

50376
1970
122
N° d'ordre 211

50.376
1970
122

THÈSE

présentée

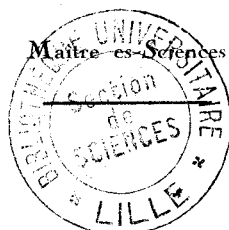
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
EN CHIMIE PHYSIQUE

par

Jean-Luc FLAMENT



LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPÉRATURE,
L'OXY-NITRATION
ET LA NITRATION DU BUTANE

soutenue le 4 Novembre 1970, devant la Commission d'examen

MM. M. LUCQUIN

Président

P. DEVRAINNE

A. LABLACHE-COMBIER

Examineurs

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. SEQUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

:--:--:

L'expérience est l'interprète de la nature.
Les expériences ne déçoivent jamais ; c'est notre
raisonnement qui parfois nous déçoit, parce qu'il
attend des résultats que l'expérience refuse.

L. de Vinci.

A mes parents

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 M. LUCQUIN.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer nos vifs remerciements pour nous avoir accueilli dans son service et orienté nos recherches.

Nous prions Monsieur le Professeur LABLACHE COMBIER, et Monsieur le Professeur DEVRAINNE, d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour l'honneur qu'ils nous font de participer à notre jury.

Nous exprimons notre sincère reconnaissance à Jean-Claude DECHAUX, pour nous avoir initié à la recherche et aidé à réaliser ce mémoire. Qu'il trouve ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler avec lui.

Nous remercions tous nos camarades pour les marques de sympathie qu'ils nous ont témoignées. Qu'ils soient assurés de notre cordiale amitié.

Nous ne saurions oublier enfin le personnel du Laboratoire, en particulier Bernard LHOYEZ, Gabriel MAILLE et Madame DENOYELLE pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée.

PLAN DE LA THESE

INTRODUCTION

METHODE EXPERIMENTALE :

- I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL
- II - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION
- III- METHODE CHIMIQUE : ANALYSE DES PRODUITS.
 - 1) Système de piégeage
 - 2) Analyse chromatographique
 - 3) Analyse polarographique
- IV - PRODUITS UTILISES

GENERALITES SUR LES MECANISMES D'OXYDATION :

Ch 1 LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE DU BUTANE

INTRODUCTION

- I - HISTORIQUE DES TRAVAUX
- II - ETUDE MORPHOLOGIQUE.
 - 1) Etude particulière du coefficient négatif pour une concentration de 20% en butane.
 - 2) Influence de la concentration sur le coefficient négatif.
 - 3) Interprétation des résultats morphologiques.
- III - ETUDE ANALYTIQUE.
 - 1) Analyse des produits
 - a) Recherche des peroxydes
 - b) Dosages des éthyléniques et du peroxyde d'hydrogène
 - c) Dosages des oxydes de carbone
 - d) Dosages des dérivés carbonylés
 - e) Dosages des alcools.

2) Discussion des résultats analytiques.

- a) Formation des oléfines et de H_2O_2
- b) Formation des oxydes de carbone
- c) Formation des dérivés carbonylés
- d) Formation des alcools.

3) Confrontation avec la théorie oléfinique.

CONCLUSION.

Ch 2 INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LES LOBES DES LIMITES
D'EXPLOSION DE SECOND STADE.

I - RESULTATS MORPHOLOGIQUES

II - RESULTATS ANALYTIQUES.

- 1) Dosages dans une flamme normale de second stade
- 2) Dosages dans une flamme normale
- 3) Dosages dans une flamme froide

III - DISCUSSION

- 1) Comportement des nitroalcanes
 - a) Caractère donneur d'hydrogène des nitroalcanes
 - b) Pyrolyse des nitroalcanes
 - c) Pyrolyse induite des nitroalcanes
 - d) Oxydation des nitroalcanes
- 2) Influence de NO_2 sur l'initiation.

CONCLUSION.

I - RESULTATS MORPHOLOGIQUES.

- 1) Morphologie de 0 à 12% de NO₂
- 2) Morphologie de 15 à 30% de NO₂
- 3) Morphologie à 40 et 50% de NO₂

II - DISCUSSION GENERALE SUR LA NITRATION PURE.

CONCLUSION.

--oo O oo--

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

--oo O oo--

Ce mémoire contient trois parties essentielles. Le premier chapitre se rapporte à l'étude du phénomène du coefficient négatif de température. Celui-ci correspond à une zone paramétrique déterminée, comprise dans le cas du butane entre 340 et 420°C, dans laquelle la vitesse de la réaction diminue quand la température augmente. A l'aide de résultats analytiques et morphologiques, nous avons tenté de donner une interprétation de ce phénomène.

Dans une seconde partie, nous avons ajouté du peroxyde d'azote, corps à structure radicalaire, au mélange réactionnel butane-oxygène. Ce travail a sa place à côté d'une étude entreprise au laboratoire depuis déjà quelques années (1), mais limitée jusqu'à présent à la zone de basse température; il concerne surtout l'influence du peroxyde d'azote sur les lobes d'explosion normale, et renferme des résultats tant morphologiques qu'analytiques.

Enfin, remplaçant progressivement le premier comburant (l'oxygène) par un autre (le peroxyde d'azote), nous sommes passés de l'oxydation à la nitration des hydrocarbures; une étude jusqu'ici exclusivement morphologique nous a permis de tenter un rapprochement entre ces deux catégories de réactions.

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

--oo O oo--

I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL :

L'appareil statique utilisé est une adaptation de la méthode du "Pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER. Représenté sur la figure 1 , il comprend :

- un réacteur cylindrique en silice de 104 cc situé dans un four dont la tension d'alimentation est réglée par un Variac. La température maintenue constante est homogénéisée le long du réacteur par un manchon en acier réfractaire, et mesurée au moyen d'un thermocouple Chromel-Alumel relié à un millivoltmètre-potentiomètre MECI.

- deux installations de vide indépendantes ; la première comprend une trompe à vapeur de mercure en série avec une pompe à palettes et permet d'obtenir un vide de 10^{-3} à 10^{-4} torr. La seconde est constituée par une pompe à vide auxiliaire qui sert essentiellement à évacuer les produits de combustion du réacteur.

- Une réserve principale de gaz purs composée de trois ballons de 22 litres et d'un ballon de 6 litres, ce dernier étant réservé au peroxyde d'azote.

- Une réserve secondaire de dix ballons de 2 litres dans lesquels sont faits les pré-mélanges.

- Un manomètre à mercure permettant de mesurer la pression à laquelle sont réalisées les expériences. La surface libre du mercure est protégée de l'attaque éventuelle du peroxyde d'azote par une couche d'huile de silicone de deux centimètres d'épaisseur.

- Enfin, un manomètre à huile de silicone SISS SI 702, qui sert à mesurer les faibles pressions de NO_2 .

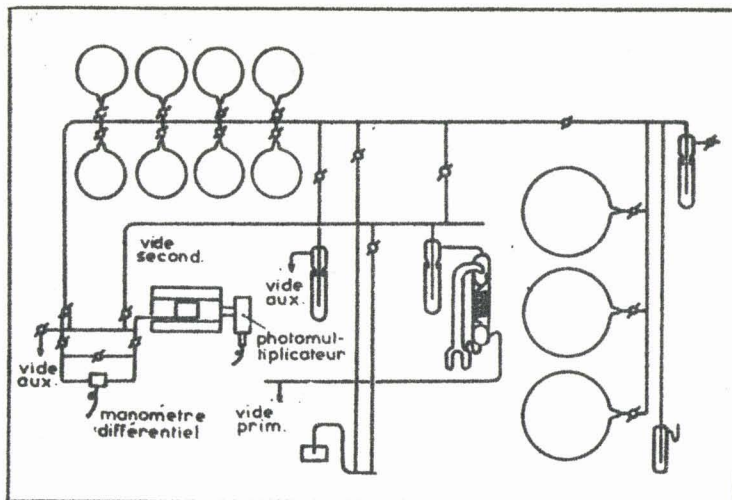


fig. 1
schéma de l'
appareil.

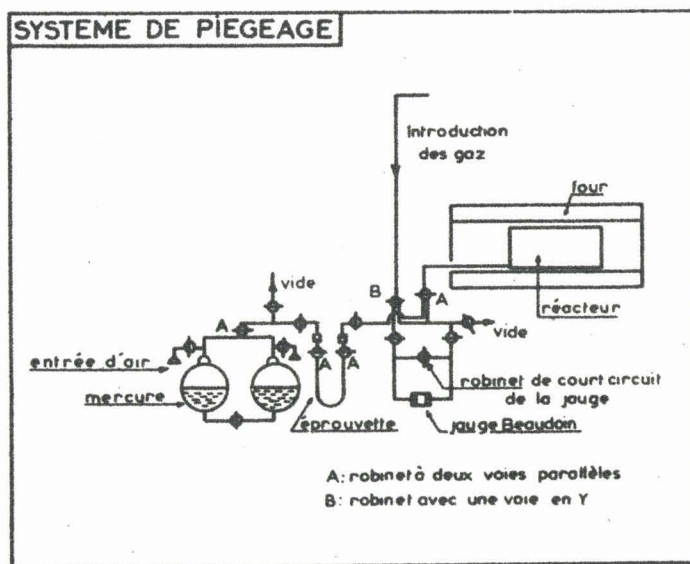


fig. 2
système de
piégeage.

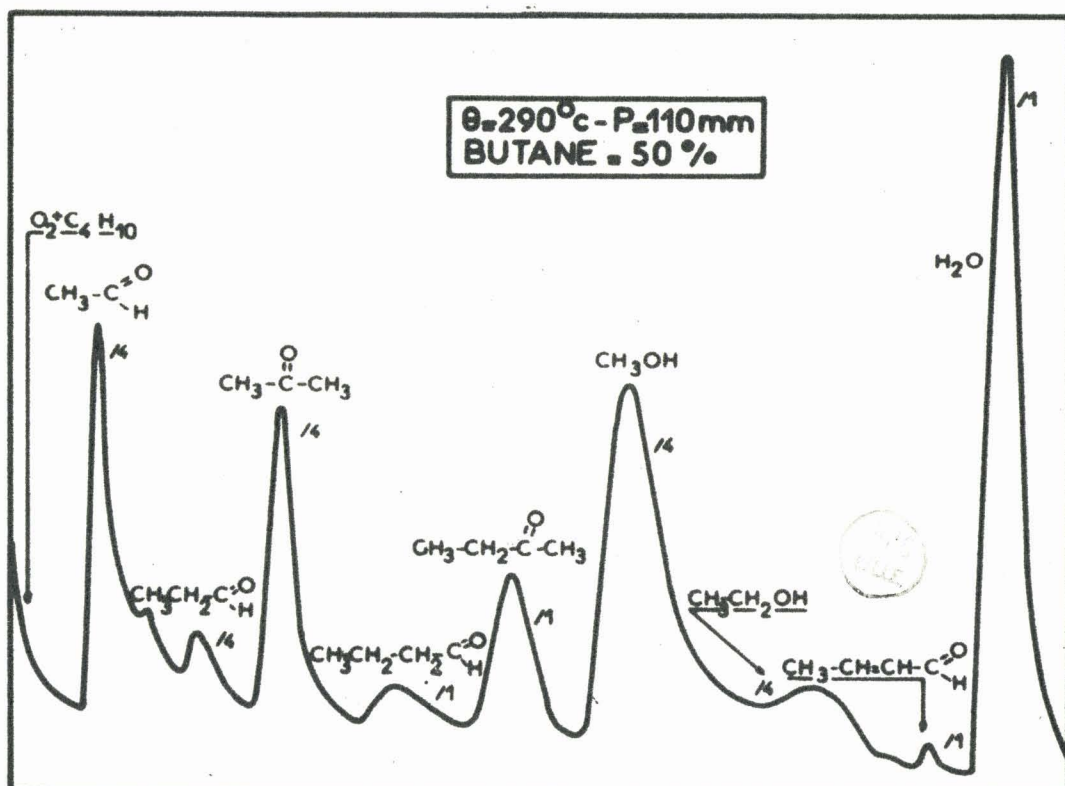


fig. 3 Chromatogramme sur CARBOWAX 1540 .

II - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION :

Le vide ayant été réalisé dans le réacteur, lui-même maintenu à la température désirée, on y détend le mélange gazeux à étudier à partir d'un ballon de deux litres. La réaction d'oxydation qui se produit s'accompagne :

- d'une variation de pression ΔP
- d'une émission lumineuse I

Ces deux grandeurs physiques permettent de suivre l'évolution de la réaction.

L'émission lumineuse I de la réaction est transformée en un courant électrique par un photomultiplicateur R.C.A. I.P. 21 placé dans l'axe du four. Ce courant appliqué aux bornes d'une résistance ~~vrée~~ entre celles-ci une différence de potentiel. Cette tension variable est envoyée directement sur un enregistreur potentiométrique de marque VARIAN, modèle G 10. La courbe d'émission lumineuse en fonction du temps est ainsi obtenue.

Dans certaines conditions, l'effet lumineux est très faible et doit être amplifié à l'aide d'un amplificateur A.D.C. 101.

La variation de pression ΔP est mesurée au moyen d'une jauge différentielle de marque A.C.B. type 440 H D. Cette jauge a l'avantage de posséder une membrane en acier inoxydable, ce qui rend possible son emploi pour étudier les réactions en présence de peroxyde d'azote sans ennuis de corrosion.

III - METHODE CHIMIQUE : ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION :

L'évolution de la réaction peut également être suivie par dosage des produits formés en fonction du temps. A un instant donné, on stoppe la réaction par piégeage des produits.

1) Système de piégeage (fig. 2)

Le dosage des produits gazeux à température ambiante s'effectue de la façon suivante : au moment souhaité, le réacteur est mis en communication pendant 30 secondes avec un compartiment préalablement vidé d'une pompe TOPPLER dont le volume est environ 10 fois supérieur à celui du réacteur. Entre le réacteur et le TOPPLER est placée une éprouvette en U refroidie par de l'azote liquide (-196°C). La détente étant faite, on comprime alors les produits du TOPPLER dans l'éprouvette. Le piège à azote liquide, en bloquant le peroxyde d'azote, empêche celui-ci d'attaquer le mercure du TOPPLER.

Pour les produits facilement condensables dans l'azote liquide, on effectue un pompage direct dans le réacteur pendant 30 secondes et on piège l'échantillon dans l'éprouvette refroidie à -196°C . Ce procédé est valable pour le peroxyde d'azote et les produits oxygénés.

Ces deux méthodes ont été combinées lorsque nous avons utilisé la colonne chromatographique PORAPAK Q, permettant de doser à la fois des produits gazeux et des produits liquides à température ambiante.

2) Analyse chromatographique :

Dans la première partie de notre travail, nous avons utilisé un chromatographe AEROGRAFH modèle 90 P 4 à catharomètre, muni d'une vanne à gaz.

Les produits gazeux recueillis dans l'éprouvette en U sont injectés directement dans le chromatographe. Par contre, les produits piégés dans l'azote liquide sont réchauffés pendant deux minutes à température ambiante, puis pré-chauffés dans un petit four à 150°C pendant trois minutes avant l'injection.

Afin d'assurer une bonne reproductibilité, nous avons standardisé au maximum ces opérations.

Pour doser les hydrocarbures et l'anhydride carbonique, nous nous sommes servis d'une colonne à 20% d'HEXADECANE sur FIREBRICK 45/60, de longueur 6 mètres (20 pieds) et de diamètre intérieur 6,35 millimètres (1/4 de pouce),

avec l'appareil à température ambiante. Le débit du gaz porteur, l'hydrogène, est de 60 ml/mn.

Le méthane, l'oxygène et l'oxyde de carbone ont été séparés sur un tamis moléculaire 5 A, long de 1,80 mètres (6 pieds) ; le gaz porteur est l'hydrogène et son débit est de 150 ml/mn. Les températures des différents éléments du chromatographe sont les suivantes : injecteur 77°, détecteur 70° colonne 94°, collecteur 60°C.

Les produits oxygénés, c'est-à-dire les alcools, les aldéhydes et les cétones, ont été dosés avec une colonne CARBOWAX 1540 sur CHROMOSORB W 45/60, ayant 3 mètres (10 pieds) de long et 6,35 millimètres (1/4 de pouce) de diamètre intérieur. La colonne est à 65°C, et l'hydrogène s'y propage avec un débit de 150 ml/mn. L'injecteur et le détecteur sont à 200°C. Nous représentons sur la figure 3 un chromatogramme correspondant à cette colonne. Il est à remarquer que la résolution de certains pics n'est pas très bonne. La programmation semble s'imposer. Malheureusement, cette colonne ne supporte qu'une vitesse de programmation de 1 à 2°C par minute, ce qui n'améliore pratiquement pas la résolution.

Dans la seconde partie, nous avons ajouté du peroxyde d'azote au mélange butane-oxygène. Nous avons alors utilisé un second chromatographe, également à catharomètre. Celui-ci, de marque française INTERSMAT, modèle IGC 12 M, a la particularité de pouvoir fonctionner en "différentiel".

Cet appareil comprend, en effet, deux colonnes en parallèle, totalement indépendantes : la colonne de mesure et la colonne de référence (fig. 4).

A l'entrée du circuit de mesure, nous avons disposé une vanne à gaz permettant de faire passer directement le gaz porteur dans le circuit de purge, puis dans l'éprouvette (fig. 5).

La différence de composition entre les deux phases gazeuses provenant des deux colonnes de mesure et de référence entraîne le déséquilibre du pont de Wheatstone qui constitue le détecteur, ce qui se traduit par la formation de pics chromatographiques.

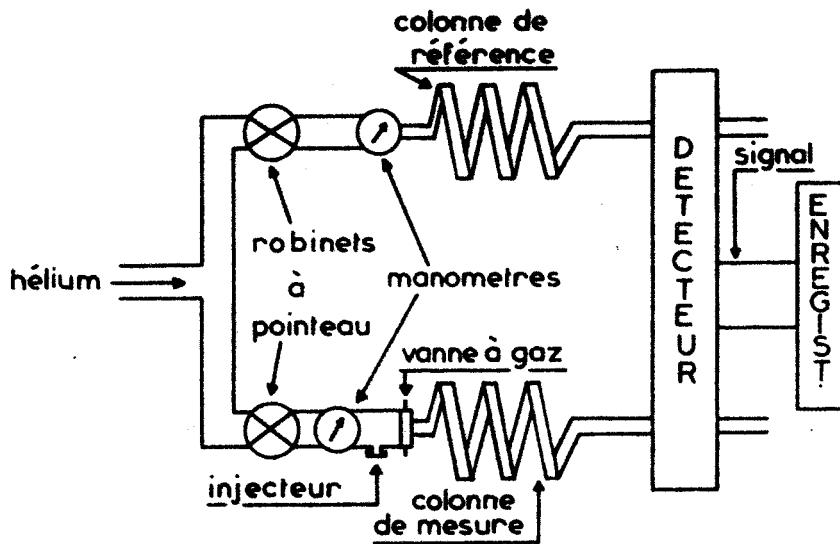


fig. 4

description du chromatographe.

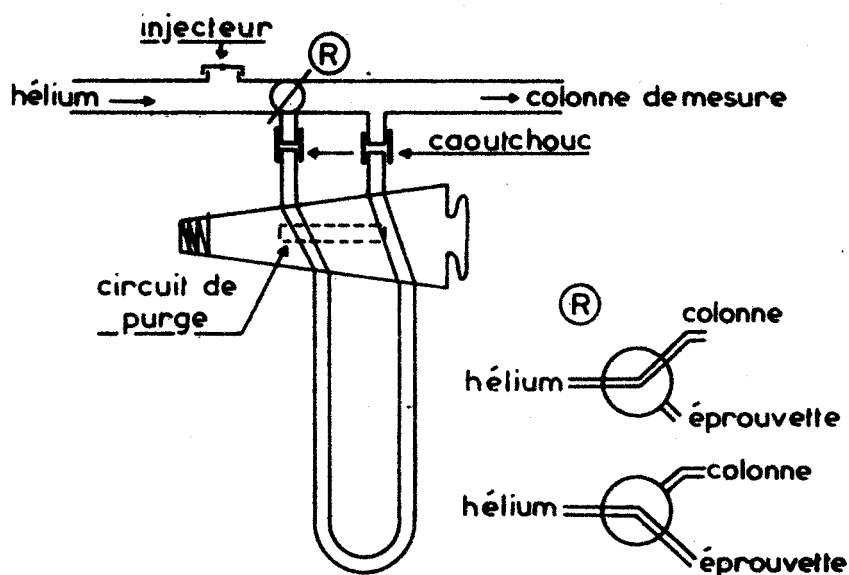


fig. 5

schéma de la vanne à gaz.

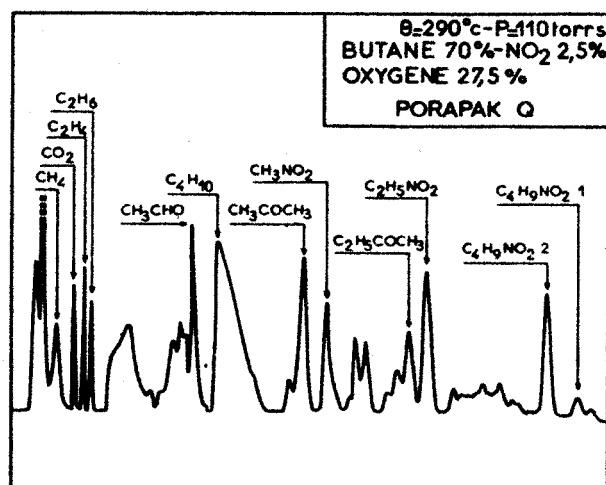


fig. 6

chromatogramme sur PORAPAK Q.

THIS FILE

Le principal avantage de cet appareil est de pouvoir fonctionner en programmation de température sans aucune dérive de ligne de base ; ceci à condition toutefois de régler le débit à la même valeur dans les deux circuits, de façon à ce que les deux colonnes aient la même perte de charge.

Les deux colonnes utilisées contiennent du PORAPAK Q, leurs dimensions sont 3,30 mètres (11 pieds), 3,2 millimètres (1/8 de pouce). Le débit initial de chacune d'elles a été fixé à 30 ml/mn. Injecteur et détecteur sont respectivement à 175° et 190°C. Après un court laps de temps, pendant lequel sortent les produits légers, les deux colonnes subissent une programmation de température balistique de 40 à 205°C, pendant la durée de l'analyse qui est d'environ 75 minutes. Un exemple de chromatogramme est présenté sur la figure 6 ; on y remarque la présence d'une trentaine de pics plus ou moins bien séparés. Parmi ceux-ci une douzaine, notamment les dérivés nitrés, peuvent être dosés convenablement.

L'identification des divers pics chromatographiques a été réalisée d'une part, en comparant leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons purs connus, et d'autre part, par la méthode du renforcement des pics. Afin d'obtenir une plus grande certitude, nous avons fait varier au maximum les conditions de travail.

3) Analyse polarographique :

Les produits de réaction condensés dans l'azote liquide sont repris par 5 cc d'eau distillée et réchauffés à température ambiante pendant 10 minutes. Après avoir ajouté 5 cc d'hydroxyde de lithium (LiOH 0,05M) servant d'électrolyte, on effectue un barbotage de gaz inerte (Azote R) afin d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution ainsi obtenue. L'analyse polarographique peut alors être réalisée à l'aide d'un polarographe RADIOMETER, type PO4.

Cette méthode nous a servi essentiellement à doser le peroxyde d'hydrogène (potentiel de 1/2 vague : - 1,05 volt) et les hydroperoxydes globaux (potentiel de 1/2 vague : -0,4 volt) lorsque nous avons travaillé avec le mélange réactionnel butane-oxygène.

