupture 5 ou 5'. Ajoutons que dans le cas de l'hexadécane, la condensation de l'amine avec un aldéhyde formé au cours de la chaîne primaire pourrait intervenir dans le mécanisme.

b). Influence de la pression d'oxygène.

D'après la figure 18, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice croît quand la pression d'oxygène augmente. Ce phénomène nous amène à penser que l'inhibiteur réagit peu avec les radicaux alkyles  $R^\bullet$ . En effet, pour de faibles pressions d'oxygène, leur concentration dans le milieu réactionnel est relativement élevée, et si la réaction  $R^\bullet + In \longrightarrow X^\bullet$  était importante, l'efficacité inhibitrice ne devrait pas beaucoup varier avec la pression d'oxygène. Or, elle diminue ; il est alors probable que sa participation au mécanisme d'inhibition est pratiquement nulle.

Aux faibles pressions d'oxygène, un nouveau phénomène se produit : la disparition de la remontée de pression en fin de réaction. Comme nous l'avons dit précédemment, ceci laisse supposer la suppression de la réaction de décomposition des hydroperoxydes en radicaux porteurs de chaîne. L'absence de remontée de pression en fin de réaction, que l'on observe par ailleurs lors de l'oxydation de l'hexadécane seul, mais pour des températures plus basses (2), laisse penser que la décomposition des hydroperoxydes conduisant à l'étape d'autoinitiation, ne se produit plus.

Sur la figure 16, nous remarquons que l'amplitude de la remontée de pression diminue peu à peu avec la pression d'oxygène. Ce phénomène étant progressif, il est probable qu'il soit dû, non pas à une modification brutale du mécanisme, mais plutôt au remplacement de la réaction d'autoinitiation par une (ou plusieurs) autre dont la prépondérance s'accroît quand la pression d'oxygène décroît, c'est-à-dire quand la concentration des radicaux peroxydes dans le milieu diminue.

Selon le schéma général d'oxydation, l'étape d'autoinitiation se fait par le processus suivant :



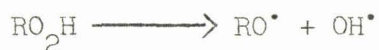
Nous voyons qu'un radical propagateur de chaîne donne naissance à deux radicaux libres actifs.

Quand la pression diminue, la concentration des hydroperoxydes dans le milieu réactionnel décroît, et ceci indépendamment de la présence d'inhibiteur. Si on ajoute un inhibiteur, celui-ci en captant des radicaux peroxydes, réduit encore la concentration des substances peroxydiques.

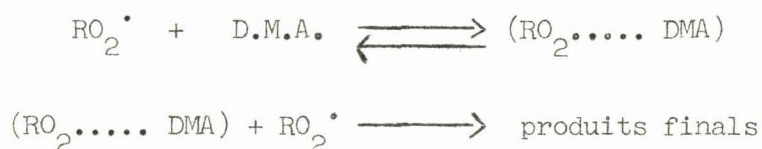
La réaction 2 étant plus facile que la réaction I, (leurs énergies d'activation respectives sont de 5 à 10 Kcal/mole et de 10 à 14 Kcal/mole) les radicaux peroxydes seront préférentiellement consommés par l'inhibiteur et ses dérivés. Pour une certaine valeur élevée du rapport  $(\text{In}) / (\text{RO}_2^\bullet)$ , le nombre des  $\text{RO}_2^\bullet$  pouvant réagir avec une molécule d'hydrocarbure initial deviendra négligeable, et on observera alors la disparition de la réaction d'autoinitiation, cette disparition se traduisant en fin de réaction par l'absence de remontée de la courbe de variation de pression.

Lors de l'oxydation de l'acétaldéhyde en présence d'amine aliphatique, CULLIS et WADDINGTON (28), admettent que l'amine peut décomposer les substances peroxydiques en produits non radicalaires, ceci ayant pour effet de supprimer la réaction d'autoinitiation.