En présence de peroxyde d'azote, cette méthode n'est plus utilisable, car les dérivés nitrés obtenus au cours de la réaction de combustion sont réductibles par polarographie ; leur potentiel de demi-vague en milieu basique (Ph = 12, électrolyte LiOH 0,05 M) est environ -0,98 volt, donc très voisin de celui du peroxyde d'hydrogène. D'ailleurs, les polarogrammes relatifs aux produits de combustion donnent une seule vague (potentiel de 1/2 vague : - 1 volt). A celle-ci correspond à la fois le peroxyde d'hydrogène et les dérivés nitrés (CH_3NO_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$).

IV - PRODUITS UTILISES :

Tous les gaz utilisés proviennent de la Société "L'Air Liquide" :

- Le butane, dont la pureté est de 99%, renferme comme principale impureté de l'isobutane ; il est utilisé sans traitement préalable.

- L'oxygène est purifié par passage à vitesse lente dans un piège refroidi par de l'azote liquide.

- Enfin, le peroxyde d'azote, existant sous la double forme monomère + dimère, a un degré de pureté de 99,5%. Il contient de l'eau (0,1%) et du chlorure de nitrosyle (NOCl). L'eau est absorbée par passage lent sur de l'anhydride phosphorique.

GENERALITES SUR L'OXYDATION
DES HYDROCARBURES

--oo O oo--

L'oxydation du butane, et des hydrocarbures en général, est soumise à l'influence de nombreux paramètres : pression, température, concentration, état de paroi du réacteur.

Ce dernier paramètre est supposé constant ; cette hypothèse nous paraît convenable, étant donnée la reproductibilité satisfaisante des expériences. Il convient toutefois de signaler que nous avons réalisé nos expériences en les standardisant au maximum.

Les différents modes possibles d'oxydation peuvent être représentés au moyen d'un diagramme dont les coordonnées sont la pression et la température. Nous reproduisons sur la figure 7 le diagramme isochore 50% en butane, résultat d'un travail effectué au laboratoire par DECHAUX. On y remarque l'existence de limites déterminant un certain nombre de zones à l'intérieur desquelles a lieu un mode d'oxydation particulier. Ce mode d'oxydation est défini en suivant l'évolution d'une grandeur physique liée à la réaction, par exemple l'émission lumineuse ou la variation de pression.

On distingue ainsi :

- la zone de réaction lente de basse température (R.L.B.T.). Ce domaine limité vers les basses pressions par la limite réactionnelle (non représentée), et vers les plus hautes pressions par la limite d'explosions froides, s'étend de 250° à 350°C. L'enregistrement de l'effet lumineux en fonction du temps présente un maximum ; celui de la variation de pression montre une courbe en S.
- la zone de réaction lente de haute température (R.L.H.T.). Cette zone présente un certain nombre d'analogies avec le domaine de réaction lente de basse température mentionné ci-dessus.

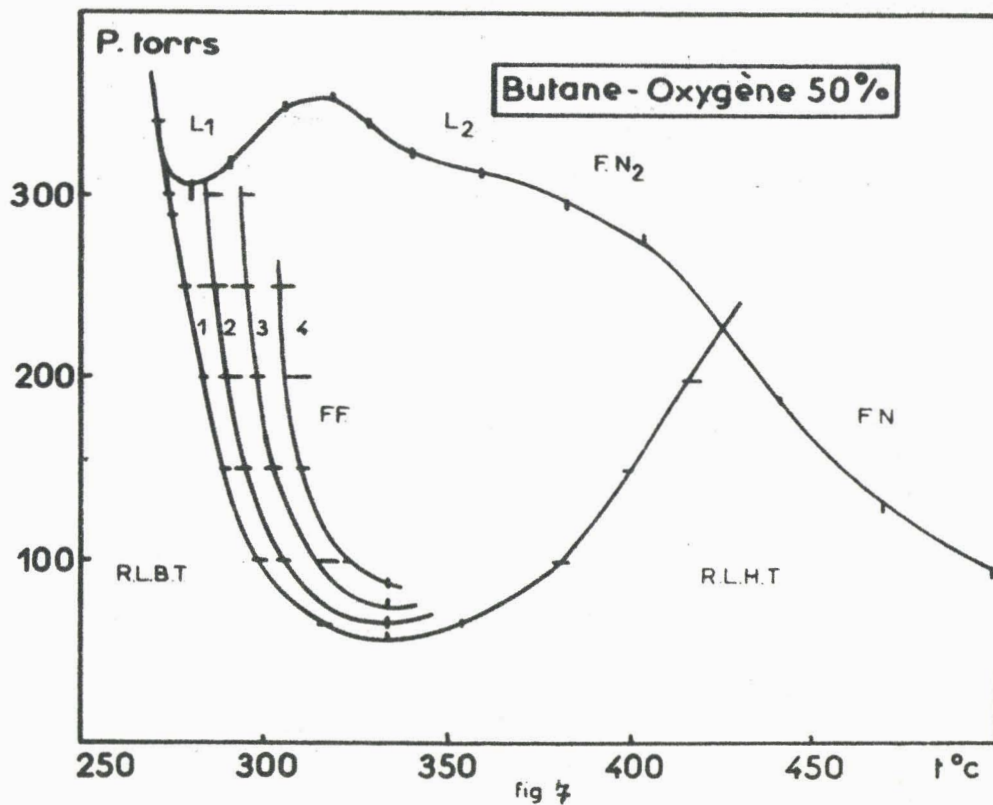


fig. 7
Exemple de diagramme isochore.

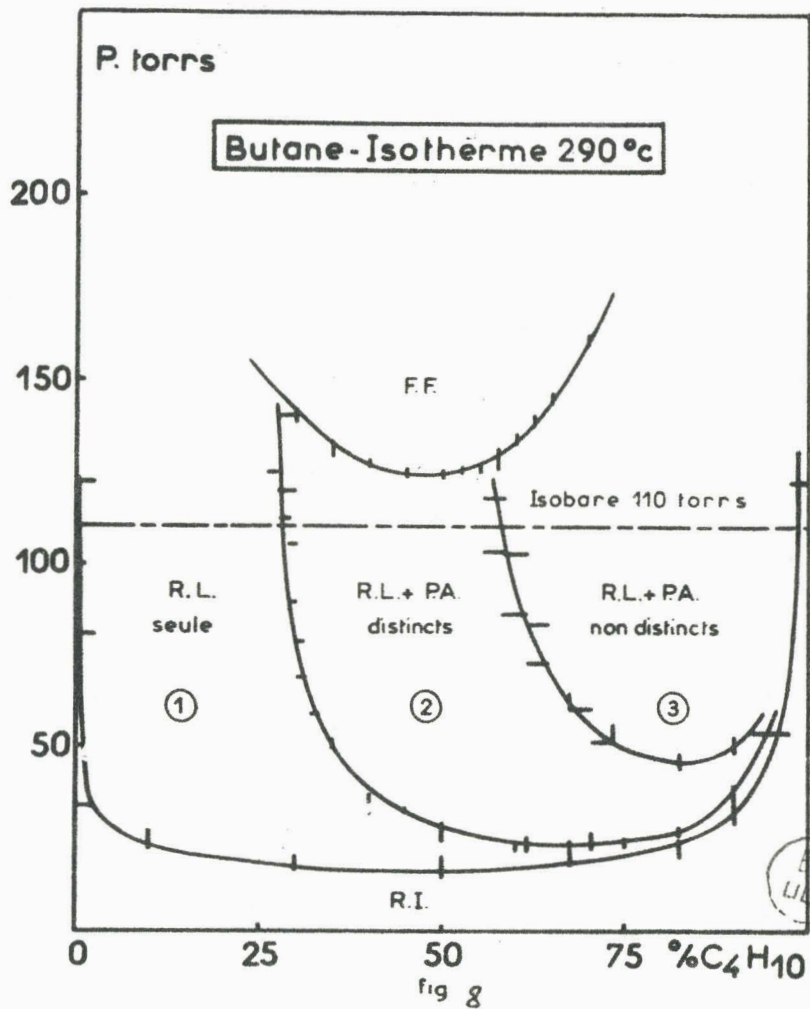


fig. 8
Exemple de diagramme isotherme.

- la zone de flammes froides (F.F.). Le caractère essentiel de cette zone est l'existence de flammes froides périodiques. Avec le butane on peut obtenir, au maximum, 4 flammes froides successives, chacune d'entre elles se traduisant par une pulsation de pression et d'émission lumineuse.
- la zone de flammes normales de second stade (FN_2). L'explosion en deux stades est caractérisée par deux phénomènes successifs : la flamme froide se produit d'abord, et c'est elle qui sert "d'allumette" pour amorcer l'explosion normale. L'émission lumineuse et la pulsation de pression consécutives à la flamme normale sont plus intenses que lors de la flamme froide. Ce domaine est délimité vers les basses pressions par la limite d'explosion en deux stades, limite qui présente deux maxima et deux minima ou lobes. Selon la terminologie de WALSH (2), l'oxydation du butane montre deux lobes : L_1 et L_2 .
- la zone de flammes normales (FN). A celle-ci, située vers les hautes températures, correspond une combustion complète de l'hydrocarbure.
- Enfin, la zone de réaction initiale (R.I.) en chaîne linéaire ou avec un facteur de ramification négatif. Dans ce dernier cas, la probabilité de ramification est inférieure à la probabilité de rupture. Le comportement est alors voisin de celui d'une réaction en chaîne linéaire. D'ailleurs, JAMES (3) donne à cette réaction (ou φ est < 0) le nom de réaction en chaîne pseudo-linéaire.

Il est également possible de représenter les différents types d'oxydation au moyen d'un diagramme isotherme, c'est-à-dire d'étudier l'influence de la concentration de l'hydrocarbure. Un exemple de diagramme isotherme est présenté sur la figure 8 (Isotherme 290°C).

Dans ces conditions, on trouve :

- une zone de réaction initiale (R.I.)
- une zone de flammes froides (F.F.)
- une zone de réaction lente (R.L.) divisée en 3 régions distinctes:

Pour les faibles concentrations en hydrocarbure (Domaine 1),
la réaction lente est seule.

A partir d'un pourcentage voisin de 25% dans le cas du butane (domaine 2), se manifeste dans les dernières étapes de la réaction, une pulsation lumineuse bien séparée du maximum de luminescence et qui semble marquer la fin de la réaction. Ce phénomène a été découvert par LUCQUIN (4) qui lui a donné le nom de "pic d'arrêt" ; il s'accompagne d'une brusque variation de pression qui avait été mise en évidence par VANPEE (5). Dans cette zone, la réaction lente et le pic d'arrêt sont nettement séparés.

Pour les fortes concentrations en hydrocarbure (domaine 3), la réaction lente et le pic d'arrêt sont fusionnés. La pulsation de pression, dans ce cas, est plus accentuée.

La limite d'apparition du pic d'arrêt sépare le domaine 1 du domaine 2, et la limite de fusion du pic d'arrêt le domaine 2 du domaine 3.

La plupart des hydrocarbures s'oxydent déjà à des températures inférieures à 300°C. Dans la zone de basse température, l'étude de l'influence de la température sur leur vitesse d'oxydation montre que celle-ci croît lorsque la température augmente. A partir d'une certaine température, voisine de 350°C dans le cas du butane, apparaît une zone où cette évolution se trouve inversée. La vitesse diminue alors quand la température augmente. A des températures encore plus hautes, on retrouve l'influence promotrice de la température.

La zone intermédiaire, où le coefficient de température est anormal, est appelée pour cette raison : zone du coefficient négatif de température. C'est sur elle, que va porter la première partie de notre mémoire.

lère PARTIE

LE COEFFICIENT NEGATIF DE
TEMPERATURE DU BUTANE

--oo O oo--

INTRODUCTION :

Depuis sa découverte par PEASE en 1929 dans l'oxydation du propane (6), le coefficient négatif de température a suscité l'intérêt de nombreux auteurs ; on peut situer sommairement le problème en mentionnant que dans une certaine zone de température, les réactions d'oxydation d'hydrocarbures ont pour caractère essentiel de voir leur vitesse diminuer lorsque la température augmente.

Ce phénomène semble en contradiction avec la loi d'ARRHENIUS. Il convient toutefois de préciser que cette loi s'applique à une réaction élémentaire, ce qui n'est pas le cas des réactions d'oxydation.

Si le coefficient négatif de température est une des caractéristiques des réactions d'oxydation, il n'est cependant pas limité à celle des hydrocarbures. On le retrouve dans l'oxydation de nombreux composés hydrocarbonés et oxygénés, ainsi que dans celle de l'oxyde nitrique NO par l'oxygène (7). Par ailleurs, il existe pour la réaction entre l'oxyde nitreux N_2O et l'hydrogène (8), et pour certaines réactions hétérogènes telles que l'oxydation du carbone à haute température (9).

De nombreux auteurs se sont attachés à expliquer ce comportement. Mais il faut reconnaître que la littérature ne renferme que peu d'études systématiques et que les hypothèses émises, même si elles se révèlent parfois partiellement exactes, ne s'appuient bien souvent que sur des faits d'expérience assez succincts.

Pourtant la solution du problème est très importante, car tout mécanisme général d'oxydation doit, s'il est exact, pouvoir en rendre compte au même titre que des phénomènes de flammes froides périodiques ou des lobes d'inflammation de deuxième stade. En contre partie, une explication satisfaisante du phénomène ne pourra que renforcer la théorie générale où elle viendra s'insérer.

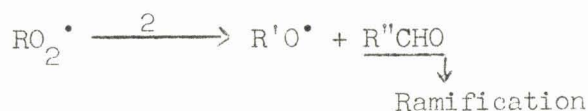
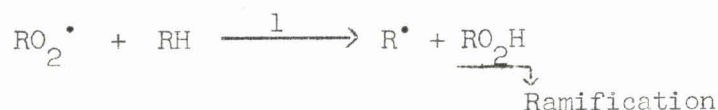
En vue d'expliquer le coefficient négatif de température, nous avons entrepris, dans une première partie, une étude systématique de l'aspect morphologique de ce phénomène, en particulier en faisant varier la concentration de l'hydrocarbure.

Parallèlement à celle-ci, a été menée une étude analytique des produits formés en fonction de la température ; les conclusions respectives de ces deux champs d'expériences ont été comparées ; l'accord semble très satisfaisant et permet de proposer une explication du coefficient négatif de température que nous confrontons avec l'examen de la littérature.

I - HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE :

Parmi les travaux les plus anciens, citons pour mémoire la théorie de UBBELHODE (10), basée sur une variation du comportement des hydroperoxydes avec la température, et celle assez voisine de LEWIS et VON ELBE en 1937 (11). Ces auteurs introduisent déjà la notion de compétition entre diverses réactions.

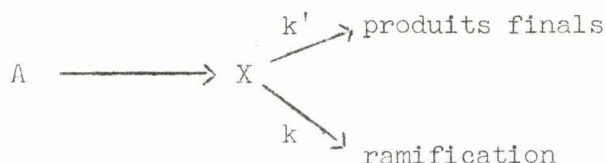
La première proposition marquante est celle de WALSH (12) qui en 1947 envisage le mécanisme suivant :



La réaction 1 prévaut à basse température et la réaction 2 à haute température. WALSH définit le coefficient négatif comme une zone où le deuxième mécanisme n'a pas encore pris la relève du premier.

En 1951, SHTERN, TCHERNIAK et ANTONOWSKI (13,14) proposent un mécanisme basé sur la compétition d'une chaîne linéaire et d'une chaîne ramifiée. L'augmentation de la température diminue la ramification, d'où l'existence du coefficient négatif. Ces auteurs prétendent, sans réelle justification, que l'acétaldéhyde est le corps critique à basse température et qu'au delà d'un certain seuil de température, il perd son efficacité à ramifier la chaîne. Une nouvelle augmentation de la température favorisera la chaîne linéaire. L'inflammation de haute température serait essentiellement de nature thermique.

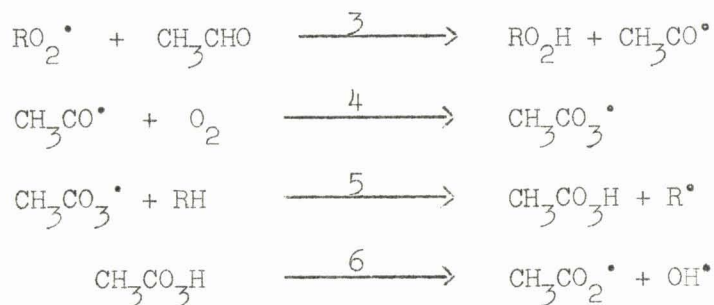
BARDWELL et HINSHELWOOD (15) en 1951 proposent une explication basée sur le système suivant :



où X peut être le radical peroxyalcoyle RO_2^\bullet .

Ces auteurs pensent que le coefficient négatif de température serait dû au fait que, lorsque la température croît, la constante de vitesse k' subit des accroissements plus importants que la constante k , ce qui fait disparaître la ramification. A des températures plus élevées, la vitesse de réaction croît à nouveau, car d'autres radicaux peuvent intervenir.

En 1958, YENIKOLOPYAN (16) reprend l'idée de la ramification par les peracides proposée par SKIRROW pour l'oxydation du propylène (17,18). Son schéma est le suivant :



Si la température croît, les radicaux intermédiaires deviennent instables ; leur décomposition conduit donc à la suppression de la ramification. Pour des températures encore supérieures, une nouvelle ramification prend naissance par des réactions du type :



BOSE (19) en 1959 suggère de tenir compte de la dissociation du radical RO_2^\bullet en R^\bullet et O_2 quand la température augmente.

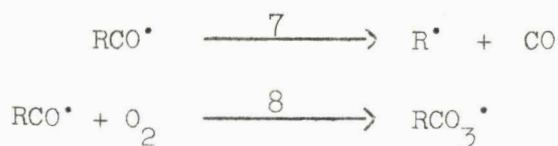


La même année, BEN AIM et LUCQUIN (20) développent les idées d'HINSHELWOOD lors d'une étude sur l'application de la théorie des réactions en chaîne à la combustion de basse température. Ils montrent que le facteur de ramification $\varphi = \varphi_n - \varphi_d$ de BURSIAN et SOROKIN (21) est nul à basse température, puis passe ensuite par un maximum pour redevenir nul dans la zone du coefficient

négalif de température. Cette décroissance peut s'expliquer si on envisage une compétition entre la ramification et la rupture (identifiée à l'isomérisation), et si on admet que l'énergie d'activation de la rupture est supérieure à celle de la propagation. Ce raisonnement permet d'expliquer également la périodicité des flammes froides.

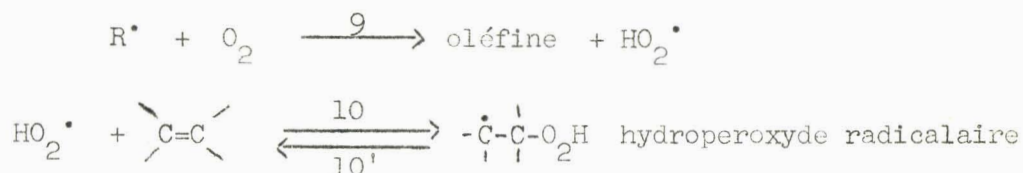
TIPPER et MINKOFF (22) soutiennent l'idée des auteurs précédents en envisageant une modification de la réactivité du radical peroxyalcoyle avec la température. A basse température la ramification a lieu par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde RO_2H , tandis qu'à température plus élevée la décomposition de RO_2^* l'emporte.

En 1967, SEMENOV (23) a proposé une compétition entre les deux réactions suivantes :



Si la température augmente, la réaction 7 de décomposition de RCO^* l'emporte et empêche la ramification qui suit normalement la réaction 8.

Dans la théorie oléfinique proposée par KNOX (24), un rôle critique est attribué à l'oléfine conjuguée dans l'oxydation des alcanes. Le schéma se résume ainsi :



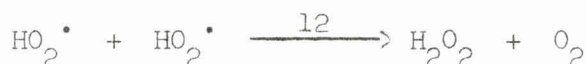
Puis l'hydroperoxyde radicalaire conduit à un di-hydroperoxyde dont la décomposition aboutit à la formation de dérivés carbonylés et de radicaux hydroxyle OH^* :



Les radicaux OH^\bullet peuvent alors initier de nouvelles chaînes.

Selon KNOX, le coefficient négatif est lié au fait que, lorsque la température croît, l'hydroperoxyde radicalaire obtenu par la réaction 10 se redécompose en oléfine et HO_2^\bullet (réaction 10^b).

Ceci a pour effet d'augmenter la concentration en radicaux HO_2^\bullet , qui vont subir une rupture quadratique :



Cette neutralisation des radicaux HO_2^\bullet entraîne, par conséquent, une diminution de la vitesse de réaction, d'où le coefficient négatif de température. Une nouvelle augmentation de la température conduit à la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène :



Il intervient alors une nouvelle ramification qui fait augmenter la vitesse de réaction (mécanisme de haute température).

Ce processus a été rejeté par SEMENOV (23) après un traitement sur ordinateur, les résultats qui en découlent semblant en contradiction avec l'expérience.

Récemment, PERCHE, PEREZ et LUCQUIN (25) ont simulé sur calculateur analogique des flammes froides, ainsi que le coefficient négatif de température de leur limite d'explosion. Ceci a été obtenu en appliquant les idées de BARDWELL - HINSHELWOOD et de BEN AIM - LUCQUIN à un schéma en chaîne ramifiée, résultats qui semblent ainsi renforcer ces théories.

De cet examen rapide des travaux sur le coefficient négatif de température, il ressort nettement l'idée générale suivante : à savoir qu'il existe une instabilité de l'intermédiaire critique quand la température augmente, ce qui tend à supprimer la ramification.

Nous pensons que la plupart des théories examinées ci-dessus possèdent des éléments positifs ; néanmoins de nombreux points particuliers sont obscurs et demandent à être précisés.

II - ETUDE MORPHOLOGIQUE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE :

Cette étude porte essentiellement sur la mesure des trois grandeurs physico-chimiques que sont respectivement : la période d'induction τ , l'émission lumineuse I , et la variation de pression ΔP .

Ces éléments vont être examinés en fonction de la concentration initiale en hydrocarbure.

Afin d'éviter d'éventuelles perturbations causées par l'apparition de flammes froides, il nous a paru indispensable de travailler constamment dans la zone de réaction lente. Pour cela, il était nécessaire de connaître la position des limites d'explosions froides, ce qui a été fait dans un travail préliminaire.

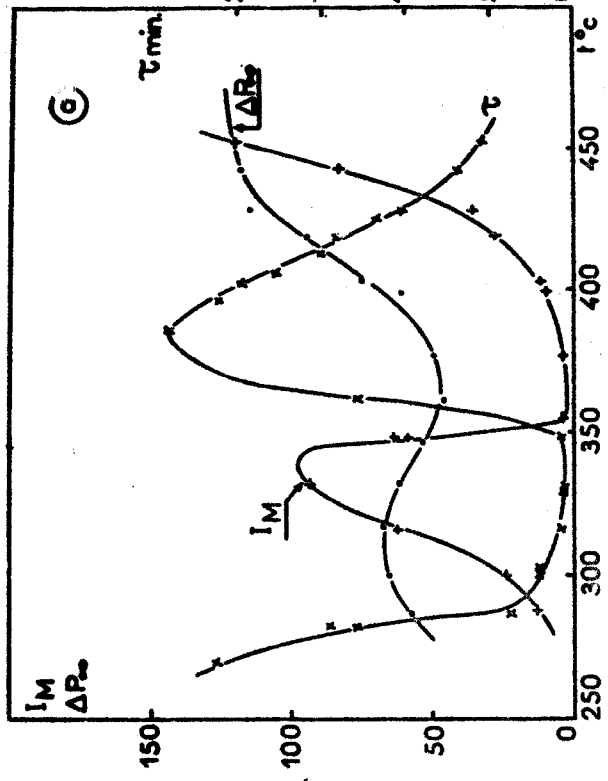
1) Etude particulière du coefficient négatif de température pour une concentration de 20% en butane :

En effectuant un balayage de température de 230° à 450°C, nous avons enregistré les variations de la période d'induction τ , de l'intensité lumineuse maximum I_M , et de la variation de pression en fin de réaction ΔP_{∞} , pour l'isobare 52 torrs. Ces résultats sont présentés sur la figure 9-a. On note un certain décalage entre l'évolution de ces trois grandeurs physiques. La période d'induction croît à partir de 360° environ, alors que l'intensité lumineuse et la variation de pression maximale décroissent respectivement à partir de 335° et 325°C. Il n'y a donc pas de critère absolu pour définir l'endroit où commence le coefficient négatif. Cependant dans la suite de notre travail, nous allons nous attacher surtout à la période d'induction, qui semble le critère le plus valable, puisque sa variation coïncide avec des faits analytiques critiques.

2) Influence de la concentration en hydrocarbure sur le coefficient négatif :

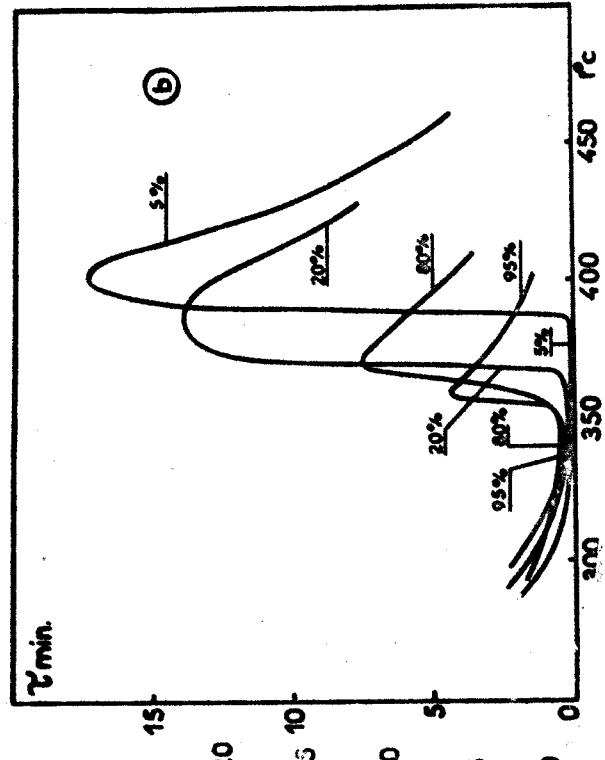
Nous avons mesuré les variations de la période d'induction en fonction de la température, pour différentes concentrations allant de 5 à 95%. Pour chacune d'entre elles, le nombre de moles introduit dans le réacteur est maintenu constant en fonction de la température ($\frac{\text{Pression}}{\text{Température}} = \text{constante}$).

fig. 9-a :



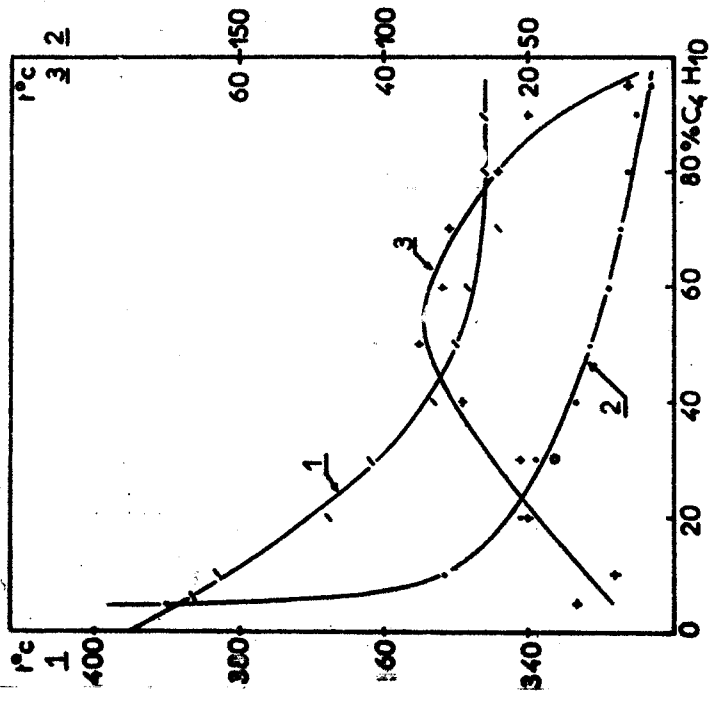
Variations de I_M , τ , ΔP_{∞} en fonction de la température à 20% en butane.

fig. 9-b



Variations de τ en fonction de la température à 5, 20, 60 et 95%.

Fig. 10



Importance(2), étendue(3) et température d'apparition(1) du coefficient négatif, en fonction du % d'hydrocarbure.



Les courbes obtenues avec 5,20,80 et 95% en butane sont rassemblées sur la figure 9-b. On s'aperçoit que, si le mélange est riche en oxygène, le coefficient négatif de température se produit à température plus élevée qu'avec un mélange riche en hydrocarbure. Cette température passe de 385° à 5% à 354° à 95% (fig. 10, courbe 1).

Nous avons assimilé l'importance du coefficient négatif au rapport $\frac{\tau_M}{\tau_m}$, entre la période d'induction maximale et la période d'induction minimale. Ce rapport est important pour les faibles concentrations en butane, et devient faible pour les fortes concentrations : $\tau_M/\tau_m = 173$ à 5% et 7 à 95% en butane (fig. 10, courbe 2).

Nous venons de préciser l'influence de la concentration sur la température d'apparition du coefficient négatif, ainsi que sur son importance. Il y a lieu, maintenant de voir l'effet sur l'étendue du coefficient négatif, l'étendue étant définie par l'écart de température entre le minimum et le maximum de la période d'induction. On constate que cette grandeur est maximale à 50% et diminue vers les concentrations extrêmes (fig. 10, courbe 3).

Un examen détaillé des courbes de la fig. 9-b, permet d'aboutir à la remarque suivante très importante :

A basse température, c'est-à-dire avant la zone du coefficient négatif, les périodes d'induction augmentent lorsque la concentration en butane passe de 5 à 95%, alors que dans la zone de haute température, c'est exactement le contraire. L'importance d'un mécanisme étant supposée reliée à la valeur de la période d'induction (ce qui n'est pas néanmoins un critère absolu), on peut donc penser que :

- pour les fortes concentrations en butane, le mécanisme de basse température est peu prononcé, alors que celui de haute température semble très important dans son début, en dépit du défaut d'oxygène.

- et vice-versa, pour les faibles concentrations en butane, le mécanisme de basse température est très intense, alors qu'au début de la zone de haute température, le mécanisme est peu important.

- pour les concentrations moyennes, les mécanismes de basse et de haute température sont d'importance sensiblement voisine.

Si on fait l'hypothèse assez vraisemblable qu'un mécanisme à forte réactivité se produit sur un grand domaine de température, et vice-versa, nous pouvons résumer nos résultats sur le schéma I suivant:

Sur celui-ci sont symbolisées, en fonction de la température, l'importance, la position et l'étendue du coefficient négatif de température (C.N.T.), de même que l'importance des mécanismes de haute et de basse température. Nous avons représenté l'importance du coefficient négatif ou d'un mécanisme par l'épaisseur de la tranche correspondante:

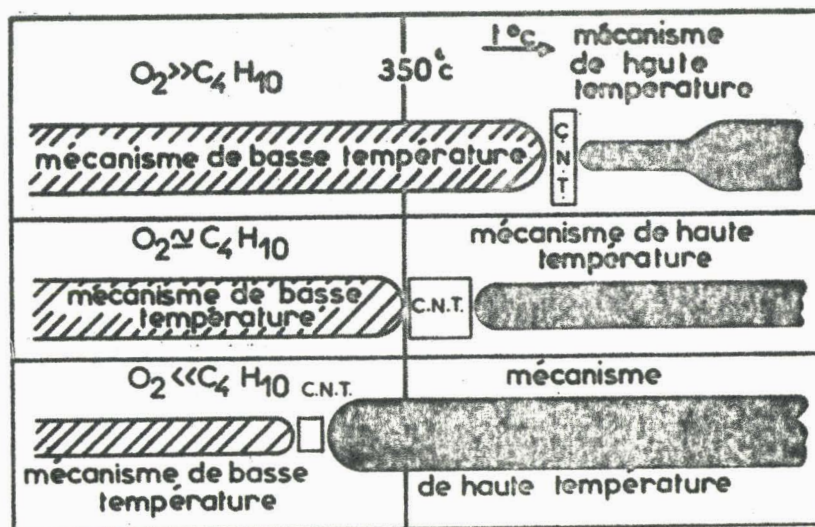


Schéma I

3) Interprétation morphologique :

Admettons la compétition, généralement introduite, entre l'isomérisation de l'intermédiaire critique et la propagation de chaîne à partir de ce même intermédiaire. Celui-ci peut être identifié au radical peroxydé, dont la nature varie selon la concentration en hydrocarbure. Si on se réfère aux travaux d'ANTONIK et LUCQUIN (26,27), on peut symboliser la compétition entre ces deux réactions par le schéma 2 suivant, AH étant un corps donneur d'hydrogène identifié aux produits d'isomérisation de RO_2^{\bullet} :

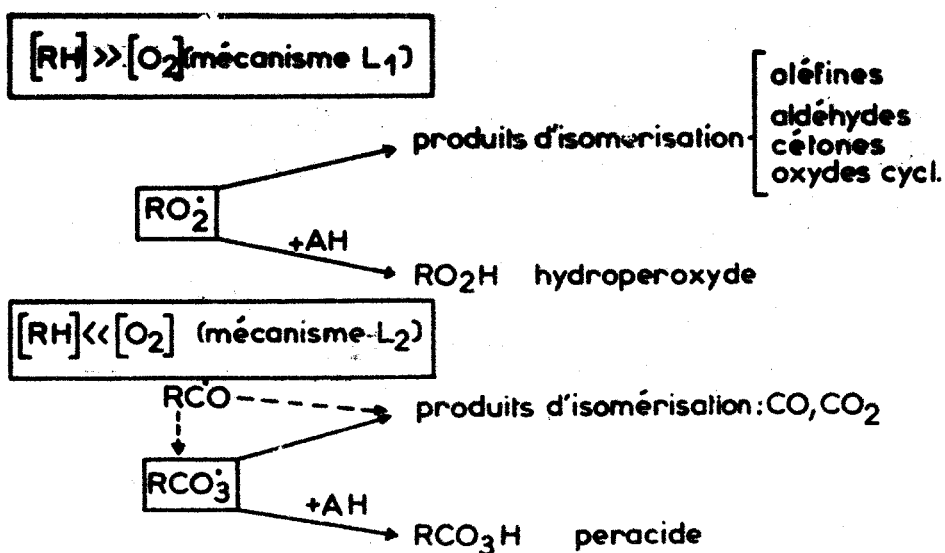


Schéma 2

Les faits morphologiques peuvent s'expliquer à partir du raisonnement suivant, appuyé par les travaux de ZAIKOV, HOWARD et INGOLD (28). Ces auteurs ont en effet montré que les radicaux peroxyacyle RCO_3^\bullet étaient davantage abstracteurs d'hydrogène que les radicaux peroxyalcoyle RO_2^\bullet .

- Pour les mélanges riches en butane, les radicaux peroxydés majoritaires sont les radicaux peroxyalcoyle. Ceux-ci sont peu abstracteurs d'hydrogène, ce qui revient à dire qu'en fonction de la température ils sont assez instables et s'isomèrisent facilement, et par conséquent qu'ils empêchent en quelque sorte la ramification. Ceci explique pourquoi le mécanisme de basse température (L_1) s'arrête assez bas en température. Par contre, le mécanisme de haute température est très accentué, car les produits d'isomérisation de RO_2^\bullet sont très réactifs dans cette zone.

- Pour les mélanges riches en oxygène, le mécanisme de basse température (L_2) va loin en température, car les radicaux peroxydés les plus importants (RCO_3^\bullet) sont davantage abstracteurs d'hydrogène. On peut donc dire qu'ils s'isomèrisent plus difficilement, et par là-même ils favorisent la ramification. Le mécanisme de haute température est peu accentué, étant donné la faible réactivité des produits d'isomérisation de RCO_3^\bullet (CO et CO_2).

- Pour des concentrations moyennes en butane, les mécanismes de haute et de basse température sont d'importance voisine, aucun des deux ne s'étalant très loin dans l'échelle des températures ; ceci entraîne un recouvrement faible et une grande étendue de la zone du coefficient négatif de température.

Une étude morphologique complète nous a permis de proposer une interprétation du phénomène. Il y a lieu maintenant de la vérifier, à l'aide d'une étude analytique des produits formés en fonction de la température.

III -ETUDE ANALYTIQUE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE :

L'isomérisation du radical peroxydé que nous proposons dans la zone du coefficient négatif de température, doit s'accompagner de la formation de produits caractéristiques que nous avons cherchés à mettre en évidence.

Nous présentons les résultats relatifs à deux concentrations en butane : 20% (isobare 52 torrs) et 80% (isobare 72 torrs). En effet l'étude morphologique précédente nous a permis de confirmer l'hypothèse que les mécanismes étaient nettement différents dans ces deux cas. Le mécanisme L_1 serait prépondérant à 80%, tandis qu'à 20% ce serait le mécanisme L_2 qui l'emporterait.

Tous les dosages ont été réalisés uniquement dans la zone de réaction lente, le plus souvent au maximum d'émission lumineuse et parfois en fin de réaction.

1) Analyse des produits de la réaction :

a) Recherche des peroxydes :

Dans la zone du coefficient négatif de température, les enregistrements de la variation de pression ont tendance à perdre la forme en S. Or, cette courbe en S est un des critères pour définir une réaction en chaîne ramifiée. Dans certains cas, la disparition du point d'inflexion est totale, ce qui peut signifier qu'il n'y a plus de ramification. Ce fait a d'ailleurs été mentionné par SHTERN (29) en 1955.

Nous avons voulu préciser ce résultat morphologique, cherchant à détecter les peroxydes (par polarographie). Cette méthode ne permet que de doser, d'une part les hydroperoxydes globaux, et d'autre part le peroxyde d'hydrogène.

Dans la zone du coefficient négatif, on trouve une forte diminution des hydroperoxydes ; vers des températures supérieures à 370°C, ils deviennent indécélables dans le cas d'un mélange réactionnel contenant 20% de butane. Cet argument analytique semble confirmer la disparition de la ramification dans cette zone.

b) Dosages des éthyléniques et du peroxyde d'hydrogène :

Les éthyléniques essentiels, que nous avons trouvés dans les produits de réaction, sont le butène 1, l'éthylène et le propylène.

A 20% en butane (isobare 52 torrs) les analyses faites au maximum d'effet lumineux montrent qu'à partir de 350°, les oléfines augmentent brutalement (fig. 11) . En fin de réaction, seul l'éthylène continue de croître alors que le propylène et le butène 1 passent par un maximum, situé respectivement à 350° et 375°C. Ceci est confirmé par les travaux de MITCHELL (30) ; cette différence provient peut-être du fait que le propylène et le butène 1 soient, au contraire de l'éthylène, déjà oxydables.

A 80%, les courbes d'accumulation d'oléfines en fonction de la température ont les mêmes allures (fig. 12) . Toutefois le léger maximum, situé vers 335° à 20%, a pris de l'importance.

La quantité d'éthyléniques obtenus dans la zone du coefficient négatif, est environ 2 à 2,5 fois plus grande à 80% qu'à 20%.

Si on admet que la formation d'oléfines s'accompagne de radicaux HO_2^* , ceux-ci étant les précurseurs du peroxyde d'hydrogène, il est intéressant de suivre le comportement de ce dernier en fonction de la température. Nous représentons sur la figure 14-b, la courbe obtenue avec une concentration de 80% en butane (isobare 72 torrs). Parallèlement à celle des éthyléniques, elle présente une forte augmentation vers 350°C.

c) Dosages des oxydes de carbone :

Les analyses effectuées au maximum d'émission lumineuse pour un mélange à 20% de butane (isobare 52 torrs), montrent que dans la zone de basse température, les quantités d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone diminuent jusqu'à 350°, et qu'à partir de cette température, ces oxydes présentent une brusque remontée (fig. 13).

A 80% pour l'isobare 72 torrs, leur comportement est analogue.

fig. II

Evolution des oléfines
à 20% .

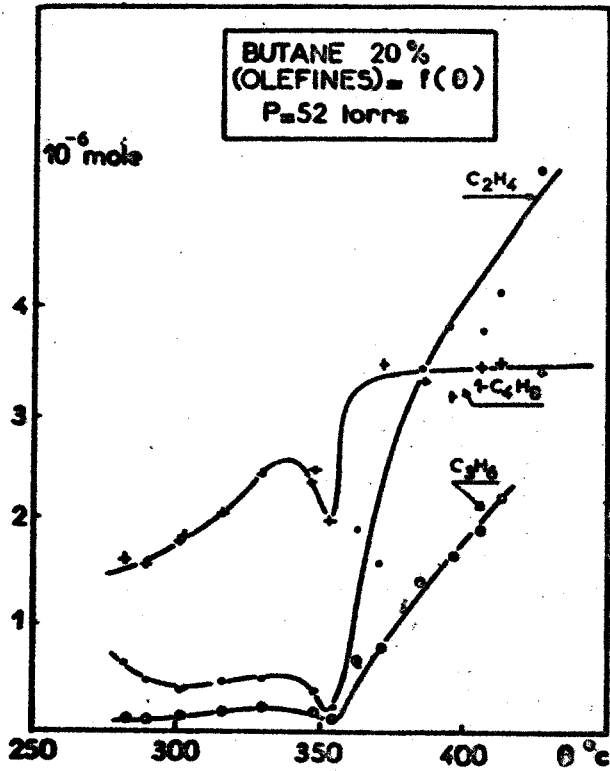


fig. I2

Evolution des oléfines
à 80% .

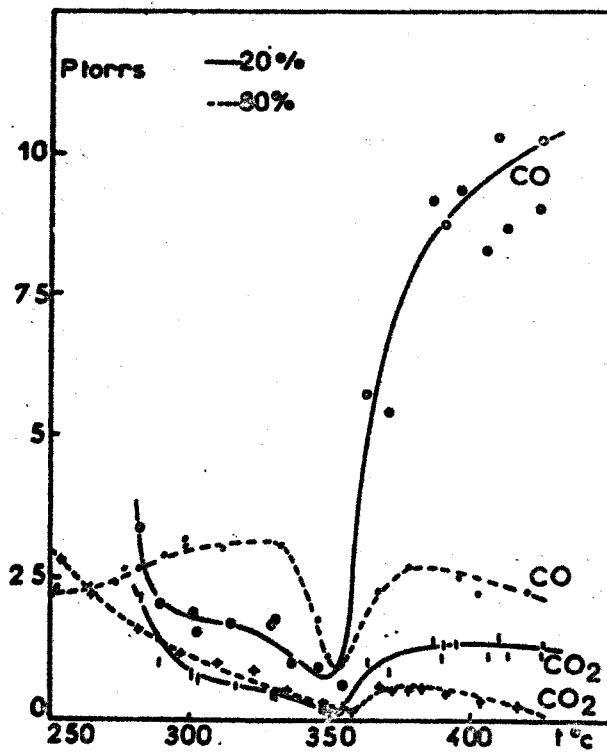
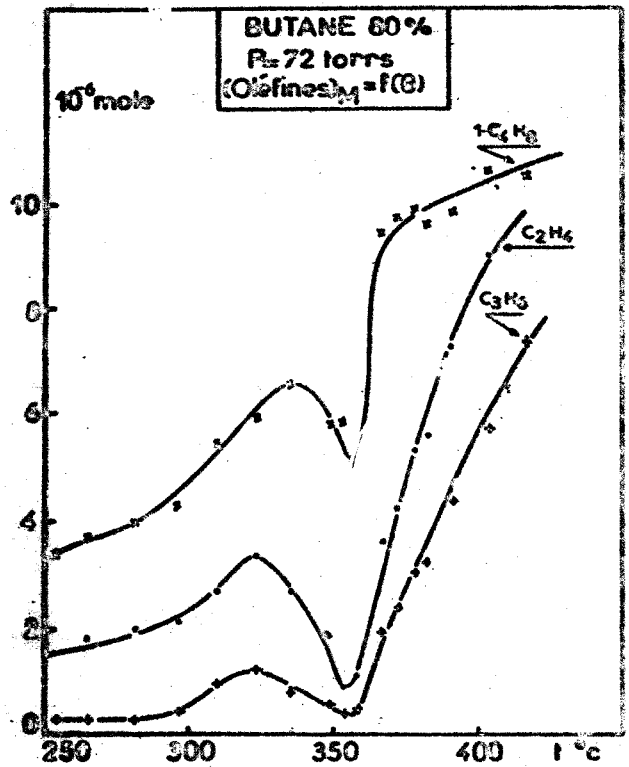


fig. I3

Evolution des oxydes de
carbone à 20 et 80% .

BUS
LILLE

Les quantités formées de CO et de CO₂ sont 5 à 6 fois plus importantes à 20% qu'à 80%. Dans les deux cas, on observe qu'à partir de 350° le rapport CO/CO₂ croît, conformément à ce qui a été trouvé dans la littérature (31). En outre, l'oxyde de carbone est toujours en quantité très supérieure à l'anhydride carbonique (6 à 7 fois plus). Des dosages effectués en fin de réaction donnent les mêmes résultats.

d) Dosages des dérivés carbonylés :

Dans le domaine de basse température, les piégeages réalisés au maximum d'émission lumineuse montrent que les dérivés carbonylés, c'est-à-dire l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'acétone, la butanone et le propanal, se forment en plus faibles quantités quand la température passe de 275° à 350°C. Par contre, en relation avec la naissance du coefficient négatif, apparaît une très nette remontée de ces produits, aussi bien à 20% qu'à 80% (fig. 14-a, 14-b). L'acétaldéhyde semble avoir un comportement différent, puisqu'il diminue avec l'apparition du coefficient négatif. La butanone n'est pas représentée, car sa concentration est très faible. Signalons seulement que son comportement est identique à celui de l'acétone.

A 80%, les quantités obtenues sont 2 à 3 fois plus importantes qu'à 20%.

En fin de réaction, la remontée des dérivés carbonylés dans la zone du coefficient négatif n'apparaît plus. Les courbes donnent lieu à une décroissance continue de 275° à 450°C. Ceci semble indiquer que les produits en question participent à la réaction dans cette zone.

e) Dosages des alcools :

Contrairement aux éthyléniques et aux dérivés carbonylés, les alcools ne proviennent pas directement des radicaux peroxydés. Cependant, ils en sont issus par l'intermédiaire des radicaux alcoyle RO° ; aussi, nous les avons dosés. En fait, on détecte principalement du méthanol et très peu d'éthanol (fig. 15).

Leur comportement suit celui des dérivés carbonylés en décroissant de façon continue de 275° à 350°C, pour des analyses faites

fig. I4-a

Evolution des dérivés carbonylés à 20%.