Dans notre cas, on pourrait aussi envisager une intervention de la molécule d'inhibiteur sur la molécule d'hydroperoxyde, pour donner des produits finals. Cette réaction serait alors en compétition avec la réaction :

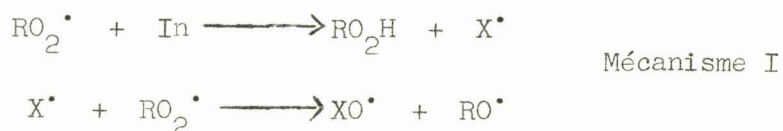


D'après la figure 19, il est facile de voir que les comportements de l'aniline et de la N méthylaniline sont assez voisins, tandis que celui de la N-Ndiméthylaniline diffère. Il est alors probable que les mécanismes ne sont pas les mêmes. En ce qui concerne les deux premières amines, il est difficile d'opter pour la réaction d'abstraction d'hydrogène (mécanisme I), ou pour la formation d'un complexe (mécanisme 2). Il semble au contraire que dans le cas de la N-N diméthylaniline, seul le second mécanisme soit possible. Nous aurons alors :

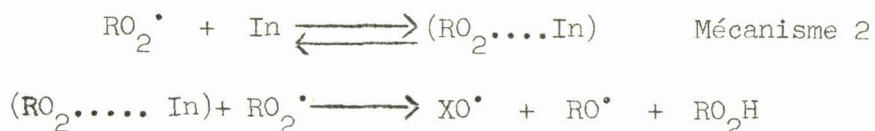


Le complexe réagissant ici avec un second radical peroxyde pour donner des produits inactifs (25).

Par contre pour l'amine primaire et l'amine secondaire il y a probablement formation de radicaux nitroxydes  $\text{XO}^\bullet$ , selon les réactions:



ou bien,



Ces radicaux  $\text{XO}^\bullet$  réagissent avec d'autres, qui peuvent être les porteurs de chaîne, et la compétition avec la réaction normale de propagation sera renforcée. Ceci explique peut être le caractère inhibiteur plus marqué de ces deux amines.

IV. - CONCLUSION - .

.....

Le mécanisme d'inhibition par les amines aromatiques, de la réaction lente d'oxydation de l'hexadécane en phase gazeuse, apparaît comme étant très complexe, et il est difficile d'en avoir une idée précise par le seul examen des phénomènes morphologiques qui le caractérise.

Toutefois, nous pensons que la capture des radicaux porteurs de chaîne par l'inhibiteur, suivant différents mécanismes entre lesquels il est difficile de choisir, joue un rôle important. Il ne faut cependant pas exclure la possibilité de réaction de l'amine avec un autre composé, radicalaire ou moléculaire, de la chaîne d'oxydation. Dans le cas de l'hexadécane où il y a formation en début de réaction de grandes quantités d'aldéhydes, la condensation de l'amine avec ces produits carbonylés pour donner d'autres espèces plus actives sur le plan de l'inhibition est à envisager.

Cette étude nous a aussi permis de comparer l'efficacité des trois amines. Par ordre de pouvoir inhibiteur croissant nous trouvons : amine tertiaire, amine primaire et amine secondaire. Ce même classement se retrouve dans de nombreux travaux concernant aussi bien les réactions inhibées en phase liquide (32), qu'en phase gazeuse (28 à 31).

## BIBLIOGRAPHIE

.....