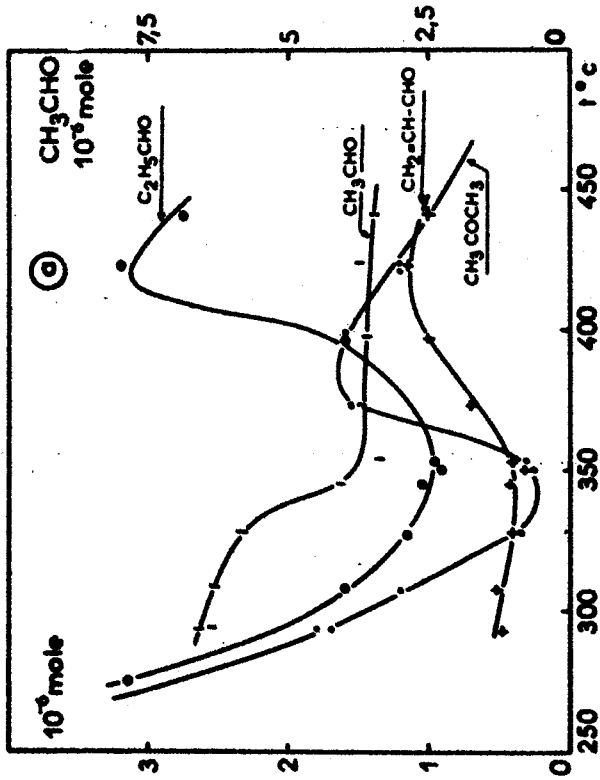


fig. I4-b

Evolution des dérivés carbonylés et de H_2O_2 à 80%.

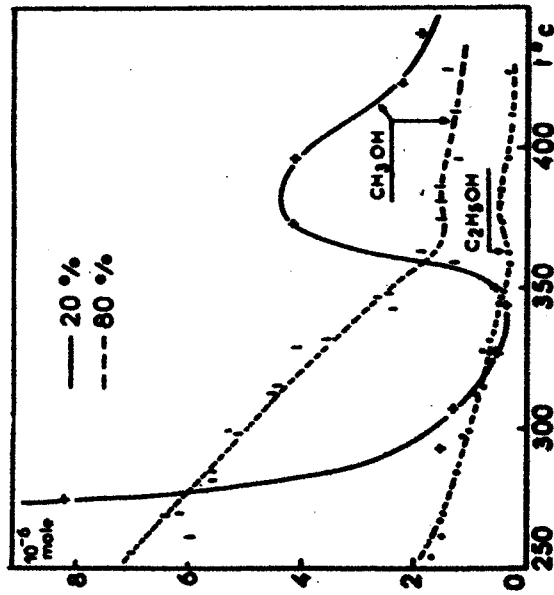
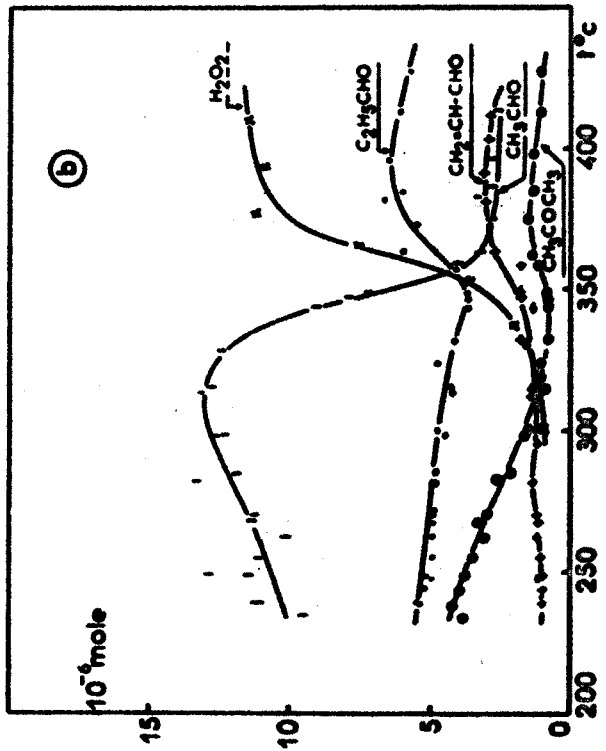


fig. I5

Evolution des alcools à 20 et 80%.



au maximum d'émission lumineuse. Pour une concentration initiale de 20%, on enregistre une remontée soudaine en pénétrant dans la zone du coefficient négatif.

A 80%, la remontée est beaucoup moins sensible. Notons qu'il se forme environ 3 fois plus d'alcools à 20% qu'à 80%.

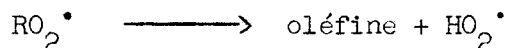
2) Discussion des résultats analytiques :

Les résultats expérimentaux que nous venons de présenter peuvent se justifier, si on admet la différence de nature du radical peroxydé selon la concentration en hydrocarbure. Pour les fortes concentrations en butane (mécanisme L_1), les radicaux peroxyalcoyle RO_2^\bullet seraient prépondérants ; par contre, pour les faibles pourcentages d'hydrocarbure, les radicaux peroxyacycle RCO_3^\bullet prédomineraient (mécanisme L_2).

a) Formation des oléfines et du peroxyde d'hydrogène :

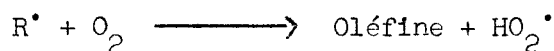
La formation des oléfines est depuis longtemps l'objet d'une sévère polémique. On trouve, en effet, dans la bibliographie deux hypothèses différentes.

La première, proposée par SEMENOV, est l'isomérisation du radical RO_2^\bullet qui conduit à la formation de radicaux HO_2^\bullet et d'oléfines :



L'énergie d'activation de cette réaction serait de 22,5 Kcal/mole selon KNOX (32) et de 33 Kcal/mole selon HEICKLEN (34).

La seconde hypothèse, anciennement défendue par KNOX (24) et par BENSON (33) dans le cadre de la théorie oléfinique, est l'abstraction d'hydrogène sur le radical alcoyle R^\bullet :



L'énergie d'activation calculée par voie théorique serait de 5 Kcal/mole selon KNOX (32) et de 4 Kcal/mole selon BENSON (33).

Nos résultats expérimentaux montrent une augmentation très nette d'oléfines dans la zone du coefficient négatif. Aussi, nous avons entrepris d'en mesurer l'énergie d'activation apparente de formation.

Nous avons effectué toute une série de dosages où le degré d'avancement de la réaction était caractérisé par la consommation en butane, et la vitesse de formation des oléfines par la dérivée de la concentration de celles-ci. Ainsi, pour des taux de consommation en butane constants, nous avons mesuré la quantité d'oléfines formées, en fonction de la température.

On a :

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{\frac{d}{dt} (\text{oléfine})_{T_2}}{\frac{d}{dt} (\text{oléfine})_{T_1}} = \exp. \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Nous avons travaillé dans la partie linéaire de la courbe d'accumulation des oléfines. Ainsi, il est possible d'identifier le rapport des dérivés des concentrations, au rapport des concentrations elles-mêmes.

On aboutit alors à la relation :

$$\log_{10} (\text{oléfine})_T = A - \frac{E}{2,303 RT}$$

C'est là l'équation d'une droite représentant les variations de $\log(\text{oléfine})$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Sa pente vaut $|\text{tg } \varphi| = \frac{E}{2,303 R}$.

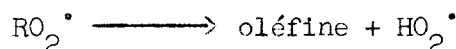
Dans le cas de la formation d'éthylène, et avec une concentration initiale en butane de 80%, les calculs aboutissent aux valeurs suivantes pour l'énergie d'activation apparente :

$$\begin{array}{ll} \text{de } 270^\circ \text{ à } 350^\circ\text{C} & E_{\text{app.}} = 11,6 \text{ Kcal/mole} \\ \text{de } 350 \text{ à } 400^\circ\text{C} \text{ (zone du C.N.)} & E_{\text{app.}} = 31 \text{ Kcal/mole.} \end{array}$$

Une telle différence implique l'existence de deux mécanismes différents, localisés en fonction de leur énergie d'activation apparente, le mécanisme possédant la plus faible valeur prévalant à basse température, l'autre étant possible à plus haute température.

Par ailleurs, DECHAUX, LANGRAND, HERMANT et LUCQUIN (35) ont montré que la réaction d'isomérisation à basse température était favorisée par l'abaissement de la pression, et que de ce fait, elle avait probablement un caractère hétérogène assez marqué. Or, il est bien connu que les réactions hétérogènes ont une énergie d'activation pouvant être 2 à 3 fois plus faible que les mêmes réactions en phase homogène.

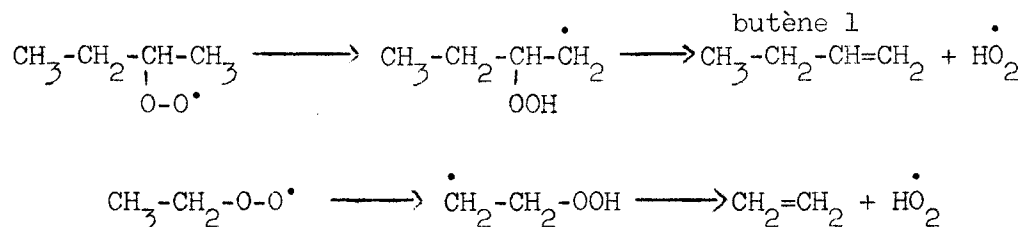
Nous pensons donc que l'accumulation d'oléfines est surtout due à la réaction d'isomérisation de RO_2^\bullet :



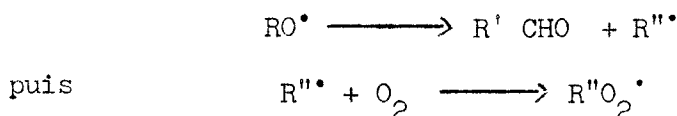
A basse température (270 à 350°C) le processus serait hétérogène ($E_{app.} = 11,6$ Kcal/mole) ; dans la zone du coefficient négatif de température, la réaction d'isomérisation se ferait en phase homogène, ce qui va de pair avec une plus forte valeur de l'énergie d'activation apparente ($E_{app.} = 31$ Kcal/mole).

Le fait de trouver 2 à 2,5 fois plus d'oléfines à 80% qu'à 20%, semble indiquer que pour les mélanges riches en hydrocarbure (mécanisme L_1), le radical peroxyalcoyle RO_2^\bullet a une concentration prépondérante vis à vis du radical peroxyacyle RCO_3^\bullet . Ceci explique pourquoi le mécanisme de haute température est si important à 80% ; c'est l'affaire des oléfines qui, dans ce domaine, ont un rôle très conséquent.

Examinons quelques possibilités de réarrangements :



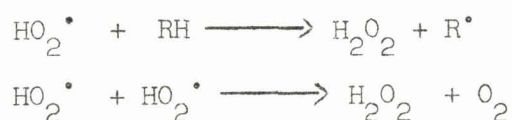
Les radicaux alcoyle provenant de la décomposition des hydroperoxydes se dégradent facilement, pour donner des aldéhydes et des radicaux alcoyle :



Cela justifie le fait que nous trouvons des oléfines possédant 2,3 ou 4 carbones.

En outre, l'augmentation des oléfines est suivie par une nette croissance du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . C'est un argument très satisfaisant en faveur de la formation simultanée d'éthyléniques et de radicaux HO_2^\bullet , quand on sait que le précurseur du peroxyde d'hydrogène n'est autre que ce même radical HO_2^\bullet .

Selon le domaine de température, le peroxyde d'hydrogène peut se former à partir de deux voies compétitives :



A basse température, le peroxyde d'hydrogène se forme préférentiellement par le second processus, qui est une rupture quadratique d'énergie d'activation voisine de zéro.

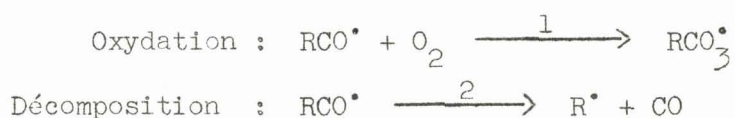
Dans la zone du coefficient négatif, c'est-à-dire à plus haute température, on peut envisager surtout le premier mécanisme, dont l'énergie d'activation est d'environ 10 Kcal/mole.

b) Formation des oxydes de carbone :

L'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique résultant de la décomposition de radicaux tels que : RCO_3^\bullet , RCO_2^\bullet et RCO^\bullet , dont l'origine est liée à l'oxydation des dérivés carbonylés et en particulier des aldéhydes.

- Origine de l'oxyde de carbone :

Le radical RCO^\bullet réagit essentiellement selon les deux voies compétitives suivantes : il peut, soit s'oxyder, soit se couper :



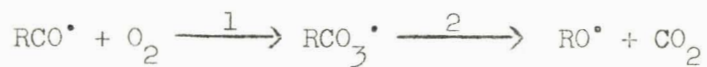
La différence d'énergie d'activation ($E_2 - E_1$) est d'environ 15 Kcal/mole (36). Il semble donc possible que la réaction 1 soit favorisée à basse température, et la réaction 2 à haute température, par exemple dans la zone du coefficient négatif. Cette dernière réaction joue un rôle dans la diminution de la vitesse au-delà de 350°C, car elle réduit la quantité de radicaux RCO_3^\cdot qui sont à l'origine de la ramification. De plus, elle permet d'expliquer l'augmentation de l'oxyde de carbone à partir de 350°C. Cette argumentation est surtout valable pour des mélanges riches en oxygène, car les radicaux RCO_3^\cdot sont dans ce cas majoritaires vis à vis des radicaux RO_2^\cdot . D'ailleurs, ceci concorde bien avec le fait qu'il se forme, dans la zone du coefficient négatif, environ six fois plus de CO à 20% qu'à 80%.

- Origine de l'anhydride carbonique :

La première hypothèse envisageable est la transformation directe de CO en CO_2 par oxydation. Pour des températures inférieures à 450°C, NEUMAN (37) a montré que moins de 5% du CO_2 venait du CO ; nous avons donc considéré cette filiation comme négligeable dans le domaine de température étudié.

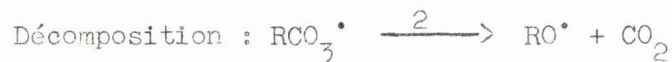
On peut également penser à l'hypothèse selon laquelle le CO_2 se formerait à partir des radicaux RCO_2^\cdot assez instables, provenant de la décomposition des peracides. Cependant l'absence de peracides dans la zone du coefficient négatif rend cette réaction probablement négligeable.

Il semble que l'on puisse expliquer la formation de CO_2 à partir du radical RCO_3^\cdot , provenant lui-même de l'oxydation de RCO^\cdot :



Nous venons de voir que la réaction 1 perdait de l'importance quand la température augmentait ; ceci fait augmenter la production de CO, diminuer celle de CO_2 , et justifie bien le fait observé : le rapport CO/CO_2 augmente quand la température croît .

Cette réaction de décomposition de RCO_3^\cdot en $\text{RO}^\cdot + \text{CO}_2$ est en compétition avec une réaction de propagation conduisant au peracide :



D'après MAC MILLAN et CALVERT (38), $E_2 = 17$ Kcal/mole et $E_3 = 7$ Kcal/mole. Il semble donc qu'à température élevée, la réaction 2 soit favorisée, ce qui empêcherait la ramification.

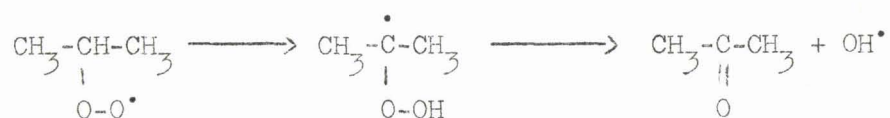
Les résultats analytiques montrent que dans la zone du coefficient négatif, il se forme environ 5 fois plus de CO_2 à 20% qu'à 80%. Ceci est compatible avec le fait que les radicaux RCO_3^\bullet soient les radicaux peroxydés les plus abondants pour les mélanges riches en oxygène. La faible importance du mécanisme de haute température à 20% est liée à cette accumulation de CO et CO_2 qui sont en fait des produits inactifs vers 400-450°C.

c) Formation des dérivés carbonylés :

A basse température, nous trouvons des aldéhydes et des cétones en quantités importantes, lesquelles diminuent jusqu'à 350°C environ. Lorsqu'on pénètre dans la zone du coefficient négatif, ces produits s'accumulent brusquement. On peut déjà affirmer que le mécanisme de production à basse température est probablement différent de celui qui a lieu dans la zone du coefficient négatif ; dans ce dernier cas sera favorisé le mécanisme à plus forte énergie d'activation.

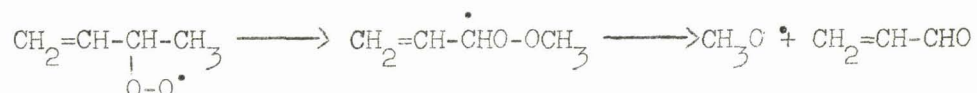
Par analogie avec ce qui a été observé dans le cas des éthyléniques, on peut envisager l'existence de réactions hétérogènes à basse température. Or, il est bien connu que la décomposition des peroxydes moléculaires donne des alcools, des produits carbonylés et des oxydes de carbone. Par exemple dans le cas de l'hydroperoxyde d'éthyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$, KIRK et KNOX(39) ont mesuré l'énergie d'activation entre 250 et 380°C, et ont trouvé $E = 37,7$ Kcal/mole. Ces mêmes auteurs donnent : 18 Kcal/mole pour une réaction hétérogène sur une surface de silice. On voit donc que l'énergie d'activation est au moins deux fois plus faible. Il semble que les réactions hétérogènes aient une grande importance à basse température. Notons que la faible pression à laquelle sont réalisées les expériences ne peut que favoriser la diffusion à la paroi. Par contre, dans la zone du coefficient négatif de température, c'est le processus homogène, d'énergie d'activation supérieure, qui doit être prépondérant.

Les isomérisations en question sont du type proposé par SHTERN et SEMENOV. Ce dernier mode d'isomérisation a été généralisé et systématisé par FISH (40). Examinons-en quelques possibilités :



La butanone s'obtient par un même processus, en partant d'un radical à 4 carbones.

La formation d'acroléïne peut s'expliquer de la même façon, à partir d'un radical RO_2^\bullet obtenu par oxydation du butène, par exemple :



La formation des aldéhydes s'interprète par la décomposition des radicaux alcoyle, du type : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{CH}_3^\bullet$.

A la vue de l'ensemble des courbes d'accumulation des aldéhydes, il semble que l'acétaldéhyde ait un comportement assez différent de ses homologues. Cependant, ceci doit être à rapprocher des performances de la colonne chromatographique utilisée, qui ne sépare pas l'acétaldéhyde et l'oxyde d'éthylène. On sait en effet depuis les travaux de BERRY, CULLIS, SAEED et TRIMM (41) et de FISH (42) que les hétérocycles se forment abondamment dans la zone de flammes froides. Lors de nos expériences, par exemple à 80% (isobare 72 torrs), nous frôlons cette zone vers 335°C. Il se peut donc que la courbe tracée expérimentalement soit en fait la résultante de deux évolutions différentes ; l'une, correspondant à l'oxyde d'éthylène, ayant un fort maximum vers 335°C, et l'autre, symbolisant l'acétaldéhyde, présentant une croissance dès la naissance du coefficient négatif.

d) Formation des alcools :

La source des alcools est essentiellement une abstraction d'hydrogène sur un donneur AH par les radicaux alcoyle.

Ceci est symbolisé par la réaction :



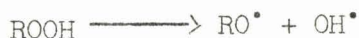
L'énergie d'activation est assez faible ; (3 Kcal/mole dans le cas du butane selon BERCES et TROTMAN-DICKENSON (43)).

Les radicaux alcoyle ont une triple provenance :

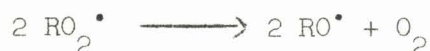
- Décomposition des hydroperoxydes.
- Décomposition de RCO_3^{\bullet}
- Isomérisation de RO_2^{\bullet} .

De 280° à 350°C, on a davantage de méthanol à 20% qu'à 80%²⁰ ; par contre, dans la zone du coefficient négatif de température, ces proportions s'inversent.

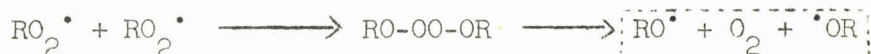
A basse température, la décomposition des hydroperoxydes est une source importante de radicaux RO^{\bullet} :



On peut aussi penser à une réaction du type :



Cette réaction a été particulièrement étudiée par INGOLD(44) qui a proposé le processus suivant :



Ceci explique la forte concentration de méthanol à 80%.

Mais au-delà de 350°C, il n'est plus possible d'envisager la formation des alcools par l'intermédiaire des hydroperoxydes, car ces derniers disparaissent. Il semble qu'il faille surtout attribuer la formation de radicaux alcoyle aux décompositions et isomérisations de RO_2^{\bullet} et de RCO_3^{\bullet} .

La décomposition de RCO_3^{\bullet} a déjà été signalée ; elle se fait ainsi :



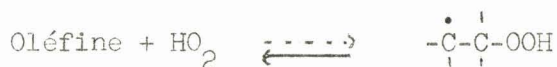
C'est sans doute la filiation prépondérante, car l'isomérisation de RO_2^\bullet n'est pas sélective ; elle est en effet très diversifiée, les radicaux libérés pouvant être HO_2^\bullet , OH^\bullet ou RO^\bullet . Ainsi il semble donc normal que l'isomérisation de RCO_3^\bullet l'emportant, les quantités de méthanol formées dans la zone du coefficient négatif soient plus faibles à 80% qu'à 20%.

Les conclusions que nous tirons à la suite de la discussion des résultats analytiques s'avèrent être les mêmes que celles déduites de l'étude morphologique ; dans la zone du coefficient négatif de température, ce sont les réactions d'isomérisation qui prédominent ; les radicaux concernés étant : RO_2^\bullet pour les fortes concentrations en butane, et RCO_3^\bullet pour les fortes concentrations en oxygène.

3) Confrontation avec la théorie oléfinique :

La confrontation de notre interprétation avec les théories examinées dans l'historique des travaux sur le coefficient négatif, permet de constater que nous avons repris, synthétisé et justifié un certain nombre d'hypothèses émises par divers auteurs. Toutefois, il semble que la théorie oléfinique soutenue par KNOX (21) soit incompatible avec notre proposition. Aussi, il nous paraît important d'examiner cette théorie sur le point précis du coefficient négatif de température.

Ce phénomène, selon KNOX (45), serait dû à l'instabilité de l'hydroperoxyde radicalaire quand la température croît :



La dissociation entraîne la formation d'oléfines et de radicaux HO_2^\bullet ; ceci reste compatible avec l'accumulation simultanée d'éthyléniques et de peroxyde d'hydrogène. Mais ce mécanisme est impuissant à expliquer la formation de dérivés carbonylés, et par conséquent de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique dans la zone du coefficient négatif. En effet le schéma oléfinique rejette toute idée d'isomérisation et fait appel uniquement à la chaîne de ramification pour expliquer les dérivés carbonylés et les oxydes de carbone.

Or, dans la zone du coefficient négatif, la ramification est supprimée ; et pourtant, il se forme des quantités importantes de ces produits, que nous expliquons de façon satisfaisante par l'isomérisation ou la décomposition des radicaux peroxydés et de RCO^\bullet .

Cette lacune dans la théorie oléfinique rend celle-ci très problématique ; Il semble donc qu'il faille la reconsidérer, ce que l'auteur lui-même paraît entreprendre (46).

Il convient de mentionner que cette théorie a été émise en s'appuyant sur des données thermodynamiques, en particulier sur l'équilibre de BENSON (47).



Si on admet l'équilibre de dissociation du radical peroxyde, il conviendrait d'y ajouter celui du radical peroxyacyle RCO_3^\bullet ,

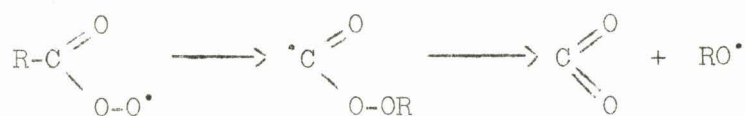


ne serait-ce que parce que c'est l'équivalent du radical RO_2^\bullet dans l'oxydation des aldéhydes. Or les aldéhydes, nous l'avons vu, ont eux aussi un coefficient négatif de température.

Jusqu'à présent, ce mode de décomposition n'a jamais été avancé par qui que ce soit dans la littérature. Seule a été admise la décomposition en radicaux alcoyle et anhydride carbonique :



En fait, le détail de cette réaction nous montre que c'est une isomérisation du type SHTERN, avec migration du groupement alcoyle :

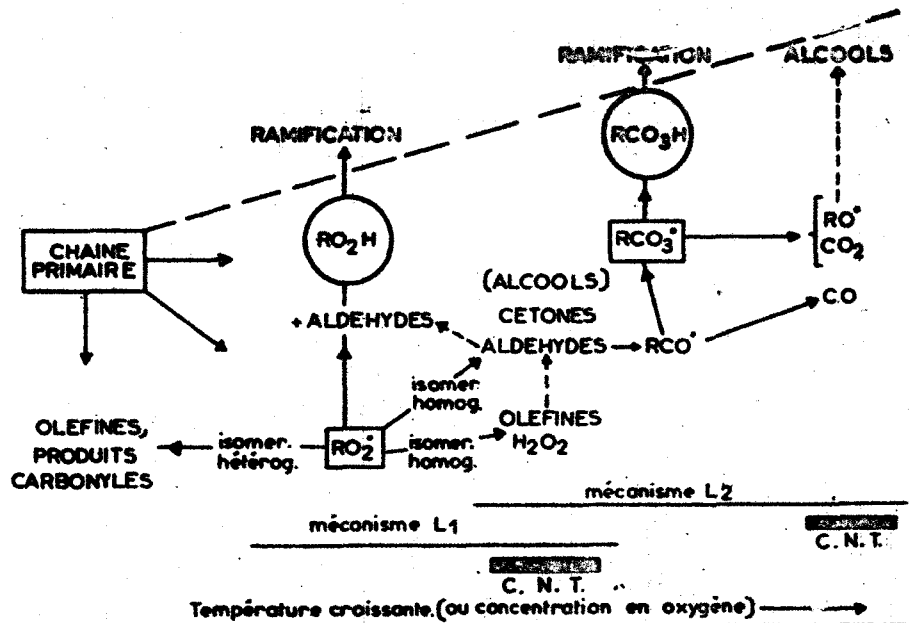


CONCLUSION :

L'essentiel de nos résultats expérimentaux, tant sur le plan morphologique que sur le plan analytique, trouve une explication satisfaisante dans l'idée de compétition entre les réactions d'hydroperoxydation et d'isomérisation des radicaux peroxydés.

Ceci renforce les propositions émises précédemment par ANTONIK et LUCQUIN (26,27), au sujet des mécanismes généraux d'oxydation des hydrocarbures.

Notre interprétation peut se résumer par le schéma suivant, où sont localisées, en fonction de la température ou de la concentration en oxygène (nous avons vu que les deux étaient liées), les différentes étapes de la chaîne primaire; celles-ci peuvent, soit aboutir à la ramification (domaine de basse température), soit se limiter à l'isomérisation (zone du coefficient négatif).



Lorsque la température croît, la durée de vie du radical peroxydé diminue ; dans la zone du coefficient négatif de température, il ne subsiste plus qu'une réaction en chaîne linéaire, l'isomérisation empêchant la peroxydation. Ceci conduit à une accumulation importante de produits tels que : éthyléniques, aldéhydes, cétones, alcools et oxydes de carbone, que nous avons effectivement mis en évidence.

Pour les fortes concentrations en oxygène, le radical peroxyacyle RCO_3^\bullet est (avec son précurseur RCO^\bullet) le radical peroxydé majoritaire. Par contre, pour les fortes concentrations en butane, les radicaux peroxyalcoyle RO_2^\bullet sont prépondérants. Ceci se trouve, d'ailleurs, confirmé par les quantités de produits obtenus en fonction de la concentration.

- Avec un mélange réactionnel pauvre en butane, le mécanisme L_2 étant favorisé, le coefficient négatif démarre à température plus élevée ; ceci est dû au fait que les radicaux RCO_3^\bullet , qui prédominent, sont très abstrauteurs d'hydrogène et permettent la ramification à température assez élevée. Par ailleurs, certains produits comme les dérivés carbonylés, qui seraient des produits finals si l'oxygène était en quantité insuffisante, deviennent probablement réactifs. Ceci explique aussi la grande importance du coefficient négatif, car les produits d'isomérisation de RCO_3^\bullet (et de son précurseur RCO^\bullet) semblent inertes vis à vis du mécanisme de haute température (tant que la température n'est pas trop élevée).

- Avec un mélange riche en butane, le mécanisme de basse température (L_1) s'arrête très tôt en température, car RO_2^\bullet est moins abstrauteur d'hydrogène que RCO_3^\bullet . Les produits d'isomérisation de RO_2^\bullet deviennent actifs à haute température, et le mécanisme correspondant se trouvant ainsi renforcé, l'importance du coefficient négatif devient relativement faible. Ce raisonnement est surtout valable pour les températures les plus basses du mécanisme de haute température.

- Lorsque les concentrations en oxygène et en butane sont voisines, l'étendue du coefficient négatif est maximale, car aucun des deux mécanismes de basse et de haute température n'est très important. Il s'ensuit qu'ils ne s'étalent pas loin en température, ce qui minimise le recouvrement.

2ème PARTIE

INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE
SUR LES LOBES DES LIMITES D'EXPLOSION
DE SECOND STADE

--oo O oo--

A la suite d'essais préliminaires, il nous est apparu qu'il fallait ajouter des quantités de peroxyde d'azote de l'ordre de 4 à 5% pour avoir les effets les plus intéressants. Aussi, nous avons étudié en particulier le mélange constitué de : 50% de butane, 45% d'oxygène et 5% de NO_2 .

I - RESULTATS MORPHOLOGIQUES :

Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 16. En vue de faire ressortir les modifications essentielles dues à la présence du peroxyde d'azote, nous y avons adjoint celui correspondant au mélange pur : butane 50%-oxygène 50%. L'examen comparatif de ces deux diagrammes permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- La limite d'inflammation normale (FN) se trouve abaissée d'environ 50 torrs, mais reste toutefois sensiblement parallèle à la limite tracée sans NO_2 .

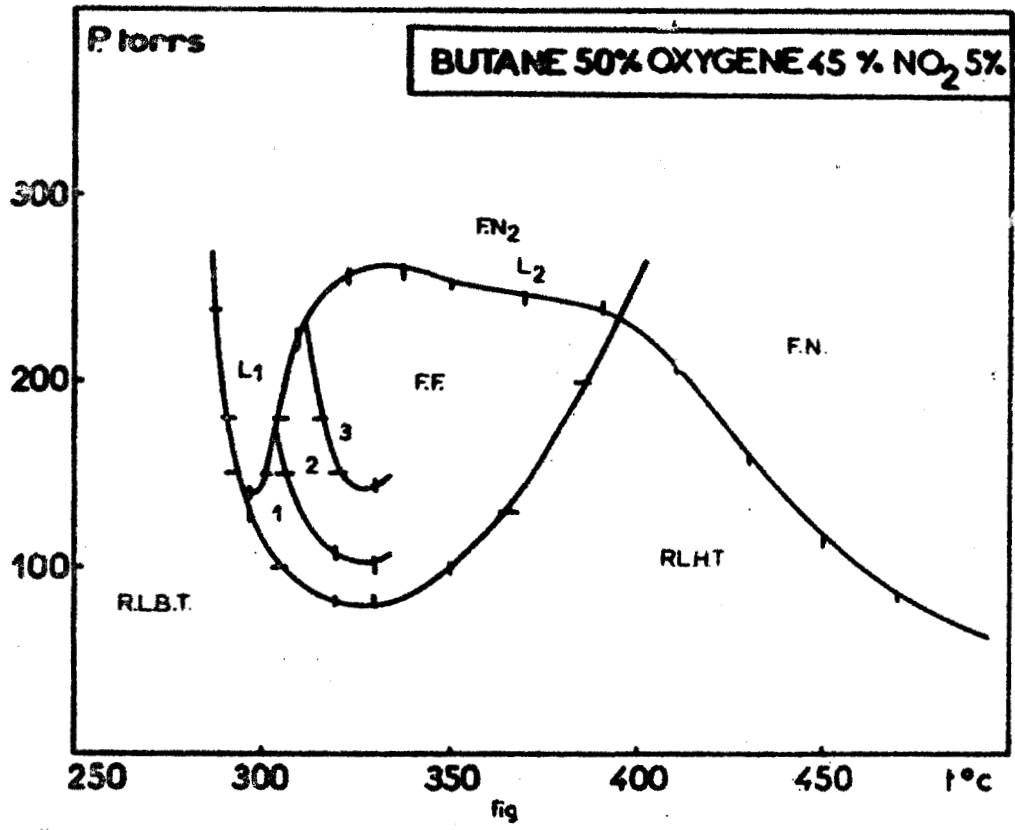
- La limite d'explosion en deux stades (FN_2) est fortement perturbée ; l'influence du peroxyde d'azote se manifeste par un creusement très important du lobe L_1 (environ 165 torrs). Le lobe L_2 est lui-aussi abaissé, mais de façon moins accentuée (60 torrs). Ces résultats sont en accord avec les travaux de KANE et TOWNEND (48,49), ainsi que ceux des auteurs ayant étudié l'influence du peroxyde d'azote sur la combustion des produits oxygénés (50 à 53).

- Par contre, la limite de flammes froides (FF) est légèrement relevée en pression : 20 torrs à 300°C et un peu plus (70 torrs) dans la zone du coefficient négatif de température. Ainsi le domaine de flammes froides se trouve réduit, à la fois par l'abaissement de la limite d'explosion en deux stades, et par le relèvement de la limite d'explosions froides. Les flammes froides sont donc inhibées. D'ailleurs il n'en subsiste plus que 3 au lieu de 4. Ce fait concorde avec les travaux des auteurs cités précédemment (48 à 53).

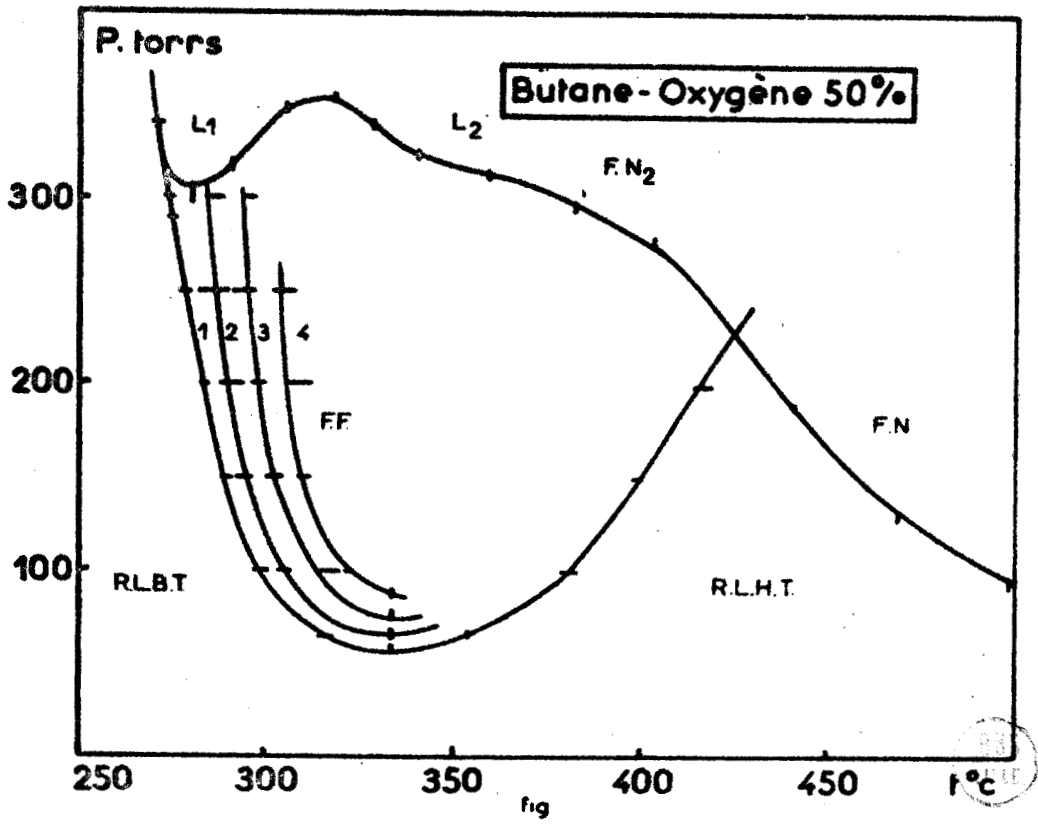
En résumé, le peroxyde d'azote a un léger effet inhibiteur sur la limite de flammes froides, et un effet promoteur assez fort sur la limite d'explosion en deux stades.

fig. 16

Diagrammes isochores.



avec 5% de NO₂



sans NO₂

YENIKOLOPYAN et KONOREVA (54), au terme d'une étude de l'influence du peroxyde d'azote sur l'oxydation du méthane, ont émis l'hypothèse que le rôle essentiel de NO_2 était de former du nitrométhane CH_3NO_2 . En vue de vérifier cette assertion, nous avons étudié le mélange réactionnel butane-oxygène-nitrométhane. Le nitrométhane a été choisi pour deux raisons bien précises : d'une part, c'est le nitro-alcane qui, selon les dosages, est majoritaire ; d'autre part, c'est celui qui a la tension de vapeur la plus élevée (40 torrs à 25°C), ce qui facilite la réalisation des mélanges. La quantité de CH_3NO_2 introduite est de 5%, valeur qui correspond, grossomodo, à la quantité maximale de nitroalcane détectés à basse température, dans la zone de réaction lente.

Le diagramme ainsi obtenu, est représenté sur la figure 17 ; en le comparant avec celui sans additif, on constate que les résultats sont différents de ceux observés avec 5% de NO_2 . Dans un souci de clarté, nous avons groupé sur une même figure (fig. 18) les trois limites d'explosion normale, tracées dans les trois cas suivants : sans additif (courbe a), avec 5% de NO_2 (courbe b), avec 5% de CH_3NO_2 (courbe c).

- Au delà de 400°C , la limite de FN n'est pratiquement pas modifiée par l'addition de nitrométhane (fig. 17) ;

- Par contre, cet additif creuse sensiblement le lobe L_2 (environ 20 torrs) et de façon plus accentuée le lobe L_1 (environ 50 torrs). Il est à noter que le creusement du lobe L_1 est nettement moins prononcé qu'avec le peroxyde d'azote.

- Le nombre de flammes froides est ramené à 3, comme dans l'oxydation du butane en présence de NO_2 . La position de la première limite n'est pas changée à basse température, mais dans la zone du coefficient négatif de température, elle subit un faible relèvement, entraînant un léger rétrécissement du domaine allant de pair avec le creusement du lobe L_1 .

Nous avons également tracé le diagramme correspondant au mélange butane-oxygène auquel nous avons ajouté à la fois du peroxyde d'azote et du nitrométhane dans les proportions suivantes : butane 50%, oxygène 45%, NO_2 2%, CH_3NO_2 3%.

fig. I7

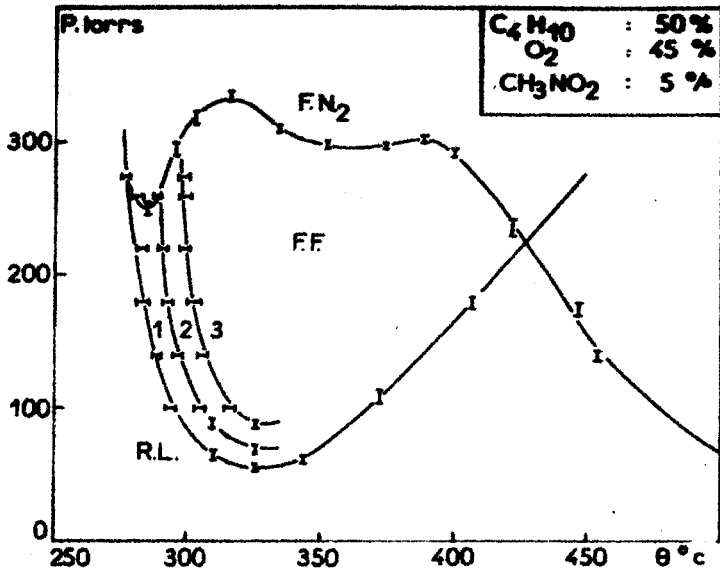
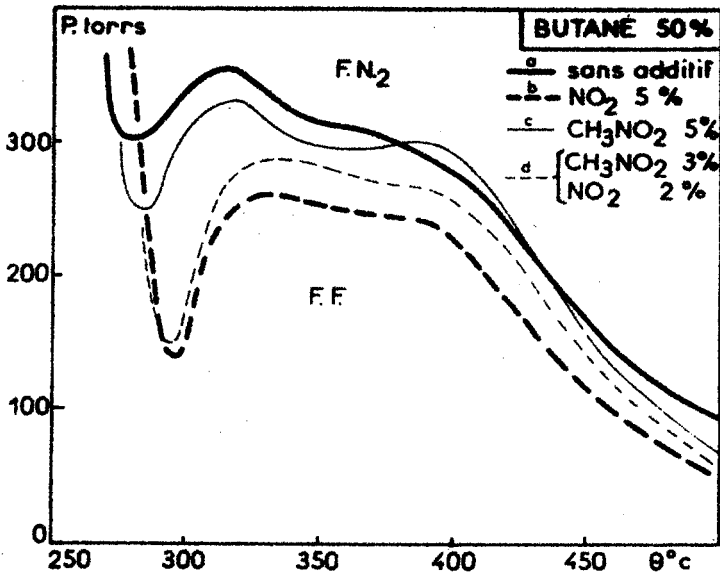


Diagramme isochore avec 5% de CH_3NO_2

ig. I8



Influence des additifs sur la limite d'explosion en deux stades.

ig. I9

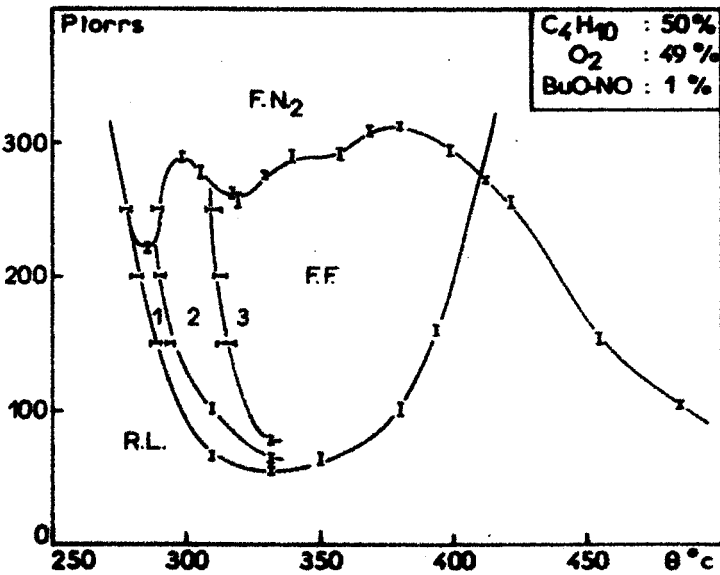


Diagramme isochore avec 1% de nitrite de butyle.



En comparant la position de la limite de flamme normale de second stade avec celles relatives à l'adjonction d'un seul additif (NO_2 ou CH_3NO_2), on s'aperçoit que la limite occupe une position intermédiaire entre les deux (fig. 18, courbe d), restant sensiblement parallèle à celle obtenue avec 5% de NO_2 , sauf à basse température où le lobe L_1 est presque aussi creusé.

Une constatation commune aux deux additifs s'impose : l'effet promoteur de NO_2 et de CH_3NO_2 sur les lobes est d'autant plus marqué que la température est basse ; cette promotion présente un certain nombre d'analogies morphologiques avec celle observée par LUCQUIN (55), dans l'oxydation du pentane en présence d'acétaldéhyde. Toutefois on trouve quand même une zone de température, de 380°C à 440°C , où le nitrométhane relève un peu la limite d'inflammation normale. Au delà, un nouvel effet promoteur prend naissance.

En comparant les diagrammes représentant l'influence de NO_2 et de CH_3NO_2 , il semble quand même assez hasardeux d'affirmer que l'effet de NO_2 se réduit exclusivement à celui du nitrométhane. Les nitrites, par exemple, seraient peut-être susceptibles de jouer un rôle critique. Dans cette optique, nous avons tracé (fig. 19) le diagramme relatif à l'oxydation du butane en présence de nitrite de butyle BuO-NO , les proportions étant les suivantes : C_4H_{10} : 50% , O_2 : 49% , BuO-NO : 1%.

La position de la limite de première flamme froide, et de celle de flamme normale (haute température) n'est pas modifiée par la présence du nitrite. Par contre, la limite d'explosion en deux stades est nettement abaissée ; sur celle-ci, outre le lobe L_1 très creusé, semble apparaître un lobe supplémentaire. L'influence du nitrite est d'autant plus importante, que celui-ci n'existe dans le milieu étudié qu'à l'état de traces (1%).

Afin d'avoir davantage de certitude dans l'explication de la promotion, il nous paraît maintenant nécessaire de suivre le comportement des nitroalcanes dans les flammes.

II - RESULTATS ANALYTIQUES :

Nous présentons les résultats de dosages relatifs à deux mélanges réactionnels différents : celui avec 5% de NO_2 et celui avec 5% de CH_3NO_2 . Ces analyses ont été effectuées, d'abord dans une flamme normale de second stade (basse température), puis dans une flamme normale (haute température).

Des dosages analogues ont été entrepris ensuite dans des flammes froides.

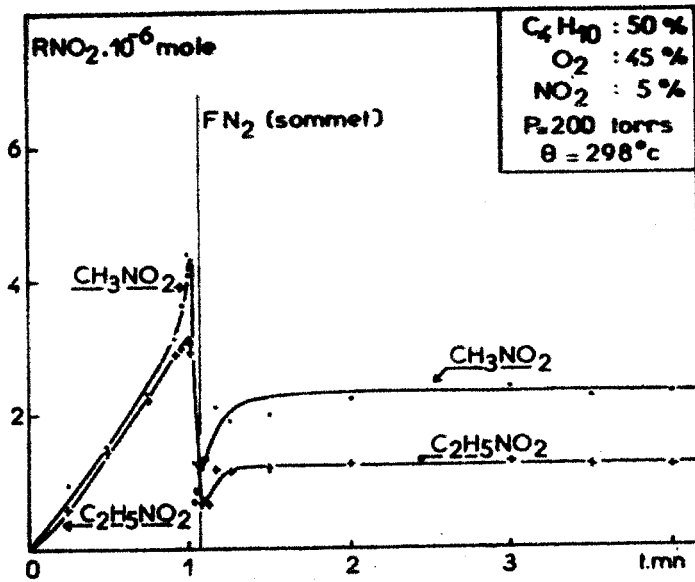
1) Dosages dans une flamme normale de second stade (FN_2) :

En utilisant le mélange réactionnel : butane 50%, oxygène 45%, peroxyde d'azote 5%, nous avons suivi, en fonction du temps, l'évolution des nitroalcanes majoritaires (CH_3NO_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) à proximité de la limite de flammes froides et au niveau du lobe L_1 (298°C, 200 torrs). Les résultats sont rassemblés sur la figure 20. Dès le début de la réaction, se manifeste une accumulation rapide de dérivés nitrés, qui devient maximale juste avant la flamme. A l'apparition de celle-ci, on assiste à une chute brutale de CH_3NO_2 et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$; les concentrations de ces produits sont minimales au sommet de la flamme. Ensuite, les dérivés nitrés présentent une remontée, puis se stabilisent. La quantité de nitrométhane formé est constamment supérieure à celle du nitroéthane.