- 1) MALLARD et LE CHATELIER                      Annales des Mines 1885,4,274
- 2) J. LEMAHIEU et M. LUCQUIN                      Bull.Soc.Chim.,Fr.,1966,1873
- 3) L. DELFOSSE, J.LEMAHIEU et M. LUCQUIN      Bull.Soc.Chim.,Fr.,1969,2315
- 4) G. HERMANT    Thèse 3ème cycle, Lille 1969
- 5) J. LEMAHIEU    D.E.S., Lille 1965
- 6) L. DELFOSSE, C.BAILLET et M.LUCQUIN          Travaux en cours
- 7) G. SKIRROW et B.P. WHIM                      Combust. and Flame, G.B.,Vol.12,n°3,269,  
1968
- 8) C.A.MAC DOWELL et J.H. THOMAS                J.Chem.Phys., USA,17,588,1949  
J.Chem.Soc.,G.B., 1949,2208 et 2217
- 9) M. NICLAUSE, A.COMBE et M.LETORT            Rev.Inst.Fr.Pétrole, VIII,n°7,1953,312
- 10) A.COMBE, M.NICLAUSE et M.LETORT            Rev.Inst.Fr.Pétrole, X,n°7,1955,786
- 11) A.COMBE, M.NICLAUSE et M.LETORT            Rev.Inst.Fr.Pétrole, X,n°8,1955,929
- 12) S.ANTONIK et M. LUCQUIN                      Bull.Soc.Chim.,Fr., 1968,4043
- 13) C.MOUREU et C. DUFRAISSE                      Chem.Rev.,USA,3,113 (1929)
- 14) J.LEMAHIEU, F.LANGRAND et M.LUCQUIN        Publication en cours
- 15) J.A. CHRISTIANSEN                                J.Phys.Chem.,USA,28,145,1924
- 16) N.N.SEMENOV                                      Chain Reactions, Leningrad, Goskhimizdat,  
1934
- 17) J.L.BOLLAND et P.TEN HAVE                    Discuss.Faraday Soc.,G.B.,2,252,1947
- 18) I.T.BROWNLIE et K.U. INGOLD                    Canad.J.Chem.,vol.45,2419,1967
- 19) G.EGLOFF, C.O.LOWRY, G.MORREL et C.G.DRYER  
    Industr.Engng.Chem.,USA,25,804,1933

- 20) L. BATEMAN et K. R. HARGRAVE  
Proc. Roy. Soc., A, G. B., 224, 389, 1954  
Proc. Roy. Soc., A, G. B., 224, 399, 1954
- 21) C. W. CAPP et E. G. E. HAWKINS  
J. Chem. Soc., G. B., 1953, 4016
- 22) S. L. COSGROVE et W. A. WATERS  
J. Chem. Soc., G. B., 1949, 3189
- 23) S. L. COSGROVE et W. A. WATERS  
J. Chem. Soc., G. B., 1951, 388
- 24) A. F. BICKEL et E. C. KOOYMAN  
J. Chem. Soc., G. B., 1957, 2217
- 25) C. E. BOOZER et G. S. HAMMOND  
J. Amer. Chem. Soc., vol. 76, 3861, 1954
- 26) G. S. HAMMOND et UMA SHANKAR NANDI  
J. Amer. Chem. Soc., vol. 85, 1217, 1961
- 27) J. R. THOMAS et O. L. HARLE  
J. Amer. Chem. Soc., vol. 79, 2973, 1957
- 28) C. F. CULLIS et D. J. WADDINGTON  
Trans. Faraday Soc., G. B., 53, 1317, 1957
- 29) C. F. CULLIS et B. A. KHOKHAR  
Trans. Faraday Soc., G. B., 56, 1235, 1960
- 30) D. J. WADDINGTON  
Proc. Roy. Soc., A, 1962, 265, 436
- 31) P. W. JONES et D. J. WADDINGTON  
Adv. Chem. Ser., USA, 1968, 75, 306  
Chem. and Industry, G. B., 1969, 15, 492
- 32) N. M. EMANUEL, E. T. DENISOV et Z. K. MAIZUS  
Liquid phase oxidation of hydrocarbons  
Plenum Press, New-York, Chap. VII, 1967
- 33) J. R. THOMAS  
J. Amer. Chem. Soc., vol. 82, 5955, 1960
- 34) J. C. BAIRD et J. R. THOMAS  
J. Chem. Phys., USA, 35, 1507, 1961
- 35) J. R. THOMAS et C. A. TOLMAN  
J. Amer. Chem. Soc., vol. 84, 2930, 1962
- 36) K. U. INGOLD et I. E. PUDDINGTON  
Canad. J. Chem., 1969, 37, 1376
- 37) J. E. BROWN, F. X. MARKLEY et H. SHAPIRO  
Industr. Engng. Chem., USA, 51, 77, 1959
- 38) K. U. INGOLD  
Adv. Chem. Ser., USA, 1968, 75, 297