Il est possible de mettre ces résultats en parallèle avec ceux d'ASHMORE et PRESTON (56), qui ont également observé une chute de nitrométhane dans les flammes normales du méthane, mais à des températures beaucoup plus élevées que lors de nos expériences (environ 500°C).

Nous avons entrepris les mêmes dosages en introduisant 5% de CH_3NO_2 à la place de 5% de NO_2 . Comme dans l'étude précédente, nous nous sommes placés au niveau du lobe L_1 (270 torrs et 285°C). Le résultat est, semble-t-il, très voisin ; en effet la concentration de CH_3NO_2 reste pratiquement constante jusqu'à l'apparition de la flamme (fig. 21-a). Dès que celle-ci se manifeste, on observe une chute nette ; au sommet de la flamme correspond alors le minimum de la concentration ; ensuite, après une remontée sensible, s'établit une concentration stationnaire.

fig. 20



Evolution des dérivés nitrés dans le cas d'une concentration initiale de 5% de NO_2 .

fig. 2I-a

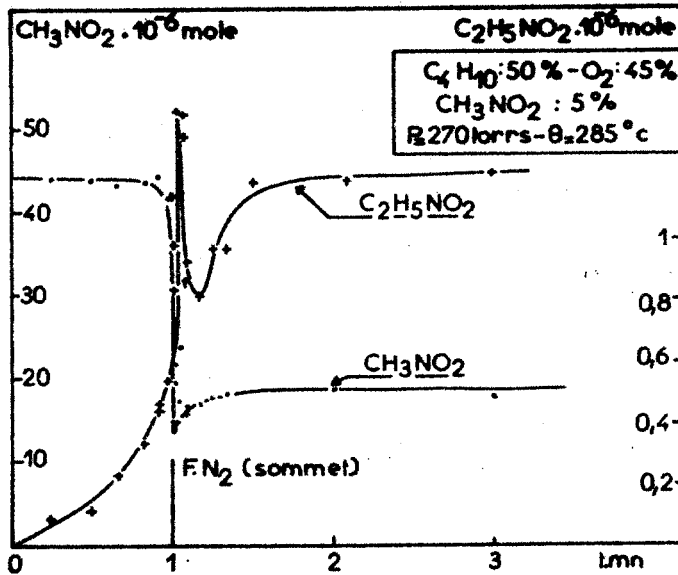
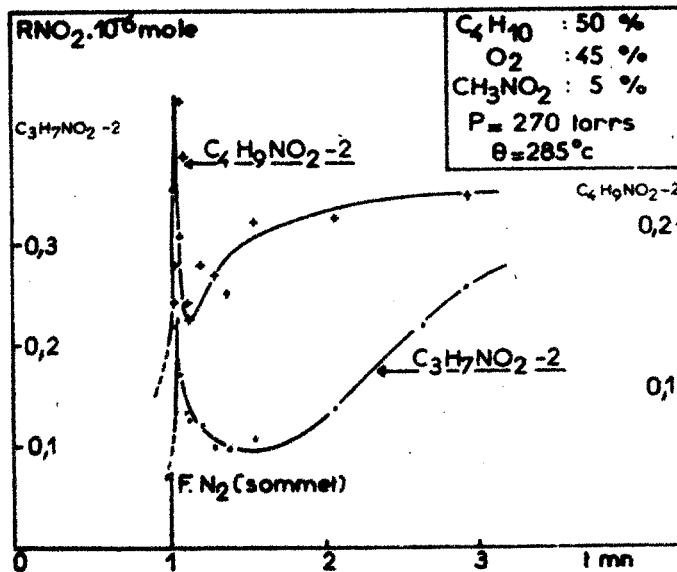


fig. 2I-b



Evolution des dérivés nitrés dans le cas d'une concentration initiale de 5% de CH_3NO_2 .

SUIS
VILLE

Des expériences analogues ont été réalisées par YENIKOLOPYAN et KONOREVA (54) dans le cas du méthane à 475°C. Ces auteurs signalent, eux-aussi, une chute de nitrométhane dans la flamme normale.

Mais nous ne nous sommes pas limités au comportement du nitrométhane. Nous avons en effet cherché à mettre en évidence la formation d'éventuels nitroalcanes plus lourds. Ce travail s'est avéré positif ; les résultats obtenus sont schématisés sur les figures 21-a et 21-b, où est représentée, en fonction du temps, l'évolution des produits suivants : nitroéthane, nitro-2 propane et nitro-2 butane. Avant la flamme, ces composés ne se forment qu'en très faibles quantités, ce qui est logique, puisque le nitrométhane ne se consomme pratiquement pas. Au moment de l'inflammation, leur concentration continue de croître ; cette accumulation de nitroalcanes lourds se prolonge encore pendant 1 à 2 secondes après la flamme, puis chute soudainement. Ce décalage, court mais néanmoins net, a été observé pour tous les dérivés nitrés plus lourds que le nitrométhane.

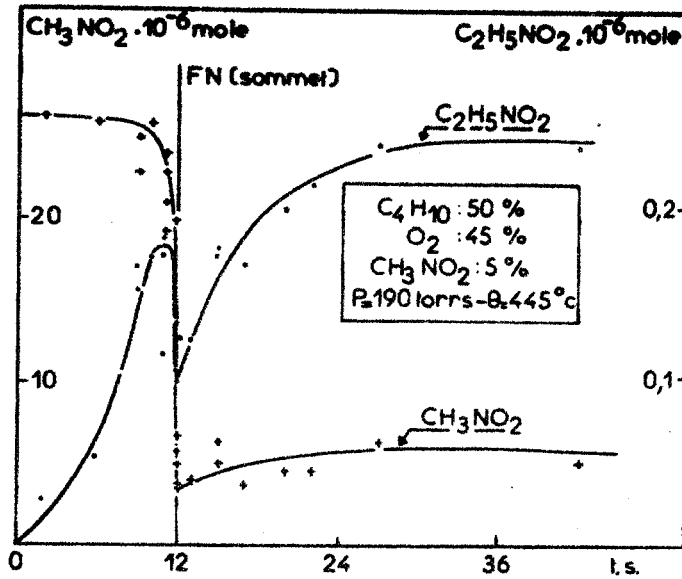
2) Dosages dans une flamme normale (FN) :

Les dosages dans les flammes normales ont été réalisés à 445°C et 190 torrs, avec un mélange réactionnel composé de : 50% de C_4H_{10} , 45% de O_2 et 5% de CH_3NO_2 .

Ceux-ci ont permis de mettre en évidence une certaine analogie avec les analyses faites dans les flammes normales de second stade, avec toutefois quelques petites modifications. C'est ainsi qu'outre le nitrométhane introduit initialement, on ne retrouve que le nitroéthane comme seul nitroalcanes dosable, les nitro-propanes et nitro-butanés n'apparaissant qu'à l'état de traces.

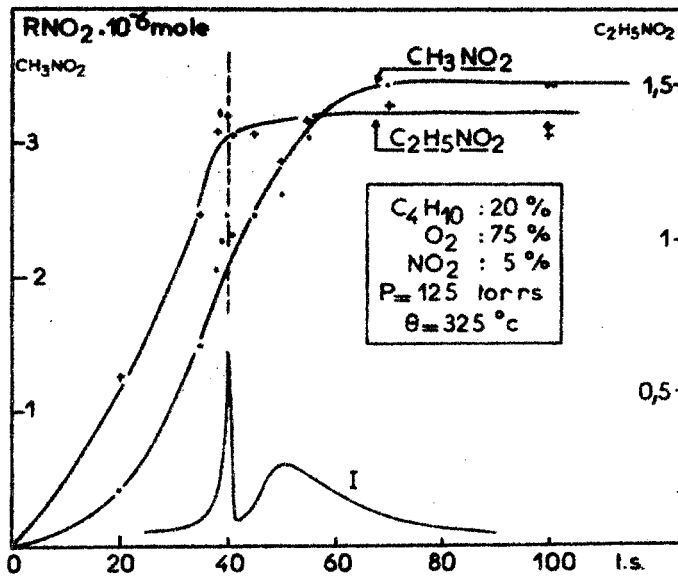
Les courbes d'accumulation de CH_3NO_2 et de $C_2H_5NO_2$ sont rassemblées sur la figure 22. Jusqu'à la flamme, leur évolution est identique à celle observée dans les explosions en deux stades, à savoir que la quantité de CH_3NO_2 varie peu. Dès l'apparition de la flamme, le nitrométhane subit une chute suivie d'une légère remontée.

fig. 22



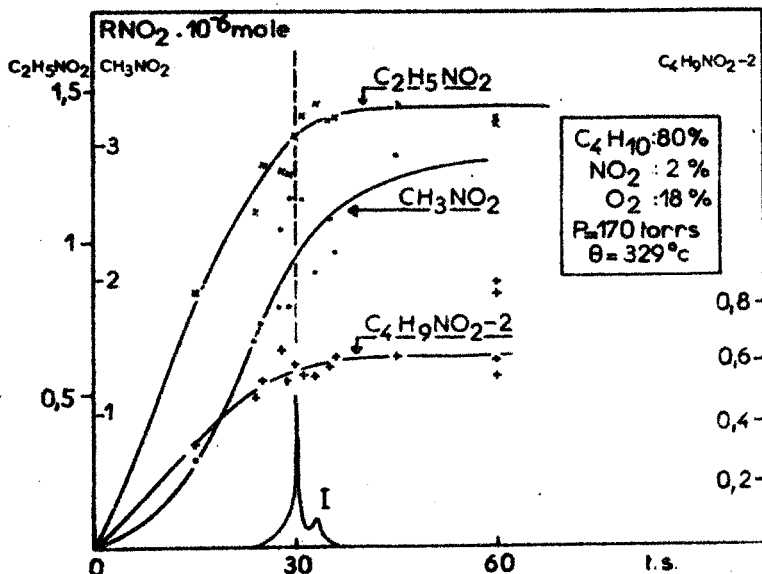
Evolution des nitroalcanes dans une flamme normale (FN) avec une concentration initiale de 5% de CH_3NO_2 .

fig. 23



Evolution des nitroalcanes dans une flamme froide, avec 20% de butane.

fig. 24



Evolution des nitroalcanes dans une flamme froide, avec 80% de butane.



Quant au nitroéthane, après s'être accumulé dès le début de la réaction, il chute avec un léger décalage par rapport au nitrométhane. Il convient de préciser que ce décalage est beaucoup plus difficile à mettre en évidence qu'à basse température, car le phénomène est plus rapide : la période d'induction de la flamme est de 12 secondes, alors qu'elle était de plus d'une minute pour l'explosion de second stade.

Après la flamme, on retrouve la remontée de $C_2H_5NO_2$, lequel tend ensuite vers une concentration stationnaire.

3) Dosages dans les flammes froides (FF) :

Nous rendons compte ici, de résultats de dosages concernant deux mélanges réactionnels de composition assez différente. Le premier, riche en hydrocarbure, comprend : 80% de butane, 18% d'oxygène et 2% de peroxyde d'azote. Le second au contraire, riche en oxygène, est composé de : 20% de butane 75% d'oxygène et 5% de NO_2 . Nous avons choisi ces deux concentrations (20 et 80% en butane), car elles semblent correspondre chacune à un mécanisme bien particulier (26,27).

Les conditions paramétriques de notre étude sont respectivement : 170 torrs, 329°C pour le mélange 80% et 125 torrs 325°C à 20%. Notons que dans les deux cas, la flamme froide est suivie d'une réaction lente, et que le peroxyde d'azote a un effet inhibiteur sur la limite de flammes froides ; cette dernière se trouve relevée d'environ 40 torrs.

Les courbes d'accumulation des dérivés nitrés sont présentées sur les figures 23- et 24 . On pouvait se poser la question d'une éventuelle chute de ces composés dans la flamme froide. L'examen des courbes fait tout de suite ressortir que les dérivés nitrés RNO_2 ne se consomment pas dans la flamme, mais qu'au contraire ils s'accumulent au cours de celle-ci , puis se comportent en produits finals. Cette conclusion expérimentale s'avère vraie aussi bien à 20% qu'à 80%. Notons qu'à 20%, la flamme froide est très faible (on ne décèle aucune accélération de consommation et de formation de produits lors de son apparition). Les conditions paramétriques ne sont peut-être pas idéales. Mais il était difficile de procéder autrement, car il fallait se placer dans une zone où le mécanisme L_2 est important.

III - DISCUSSION :

L'effet du peroxyde d'azote sur les mécanismes d'inflammation ne semble donc pas dû exclusivement à la formation de CH_3NO_2 . Notons tout de même que la différence de position entre les deux limites de flamme normale de second stade obtenues, d'une part avec NO_2 , et d'autre part avec CH_3NO_2 , ne constitue pas une preuve suffisante pour justifier une telle affirmation. En effet, le mélange synthétique que nous avons réalisé : $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{NO}_2$ ne correspond pas à celui qui existe réellement dans le réacteur, lorsqu'on introduit initialement du peroxyde d'azote ; car il se forme non seulement du nitrométhane, mais aussi tous les nitroalcanes jusqu'en C_4 , avec tous les isomères possibles. Or il se trouve que ceux-ci sont plus facilement pyrolysables que CH_3NO_2 , comme le soulignent les travaux de COTTRELL, GRAHAM et REID (57,58), ainsi que ceux de FREJACQUES (59). De ce fait, si on admet que la pyrolyse joue un rôle dans la promotion, l'effet observé se trouve alors minimisé.

Par ailleurs, lorsque nous comparons les résultats avec apport initial de NO_2 d'une part, et de CH_3NO_2 d'autre part, l'état du milieu réactionnel n'est certainement pas le même à l'apparition de la flamme normale. En effet le nitrométhane se comporte avant celle-ci comme un corps inerte, ce qui n'est pas le cas du peroxyde d'azote, lequel est déjà très réactif dès son introduction dans le réacteur. La solution idéale serait peut-être d'injecter au cours de la réaction, dans le mélange butane-oxygène, un ensemble de dérivés nitrés, correspondant exactement à celui qui se forme dans l'oxydation en présence de NO_2 .

Lors de l'étude de la réaction lente (1), le rendement en dérivés nitrés, par rapport au peroxyde d'azote introduit initialement, a été calculé et trouvé égal à 70%. De ce fait, 30% des atomes d'azote initiaux se retrouvent sous une autre forme que celle des dérivés nitrés. On peut donc postuler l'existence d'autres produits azotés, tels que les nitrites ou les nitrates qui sont bien connus pour leur grande facilité de décomposition explosive, ce qui pourrait entraîner une promotion.

On peut également émettre l'hypothèse d'une réaction donnant des atomes d'oxygène du type :



L'oxyde nitrique NO aurait comme origine la décomposition des nitrites et la dissociation de NO_2 lui-même à température supérieure à 140°C .

Il semble que, malgré tout, l'on puisse en première approximation attribuer la promotion à l'influence des nitroalcanes. Aussi, c'est surtout à l'examen de cette influence, que nous allons nous attacher dans la suite de notre étude. A ce stade de la discussion, la question suivante se pose : la chute de dérivés nitrés dans les flammes normales est-elle la cause de l'effet promoteur, ou au contraire, la conséquence de l'apparition de ces flammes ? L'examen du diagramme : butane 50%, oxygène 45%, nitrométhane 5% nous permet de rejeter la seconde hypothèse, étant donné le rôle promoteur des nitroalcanes sur les explosions normales de second stade. De ce fait, la première solution semble la plus plausible.

1) Comportement des nitroalcanes :

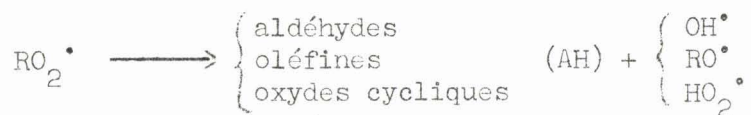
Nous pensons que plusieurs phénomènes peuvent contribuer au rôle promoteur des nitroalcanes. Ce sont :

- le rôle de donneur d'hydrogène
- la pyrolyse pure
- la pyrolyse induite
- l'oxydation

Nous allons étudier successivement ces différents phénomènes.

a) Caractère donneur d'hydrogène des nitroalcanes :

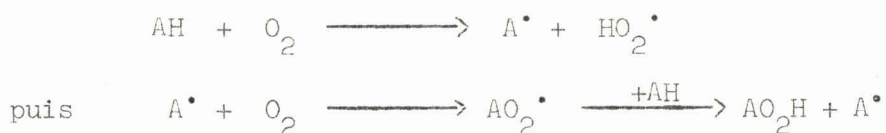
Dans l'exposé des résultats morphologiques, nous avons mentionné une certaine analogie existant entre le nitrométhane et l'acétaldéhyde, en tant qu'additif dans l'oxydation des hydrocarbures. Il est possible que cette analogie soit la conséquence d'une similitude de comportement chimique. Or en 1968, ANTONIK et LUCQUIN (26,27) ont proposé une explication des mécanismes d'oxydation des composés hydrocarbonés. Selon leur théorie, chaque lobe serait caractérisé par un mécanisme particulier. Le lobe L_1 serait dû à une hydroperoxydation primaire catalysée par des donneurs d'hydrogène. L'origine de ces donneurs semble être l'isomérisation des radicaux peroxy RO_2^\bullet :



Ces donneurs (AH) propagent la chaîne, en formant l'hydroperoxyde :



Le lobe L_2 serait plutôt une hydroperoxydation secondaire, liée à une oxydation directe des donneurs d'hydrogène :



Examinons d'abord la mobilité des hydrogènes des nitroalcanes. Les deux liaisons liant l'atome d'azote aux deux atomes d'oxygène sont électroniquement identiques. Ceci est symbolisé par la formule suivante : $CH_3-CH_2-CH_2-N \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array}$. Ainsi, la délocalisation des électrons dans tout le groupement NO_2 , rend assez mobiles les hydrogènes portés par le carbone voisin de l'azote. Il est d'ailleurs possible de faire le rapprochement avec la mobilité des hydrogènes situés en α d'une liaison $C=O$. Cette propriété, qu'est la mobilité des hydrogènes en α d'une liaison $N=O$, est bien connue et a de multiples applications en chimie organique.

Nos résultats expérimentaux montrent cependant que dans la zone de réaction lente de basse température, les dérivés nitrés se comportent comme des produits finals aussi bien à 30% qu'à 80% en butane. Dans ce cas, le rôle de donneur d'hydrogène semble négligeable. Cette propriété ne doit être importante, que si la température du système est assez élevée.

Cette affirmation semble justifiée par les dosages que nous avons entrepris dans les flammes froides, aussi bien pour les fortes que pour les faibles concentrations en hydrocarbure. A l'origine, nous pensions pouvoir mettre en évidence une chute de nitroalcanes lors de l'apparition des flammes froides. Dans les deux cas, le peroxyde d'azote a un effet inhibiteur

sur la limite de flammes froides, et aucune chute n'est décelée, les nitroalcanes semblant se comporter en produits finals.

Aussi, nous pensons que le caractère de donneur d'hydrogène des nitroalcanes n'est important, que lorsque l'élévation de température due à la flamme froide atteint une valeur critique. Ceci expliquerait pourquoi les nitroalcanes présentent une chute brutale au cours du temps, dans la zone des explosions normales de second stade, et pas dans la zone où les flammes froides sont seules. Pour confirmer cette idée, il serait intéressant de procéder à une série de dosages couplés avec la mesure de l'effet thermique, sur un isotherme au niveau du lobe L_1 , précisément là où la limite d'explosion sépare le domaine de la première flamme froide seule, de la zone d'inflammation en deux stades, et où il existe de plus une apparente continuité morphologique entre les deux catégories de phénomènes.

b) Pyrolyse des nitroalcanes :

Nous venons de voir que l'effet donneur d'hydrogène convenait assez mal à expliquer la promotion par les nitroalcanes. Par contre il est probable que la pyrolyse joue un rôle important. Afin de connaître les caractéristiques de cette réaction, nous avons compulsé la littérature. Voici quelques données cinétiques relatives au nitrométhane :

La réaction est d'ordre 1 ; l'énergie d'activation a été mesurée par de nombreux auteurs : c'est ainsi que COTTRELL (57) propose 53,6 Kcal/mole ; HILLENBRAND et KILPATRICK (60) : 50 Kcal/mole ; TAYLOR et VESSELOVSKI (61) : 61 Kcal/mole ; FREJACQUES (59) : 42,5 Kcal/mole. Le facteur préexponentiel a également été mesuré: il est de $10^{14,6} \text{ sec}^{-1}$ selon COTTRELL (57) et de $2,7 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ selon HILLENBRAND (60). Dans le calcul qui va suivre, nous choisirons la valeur : 10^{14} sec^{-1} .

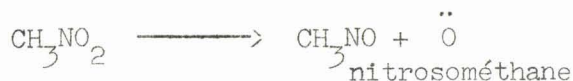
La constante de vitesse peut alors s'écrire :

$$k = 10^{14} \cdot \exp \left(- \frac{50.000}{RT} \right)$$

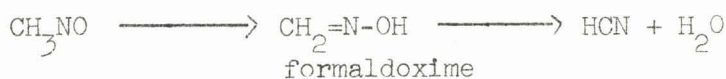
Appliquons cette valeur de la constante de vitesse au calcul du temps de demi-réaction, pour une température initiale de 300°C. Si une flamme froide se produit et conduit à une élévation de température critique, elle peut provoquer la pyrolyse des nitroalcanes. Supposons une élévation de température égale à 200°C ; on trouve alors à 500°C un temps de demi-réaction égal à 0,4 seconde. Comme les explosions observées durent environ une seconde, il est donc cinétiquement possible, que la pyrolyse soit en relation avec les chutes de nitroalcanes dans les flammes.

Examinons maintenant le mécanisme de la pyrolyse. Ce problème a fait l'objet de nombreuses études. Les hypothèses qui en découlent sont assez diverses ; nous allons successivement les passer en revue.

- Les travaux les plus anciens sont ceux de TAYLOR et VESSELOVSKI (61) en 1935, sur la pyrolyse du nitrométhane. L'étape initiale alors proposée est la rupture de la liaison N-O :

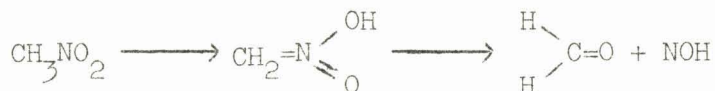


Puis le nitrosométhane se réarrangerait en formaldoxime, pour conduire finalement à la formation d'HCN et d'H₂O :



Ce mode de décomposition a également été proposé par HINSHELWOOD (62), puis par COE et DOUMANI (63). Il convient cependant de préciser que l'acide cyanhydrique ne se rencontre en quantités importantes qu'à haute pression (64,65). Ceci est une des raisons pour lesquelles cette proposition n'a en définitive pas été suivie.

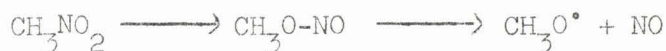
- Un autre groupe de mécanismes est celui où l'étape initiale se résume à un réarrangement intramoléculaire :



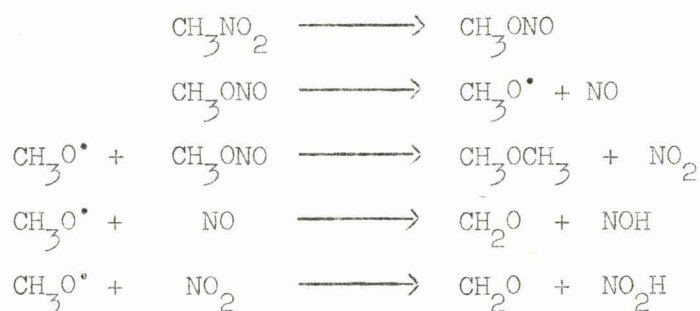
Ce réarrangement envisagé par HILLENBRAND et KILPATRICK (60) est très voisin de celui, autrefois proposé par HIRSCHLAFF et NORRISH (66) en 1936 lors de la photolyse du nitrométhane. Ces auteurs voulaient

rendre compte ainsi de la formation de formol. Parmi les autres partisans de cette hypothèse, citons DALBY (67) qui a mis en évidence le spectre de NOH et CHRISTIE, GILBERT et VOISEY (68).

- On trouve dans la littérature un troisième type de mécanisme, basé sur un réarrangement intramoléculaire particulier, à savoir une isomérisation en nitrite :

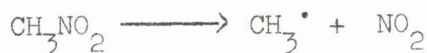


C'est l'hypothèse de BROWN et PIMENTEL (69) qui date de 1958, et qui a été ensuite étudiée (70), puis reprise (71) par BORISOV ZASLONKO et KOGARKO. Ces auteurs russes, à la suite d'une étude par ondes de choc (1100°-1200°C), ont complété ainsi le mécanisme :



Ce mécanisme peut sembler incompatible avec les résultats de GRAY (72,73), selon lesquels la pyrolyse des dérivés nitrés se ferait sans émission lumineuse. Etant donnée l'existence d'une émission lumineuse dans la pyrolyse des nitrites, il semblerait logique d'éliminer la filiation nitroalcanes \longrightarrow nitrite. Cependant, il ne faut pas oublier que ces deux résultats proviennent de domaines paramétriques différents. D'ailleurs, tout récemment HIRAOKA et HARDWICK (74) ont, semble-t-il, mis en évidence une émission qui serait due à la molécule excitée de NO₂ lors de la pyrolyse.

- Un quatrième groupe d'auteurs propose divers mécanismes ayant tous en commun l'étape initiale : il s'agit de la coupure C-N, proposée par COTTRELL, GRAHAM et REID (57) en 1951. Ces auteurs pensent que l'hypothèse de TAYLOR-VESELOVSKI (61) est énergétiquement impossible, et proposent le mécanisme suivant où l'étape initiale :



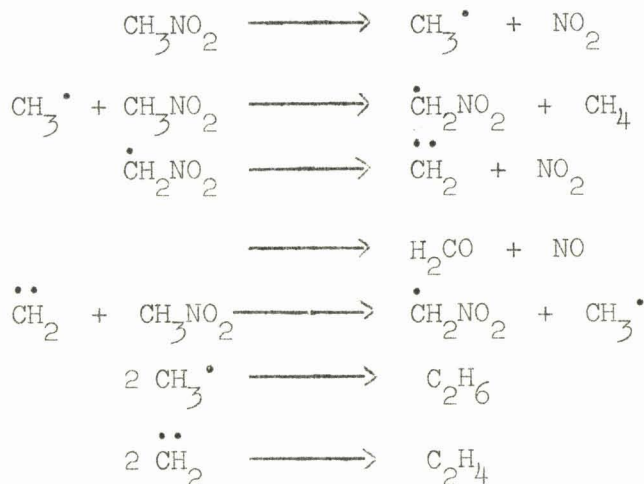
est suivie par les réactions suivantes :



L'énergie de dissociation de la liaison C-N a été trouvée égale à :

$$D(\text{C-N}) = 53 \text{ Kcal/mole}$$

En 1953, FREJACQUES (59) reprend l'idée de COTTRELL et montre que la décomposition est homogène sur pyrex, hétérogène sur verre ordinaire (65 fois plus rapide) ainsi que sur dépôt de Plomb (650 fois plus rapide). Son mécanisme possède de nombreux points communs avec celui de COTTRELL :



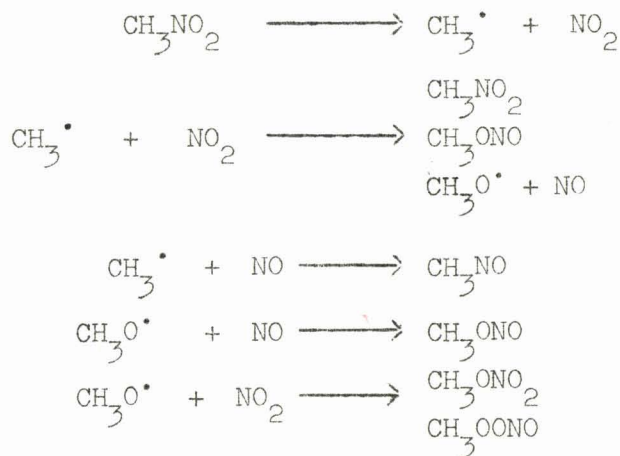
D'autres auteurs sont également défenseurs de la coupure initiale C-N. Citons pour mémoire : NICHOLSON (75), MAC GARVEY et MAC GRATH (76), BIELSKI et THOMAS (77) qui ont mis en évidence NO_2 et les radicaux CH_3^\bullet par R.P.E., et CHACHATY (78) qui en 1965 a trouvé NO_2 , CH_3^\bullet et $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2$ par R.P.E. en irradiation γ à 77°K. Ce fait expérimental est un argument important en faveur de la réaction :



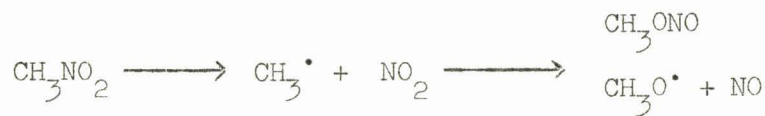
et tend à renforcer le mécanisme de COTTRELL (57,58).

Pour leur part, GRAY, YOFFE et ROSELAAR (72) ont admis la même étape initiale, et ont démontré l'existence de radicaux libres au moyen des miroirs de Paneth.

Enfin REBERT et SLAGG (79), tout en admettant la rupture C-N, proposent un mécanisme montrant des divergences importantes vis-à-vis des précédents :



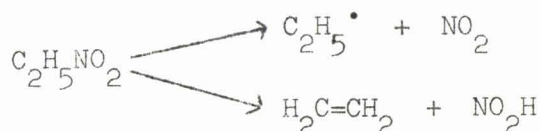
Ce mécanisme est assez voisin de celui proposé en 1967 par NAPPIER et NORRISH (80) et par HIRAOKA et HARDWICK (74) en 1963 :



La pyrolyse des dérivés nitrés plus lourds a également été étudiée. On retrouve deux des principales hypothèses émises ci-dessus, à savoir : la coupure C-N (59,72,73) et l'isomérisation en nitrite (81). En outre, un nouveau processus primaire est proposé. Ce serait une élimination intramoléculaire de l'acide nitreux NO_2H pour donner l'oléfine correspondante :

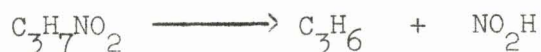


Parmi les défenseurs de cette dernière hypothèse, citons COTTRELL (58) qui a étudié la pyrolyse du nitroéthane et du nitro 1 propane. Quant à REBERT et SLAGG (79), ils indiquent pour le nitrométhane une compétition entre deux processus primaires : la rupture C-N d'une part, et l'élimination intramoléculaire d'autre part :

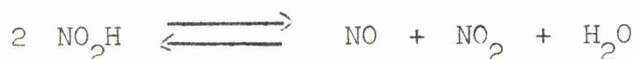


Ces auteurs précisent cependant que la rupture C-N est prépondérante.

BENSON (82) pour sa part, à la suite d'une étude des nitro-1 et 2 propane, indique que le processus primaire est l'élimination intramoléculaire de NO_2H :



suivie de la décomposition de l'acide nitreux :



Dans tous les travaux que nous venons d'examiner, la pyrolyse a été réalisée à des températures voisines de 400°C, et ne présente aucun caractère d'auto-accélération. Elle se manifeste comme une réaction en chaîne linéaire.

Les auteurs opérant en pyrolyse pure n'ont en général pas introduit l'existence du nitrite dans les étapes initiales, contrairement à ceux ayant travaillé en photolyse par flash ou par ondes de choc. Nous avons vu dans l'étude morphologique, que l'addition de nitrite de butyle au mélange butane-oxygène abaissait la limite d'inflammation en deux stades, en particulier le lobe L_1 . On sait maintenant que dans certaines conditions paramétriques bien précises, la décomposition des nitroalcanes peut avoir un caractère explosif (83). D'ailleurs, cette propriété est couramment utilisée dans la chimie des explosifs.

On peut alors penser qu'un mécanisme tel que celui de REBERT et SLAGG (79) ou de NAPIER et NORRISH (80), qui tient compte de la présence du nitrite ainsi que de la coupure C-N, doit être assez proche de la réalité. En effet, il est bien connu que la décomposition des nitrites est un phénomène auto-accéléré (73), ce qui pourrait expliquer le rôle promoteur sur les flammes normales de second stade. De plus nos résultats expérimentaux sont une preuve assez sérieuse de la coupure C-N; en effet, lors de l'addition initiale de NO₂ à 298°C, au moment où la flamme normale s'éteint, il s'ensuit une augmentation des concentrations de nitrométhane et de nitroéthane. C'est une conséquence de réactions telles que :



Ceci implique la présence dans le milieu réactionnel du peroxyde d'azote, lui-même probablement issu de la coupure C-N des nitroalcanes :



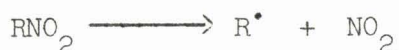
Les dosages effectués à 285°C en présence d'une concentration initiale de 5% de CH₃NO₂, tendent aussi à justifier cet argument. En effet, dans les produits de réaction apparaissent des nitroalcanes plus lourds, c'est-à-dire le nitroéthane, les nitro-1 et 2 propane et les nitro-1 et 2 butane. Ceci semble impliquer lors de l'explosion, l'existence de la réaction :



qui entraîne la formation des autres nitroalcanes plus lourds :

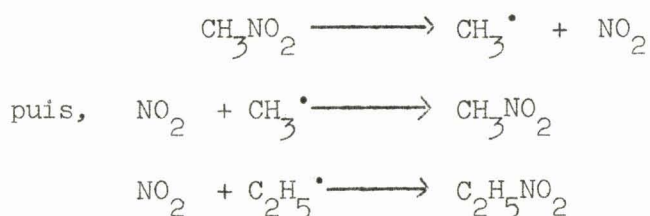


Ceux-ci, à leur tour, vont chuter dans la flamme avec un certain décalage par rapport au nitrométhane, car leur vitesse de dégradation devient alors seulement supérieure à leur vitesse de formation :

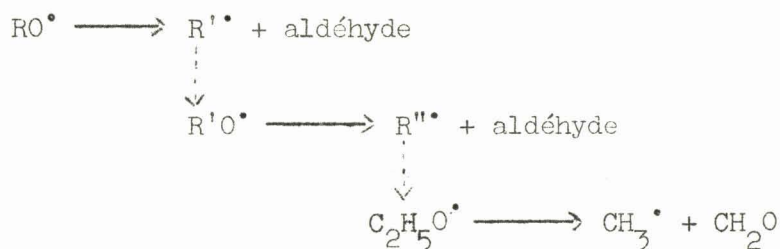


Puis, lorsque la flamme s'est éteinte, on enregistre une remontée des dérivés nitrés, conséquence d'une recombinaison de NO_2 et des radicaux alcoyle.

A 440°C , avec une addition initiale de CH_3NO_2 , on constate également après la flamme une remontée de CH_3NO_2 et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. On doit donc avoir d'abord une rupture C-N, suivie de la réaction inverse de recombinaison :



Il est à noter que les dérivés nitrés en C_3 et en C_4 n'apparaissent qu'à l'état de traces ; cela est probablement dû au fait que les radicaux propyle et butyle ($\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ et $\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$) sont quasi-inexistants dans le mélange réactionnel, par suite de la grande facilité de dégradation, à la température considérée (445°C), des radicaux RO^\bullet correspondants. Ceux-ci se coupent aisément, pour conduire de préférence aux radicaux méthyle par le chemin suivant :



Nous voyons donc que nos résultats expérimentaux n'apportent aucune justification, ni au mécanisme de TAYLOR-VESSELOVSKI, ni à ceux du groupe comprenant HILLENBRAND et KILPATRICK. Par contre, ils ne permettent pas d'éliminer celui de BORISOV, qui tient quand même compte de la présence du peroxyde d'azote. En revanche, il convient de mentionner que nos résultats et les conclusions qui en découlent, sont en accord avec les travaux de MILLER, LEVIN, KONOREVA, NEIMAN et YENIKOLOPYAN (84) qui, lors d'une étude de l'oxydation du méthane en présence de CH_3NO_2 , ont montré à l'aide de la méthode des atomes marqués (C^{14}), que le nitrométhane était non seulement consommé, mais aussi régénéré.

c) Pyrolyse induite des nitroalcanes :

Les radicaux libres présents dans le milieu réactionnel, lors de l'oxydation du butane en présence de NO_2 , ne peuvent que favoriser les différents mécanismes que nous venons d'examiner; car ils sont susceptibles d'initier de nouvelles chaînes, d'autant plus que les concentrations en radicaux deviennent très importantes lors des explosions.

Le peroxyde d'azote lui-même, dont la structure radicalaire est bien connue, semble capable d'induire la pyrolyse des dérivés nitrés. L'examen de la littérature en ce sens aboutit à des constatations plutôt contradictoires. Ainsi, l'effet serait nul selon WILDE (85) et plutôt inhibiteur selon MAKOVKY et LENJI (64) et selon MUELLER (65). Par contre, BALLOD, SHTERN et MOLCHANOVA prétendent que la décomposition des nitroalcanes est induite par NO_2 et proposent la réaction :



Dans la même optique, GRAY, YOFFE et ROSELAAR (72) ont vérifié que la température de décomposition des nitroalcanes était abaissée par l'addition de peroxyde de di-tertio butyle. MAKOVKY et LENJI (64) pour leur part, ont montré qu'en ajoutant du peroxyde d'acétyle au nitrométhane, celui-ci se décomposait dès 250°C , température à laquelle CH_3NO_2 seul est stable. Enfin FREJACQUES (59), utilisant le plomb tétraéthyle, arrive aux mêmes conclusions. Il semble donc que la pyrolyse induite par les radicaux organiques ait bien lieu. On peut en conséquence envisager l'existence dans les explosions de réactions du type :



Cette interprétation revient en fait à considérer quand même RNO_2 comme un donneur d'hydrogène. FREJACQUES (59) émet d'ailleurs l'hypothèse selon laquelle le radical RNO_2^\bullet conduirait à la formation d'aldéhydes, ce qui tendrait à favoriser les lobes d'inflammation normale :



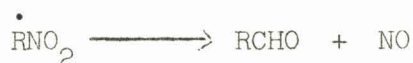
d) Oxydation des nitroalcanes :

Les nitroalcanes sont des composés relativement peu oxydables dans l'échelle de température considérée. Les études sur leur oxydation sont rares.

Selon GRAY (73), à 420°C un mélange de nitrométhane et d'oxygène ne peut donner lieu qu'à une réaction lente. L'étape initiale, par analogie avec l'oxydation, doit probablement être la réaction :



Puis les radicaux RNO_2^\bullet ainsi obtenus se décomposeraient, comme le suggère FREJACQUES (59), en aldéhydes et en oxyde nitrique :



La présence de ces aldéhydes exercerait alors un effet promoteur sur les lobes.

2) Influence de NO_2 sur l'initiation :

Avant de conclure sur l'origine de la promotion du peroxyde d'azote sur la limite de flamme normale de second stade, il nous paraît quand même nécessaire d'examiner l'influence éventuelle de NO_2 sur la réaction d'initiation.

Ce point particulier a déjà été soulevé dans le cadre d'une étude sur l'oxydation de basse température (1). L'examen de la littérature montre que les auteurs expliquent bien souvent l'effet promoteur de NO_2 en disant que celui-ci introduit une nouvelle réaction d'initiation. YOFFE (87) et SHTERN (88) indiquent qu'il s'agit d'une abstraction d'hydrogène :



L'énergie d'activation serait, selon SHTERN (88), de 29 Kcal/mole pour le méthane et de 24 Kcal/mole pour le propane. Il semble donc évident que cette nouvelle réaction d'initiation doit être favorisée, vis-à-vis de la réaction d'oxydation correspondante :



dont l'énergie d'activation est de 45 Kcal/mole environ. Les radicaux alcoyle s'accumulant d'autant mieux, la réaction se trouve accélérée. L'effet promoteur sur l'initiation doit évidemment exister partout. Néanmoins, on constate expérimentalement que la réaction à basse température est inhibée ; c'est donc que l'effet promoteur sur l'initiation est masqué par un effet inhibiteur beaucoup plus fort ; ce serait pour cette raison qu'il n'apparaîtrait pas globalement. D'ailleurs, HERMANT, DECHAUX et LUCQUIN (1) ont montré que cet effet inhibiteur à basse température était une conséquence de réactions du type :



Le double comportement du peroxyde d'azote, inhibiteur vis-à-vis du mécanisme de basse température et promoteur sur le mécanisme d'explosion normale, ainsi que nos résultats expérimentaux, laissent supposer que la stabilité des nitroalcanes joue le rôle déterminant. Vue l'extrême complexité des phénomènes observés, il paraît criticable d'admettre une interprétation basée exclusivement sur la promotion de cette réaction élémentaire particulière qu'est l'initiation, d'autant plus que celle-ci tend à devenir négligeable au fur et à mesure que l'avancement de la réaction est grand.

CONCLUSION :

D'une manière générale, le creusement des lobes d'explosion en deux stades peut s'expliquer à partir de deux hypothèses :

- soit par la promotion du mécanisme de flammes froides : dans ce cas les flammes de second stade sont favorisées, par suite de la plus grande réactivité due au premier stade.
- soit par la promotion du mécanisme de flamme normale lui-même, plus exactement du deuxième stade, qui apparaîtra plus aisément, même si le premier stade est inhibé.

Nos résultats expérimentaux rejettent en grande partie la première explication. En effet le peroxyde d'azote relève la limite de flammes froides, et de ce fait, ne peut avoir un effet promoteur sur le mécanisme correspondant. Il semble donc que ce soit la promotion du second stade de la flamme qui puisse expliquer de façon satisfaisante l'accentuation et l'abaissement des lobes.

Il a été montré qu'une des causes essentielles de la promotion était liée à la formation des nitroalcanes, ces produits devenant instables lorsque la température est assez élevée. L'explication que nous apportons peut se résumer ainsi :

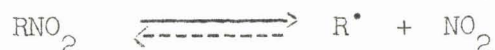
Lorsque la pression est forte, les flammes froides malgré qu'elles soient inhibées, provoquent quand même une exothermicité critique et une concentration radicalaire importante, ce qui rend possible la pyrolyse des nitroalcanes. Cette pyrolyse pourrait d'abord être induite par des radicaux, selon une réaction du type :



ce qui revient en fait à considérer les nitroalcanes comme des donneurs d'hydrogène. Les radicaux $\overset{\bullet}{\text{RNO}}_2$ s'isomériseraient alors pour donner finalement des aldéhydes :



lesquels ont un rôle promoteur sur les lobes d'inflammation. La pyrolyse pure peut également devenir très importante et prendre l'allure d'un phénomène auto-accélééré. L'étape initiale est alors la coupure C-N des nitroalcanes, qui doit probablement se faire par une réaction réversible :



L'explosion provoque une élévation de température importante. De ce fait, la réaction inverse s'oriente préférentiellement vers la formation du nitrite. Ceci a d'ailleurs été mentionné dans les travaux de GRAY (89) :



On voit que globalement, ces deux réactions peuvent s'identifier à une isomérisation.

Puis le nitrite subit une décomposition explosive, ce qui a pour effet d'entraîner une promotion sur l'inflammation normale. Après la flamme, le milieu se refroidit, entraînant alors la recombinaison des radicaux alcoyle avec le peroxyde d'azote pour conduire à la formation des nitroalcanes :



Cette recombinaison explique pourquoi les dérivés nitrés présentent une sensible remontée consécutive à l'extinction de la flamme.

Un dernier point demande une explication. Nous avons remarqué que le rôle promoteur du peroxyde d'azote était variable avec la température. L'effet est d'autant plus accentué que celle-ci est plus basse. Le lobe L_1 est davantage creusé que le lobe L_2 , lui-même plus abaissé que la limite de flamme normale.

Selon que l'on se place au niveau du lobe L_1 ou du lobe L_2 , le mécanisme de flammes froides correspondant est différent ; de ce fait, l'exothermicité est plus ou moins grande. Ainsi la pyrolyse des nitroalcanes pourra évoluer plus ou moins facilement. A basse température, l'élévation de température consécutive à la flamme froide atteint rapidement une valeur critique, provoquant la pyrolyse des dérivés nitrés et par conséquent

le déclenchement de la flamme normale. La limite d'inflammation se trouve ainsi abaissée en pression. A plus haute température (mécanisme L_2), l'élévation de température serait beaucoup moins conséquente, et l'inflammation normale prendrait naissance plus difficilement ; d'où le plus faible abaissement de la limite.

D'autre part, le mécanisme de flamme normale lui-même est certainement variable avec la température ; ce qui implique plus simplement que l'effet obtenu avec NO_2 soit variable lui-aussi.

Nous avons également envisagé l'effet promoteur sur la réaction d'initiation. Son existence ne fait pas de doute. Toutefois, elle ne constitue qu'un élément mineur dans la promotion des explosions normales.

3ème PARTIE

OXY - NITRATION ET NITRATION DU

BUTANE

--oo O oo--

Dans le chapitre relatif à l'effet du peroxyde d'azote sur les lobes d'explosion en deux stades, nous avons fixé le pourcentage de NO_2 à 5%. Ce choix était le résultat d'essais préliminaires. Nous allons aborder maintenant l'étude des réactions dans lesquelles l'oxygène est remplacé progressivement par un autre comburant, le peroxyde d'azote.

I - RESULTATS MORPHOLOGIQUES :

En vue de passer progressivement de l'oxydation pure à la nitration pure, nous avons entrepris l'étude de mélanges réactionnels obtenus en partant d'une composition équimoléculaire butane-oxygène (oxydation pure), et en substituant peu à peu l'oxygène par une quantité égale de peroxyde d'azote (oxy-nitration), de manière à finalement aboutir au mélange constitué de 50% de butane et de 50% de NO_2 (nitration pure). L'existence de faits morphologiques critiques permet de répartir les résultats en trois catégories, selon le pourcentage de peroxyde d'azote introduit.

1) Morphologie de 0 à 12% de NO_2 :

Le domaine de concentration ainsi envisagé conduit à la disparition complète des flammes froides d'oxydation vers 12% de NO_2 .

Nous avons initialement projeté d'étudier le mélange contenant 10% de peroxyde d'azote, et d'associer le diagramme pression-température correspondant à ceux déjà obtenus avec 0 et 5% de NO_2 ; ceci afin de suivre l'évolution en fonction du pourcentage de NO_2 . Cette confrontation est réalisée sur la figure 25. On s'aperçoit tout de suite que pour 10% de NO_2 , l'effet n'est plus promoteur mais inhibiteur. En effet le domaine de flammes froides est très étroit et très relevé en pression. De plus, une seule flamme froide subsiste.

A partir de là, il devenait nécessaire d'étudier les pourcentages intermédiaires de NO_2 . Il aurait cependant été trop long de tracer tous les diagrammes de 0 à 10%. Aussi, dans le seul but de dégrossir le problème, nous sommes nous limités au tracé de deux diagrammes isothermes à 300° et 320°C.

fig. 25

Comparaison des diagrammes isochores obtenus avec 0,5, et 10% de NO₂.

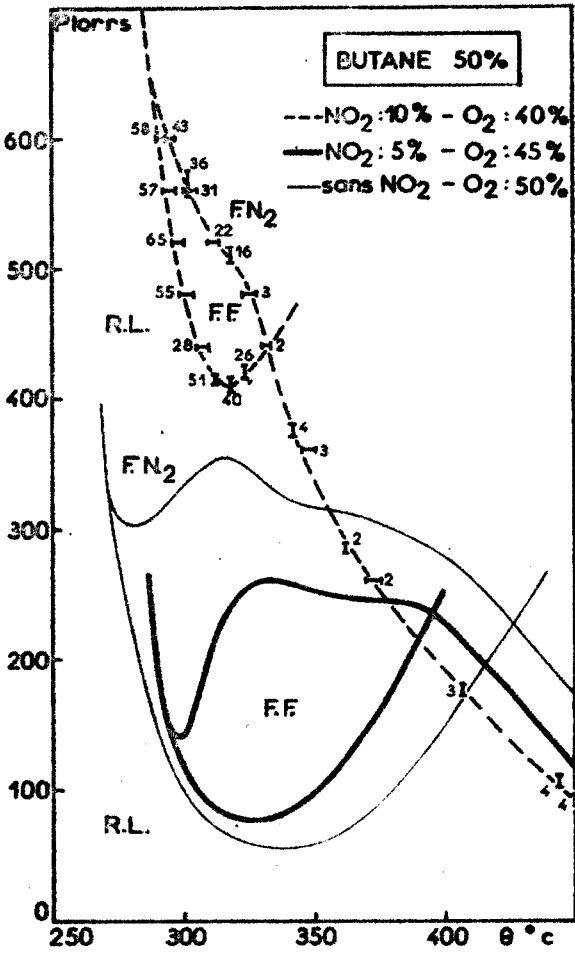


fig. 26

Influence de la concentration en NO₂ sur les limites d'explosion.

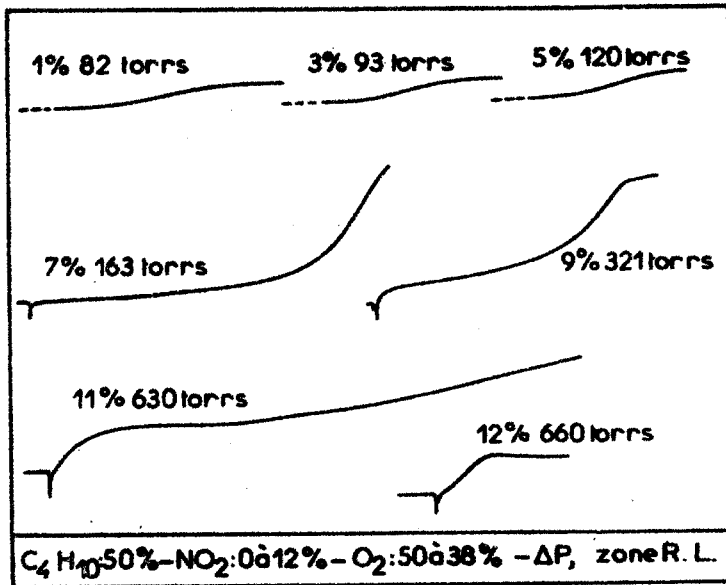
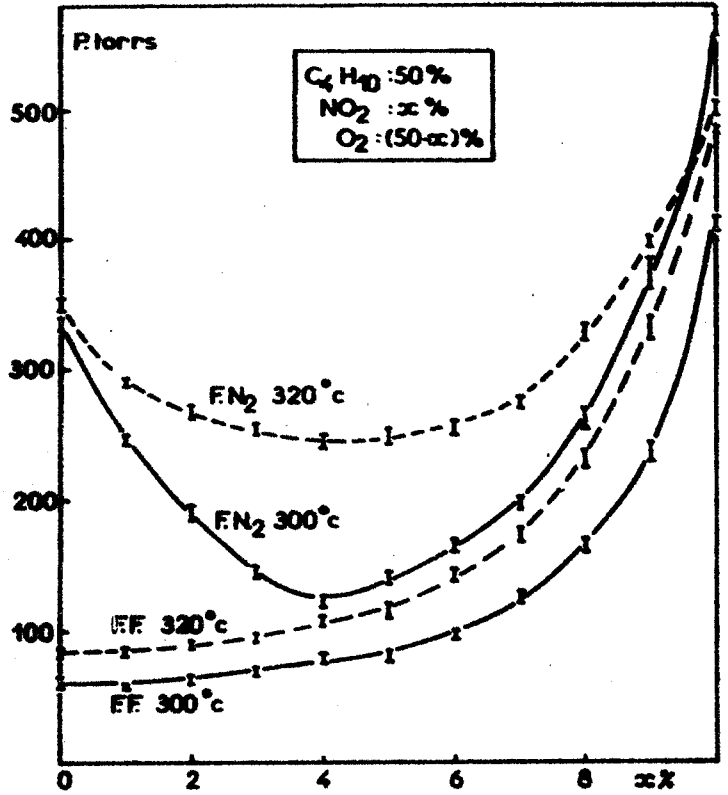


fig. 27

Influence de la concentration en NO₂ sur les enregistrements de la variation de pression.



Sur ces diagrammes sont portées, en fonction du pourcentage de NO_2 , les pressions limites à partir desquelles apparaissent, d'une part les flammes froides, et d'autre part les flammes normales de second stade. Les résultats rassemblés sur la figure 26 se sont avérés très positifs, puisqu'ils nous ont permis de préciser le double rôle promoteur et inhibiteur de NO_2 selon le pourcentage, et de déterminer les conditions optimales de promotion sur la limite d'explosion en deux stades.

Les conclusions sont les suivantes :

- Quel que soit le pourcentage de peroxyde d'azote, celui-ci a un effet inhibiteur sur la limite de flammes froides, limite qui passe de 84 à 480 torrs à 300°C et de 58 à 410 torrs à 320°C (fig. 26).

- Par contre, l'effet de NO_2 sur la limite de flamme normale de second stade est variable selon la concentration. Il est d'abord promoteur jusqu'à 4% environ : la limite passe de 350 à 244 torrs à 320°C et de 335 à 125 torrs à 300°C . Puis l'effet devient inhibiteur, la limite de FN_2 se situe vers 520 torrs pour une concentration de 10% en peroxyde d'azote.

Au delà de 10%, les limites de flammes froides et d'explosion en deux stades remontent fortement et donnent l'impression de se rejoindre. A 320°C , l'extrapolation de ces courbes permet de situer leur point de rencontre vers 11% de NO_2 . Il n'y a donc plus de flammes froides à cette température; à 300°C par contre, elle existe encore ; ce n'est qu'un peu au-delà de 12% que se situe le point de rencontre.

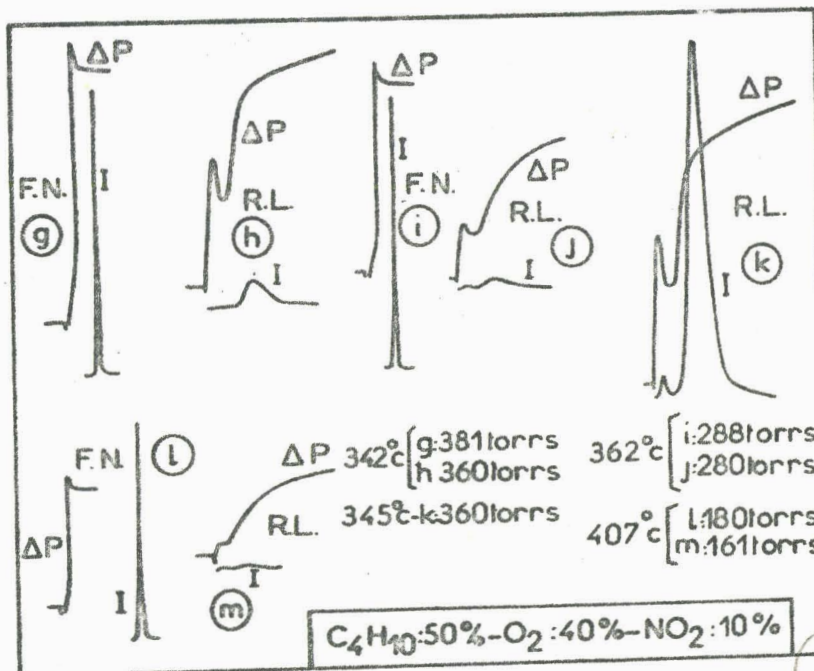
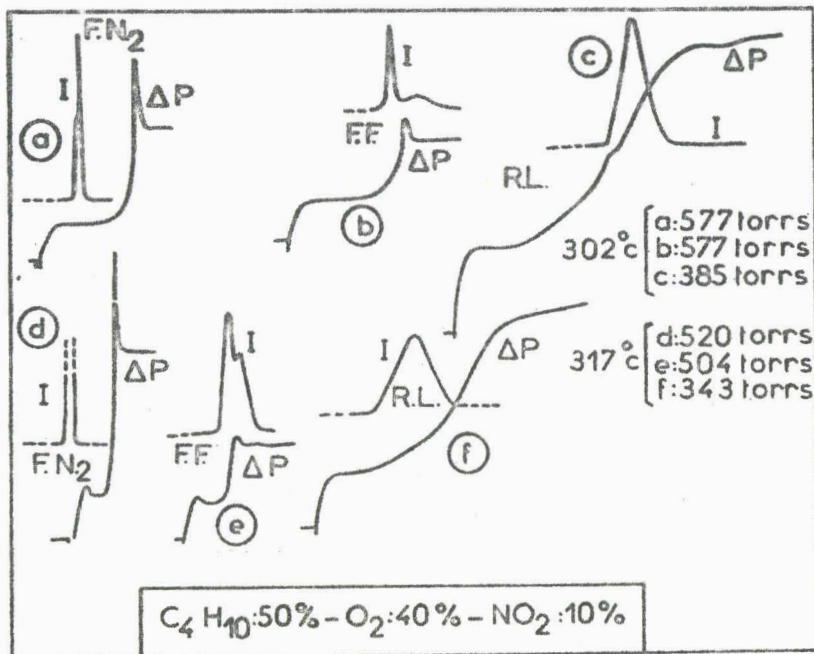
Les enregistrements de la variation de pression font état d'un nouveau phénomène, qui se manifeste à partir d'une certaine teneur en peroxyde d'azote dans le mélange réactionnel. Ce phénomène se caractérise par l'apparition d'une brusque variation de pression dès l'introduction des réactifs initiaux dans le réacteur. Il existe (à 300 et 320°C) pour toutes les concentrations en NO_2 supérieures à 9%, devient plus intense quand la concentration de NO_2 augmente, et prend l'aspect d'un pic. Nous présentons des enregistrements caractéristiques de variation de pression de 0 à 12% sur la figure 27. Ce phénomène a également été mis en évidence au laboratoire par PERCHE et PEREZ dans le cas du méthane, mais avec des concentrations en peroxyde d'azote beaucoup plus faibles (de l'ordre du %) et à des températures beaucoup plus élevées (vers 550°C).

Nous avons précisé plus haut les modifications morphologiques essentielles liées à l'adjonction de 10% de NO_2 , à savoir un relèvement, conjoint à un rétrécissement, du domaine de flammes froides, ainsi que la disparition de la périodicité. Une étude plus détaillée du diagramme correspondant s'impose. Dans ce diagramme, la limite de flamme normale, de même que la partie gauche de la limite de flammes froides, est très nette. On obtient en effet par mesure de l'émission lumineuse, trois types d'enregistrements lumineux bien distincts, correspondant à : flamme normale de second stade, flamme froide et réaction lente. A 302°C par exemple (figure 28-a), on observe une flamme normale dont le caractère de second stade est indiscutable, si on se réfère à l'enregistrement de l'effet lumineux. L'intensité lumineuse relative à la flamme froide est beaucoup plus faible (figure 28-b) ; de plus, celle-ci est suivie d'une légère réaction lente. Les enregistrements de l'effet de pression (figure 28-a et b) montrent les caractères suivants : la variation de pression en fin de réaction ΔP_{∞} est beaucoup plus importante pour une flamme normale de second stade que pour une flamme froide. Dans le cas d'une réaction lente, il apparaît clairement au voisinage du point d'inflexion une bosse de faible importance (figure 28-c). Elle est cependant nette et reproductible, et sa position coïncide avec le démarrage de l'émission lumineuse, jusque là quasi-nulle. Il est permis de penser que le produit responsable de l'émission lumineuse s'accumule jusqu'à cet instant.

La partie la plus à droite de la limite de flammes froides, c'est-à-dire celle qui correspond à la zone du coefficient négatif de température est, par contre, très peu nette. Comme on peut le voir sur la figure 28-d, on a dans cette zone, à 317° par exemple, d'abord une flamme normale très intense à pression élevée ; puis à pression plus basse existe une flamme froide dont l'intensité lumineuse est plus faible, et pour laquelle la variation de pression correspondante est environ deux fois moins forte que pour une FN_2 ; aussi le passage entre la FN_2 et la flamme froide est net. Par contre, il ne semble pas y avoir de discontinuité entre la flamme froide et la réaction lente, si l'on ne se réfère qu'à l'enregistrement de l'effet de pression ; mais l'examen de l'effet lumineux (fig. 28-e) montre que la flamme froide est suivie d'une réaction lente, plus ou moins fusionnée avec elle. Nous avons placé la limite au moment où le second maximum (dû à la réaction lente) n'apparaît plus. La réaction lente présente les mêmes aspects qu'à plus basse température, à cette différence près, que la petite bosse de pression est beaucoup moins visible (fig. 28-f).

fig. 28

Enregistrements d'effet lumineux et de variation de pression, avec 10% de peroxyde d'azote.



111

A température plus élevée, et au-delà de la zone de flammes froides, le phénomène initial n'apparaît pas dans les inflammations normales (fig. 28-g), certainement à cause de la très grande rapidité de celles-ci. La réaction lente est toujours précédée du pic initial de pression qu'il ne faut pas prendre pour une flamme (fig. 28-h). Si la température croît encore (362°C, fig. 28-i), le pic de pression relatif à la flamme normale est moins pointu, la contraction de pression étant moins importante. Les enregistrements effectués à forte sensibilité (345°C, fig. 28-k) montrent que le pic initial qui précède la réaction lente (fig. 28-j) est très faiblement lumineux. Il convient de mentionner que la courbe de variation de pression ne présente pas de forme en S et se rapproche plutôt de celle d'une réaction en chaîne linéaire. Pourtant à 345°C elle émet de la lumière, ce qui peut sembler quelque peu incompatible. A des températures encore plus élevées (407°C, fig. 28-l et 28-m), le pic initial et la réaction lente sont très peu lumineux ; de plus, cette dernière semble toujours se produire sans période d'induction.

Nous nous trouvons là face à des phénomènes nouveaux. Les éléments dont nous disposons pour l'instant, résultent d'une étude exclusivement morphologique. De ce fait, ils ne nous permettent pas de résoudre le problème de la nature de ces faits originaux, mais seulement de jeter des hypothèses. Il est possible que le phénomène initial soit la conséquence de l'apparition macroscopique de l'étape d'initiation de la nitration elle-même. Il reste de nombreux points obscurs à préciser, que seule une étude analytique permettra d'élucider. Parmi ceux-ci, l'étude de l'allure de la variation de pression (semblant sans période d'induction) est un des points importants sur lesquels porteront nos travaux futurs.

2) Morphologie de 15 à 30% de NO₂ :

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté le diagramme isotherme 300°C, indiquant les pressions limites d'obtention des flammes froides et normales, quand le pourcentage de NO₂ passait progressivement de 0 à 12%. Nous avons ensuite poursuivi son tracé de façon à le rendre complet, c'est-à-dire jusqu'à une concentration de 50% de NO₂. Dans ce dernier cas, la totalité de l'oxygène a été remplacée par du peroxyde d'azote; nous nous trouvons alors dans les conditions de nitration pure.

Ce diagramme complet (isotherme 300°C) est présenté sur la figure 29. On observe que jusque vers 10% environ, la limite de flammes froides subit une forte remontée et rejoint celle de flamme normale. Au-delà, il n'apparaît qu'une seule limite, séparant une zone de réaction lente d'une zone de flamme normale, et présentant un minimum vers 32%. Bien que des expériences assez nombreuses n'aient pas été faites dans cette zone, il semble que cette limite soit perpendiculaire aux deux autres. A la vue de ce diagramme, il semble logique d'admettre l'existence de deux domaines réactionnels bien différents, sans continuité apparente entre les deux : d'une part la région où l'oxydation semble macroscopiquement prépondérante (approximativement de 0 à 10%), d'autre part celle où la nitration semble être le mécanisme essentiel (12 à 50%). Il faut souligner qu'à cette température (300°C), aucune flamme froide n'a été décelée au delà de 10% environ.

Il devenait donc nécessaire de tracer l'ensemble des diagrammes isochores pression-température pour des taux de NO_2 compris entre 15 et 30%. Nous avons choisi les pourcentages suivants : 15, 20, 25 et 30. Sur la figure 30 sont rassemblés les quatre diagrammes. Ils se résument tous à une limite simple. Celles-ci sont homothétiques, d'autant plus basses en température que le pourcentage de NO_2 augmente, et de plus très nettes. Nous reportons sur les figures 31, 32, 33 et 34 les enregistrements obtenus avec ces concentrations.

A 15% en NO_2 (fig. 31-a et b) la réaction lente est très peu lumineuse à basse température (300 et 367°C), mais davantage à température plus élevée (444°C, fig. 31-c). De plus, elle semble toujours se produire sans période d'induction. Les flammes normales, quant à elles, sont toujours beaucoup plus lumineuses.

A 20% en NO_2 , l'émission lumineuse est encore plus faible pour la réaction lente à basse température, et devient plus sensible à 407° (fig. 32-a) et à 450° (fig. 32-b), comme pour le mélange 15%. Par suite de la très grande vitesse d'apparition du pic initial, les enregistrements de la variation de pression ne sont pas reproductibles ; par contre, ceux de l'effet lumineux le sont toujours.

fig. 29

Influence du % de NO_2 sur les limites d'explosion à 300°C .

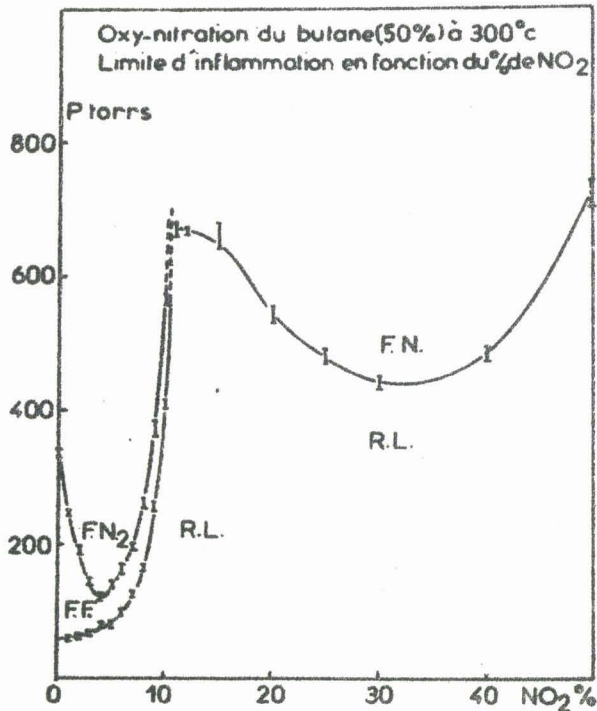


fig. 30

Diagrammes isochores obtenus avec 20, 25, 30 et 35% de NO_2 .

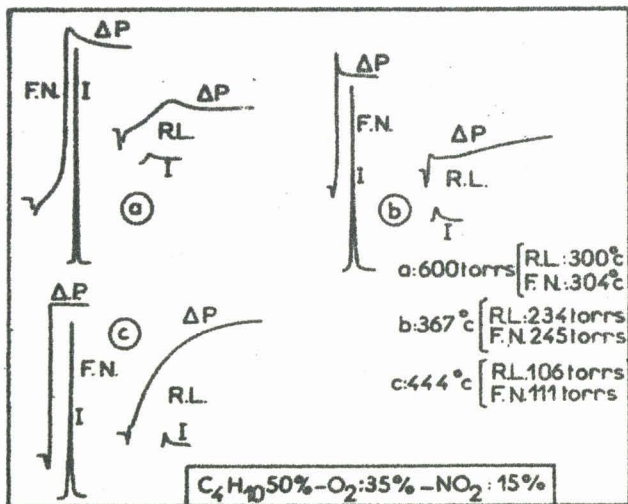
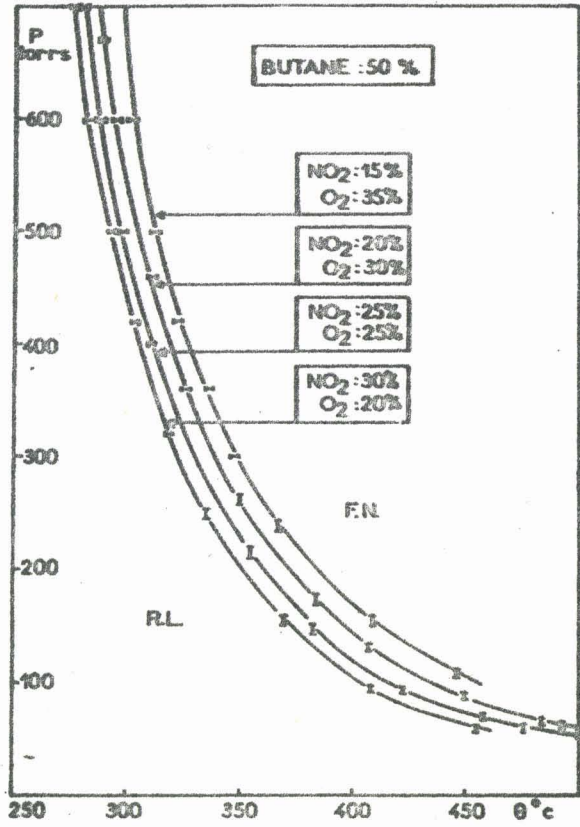


fig. 31

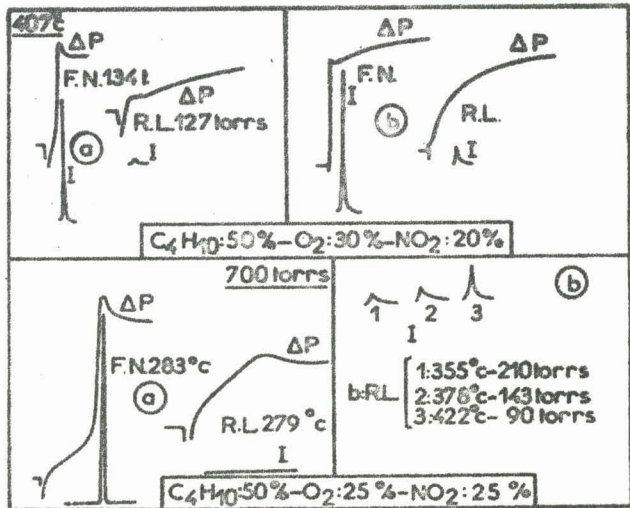
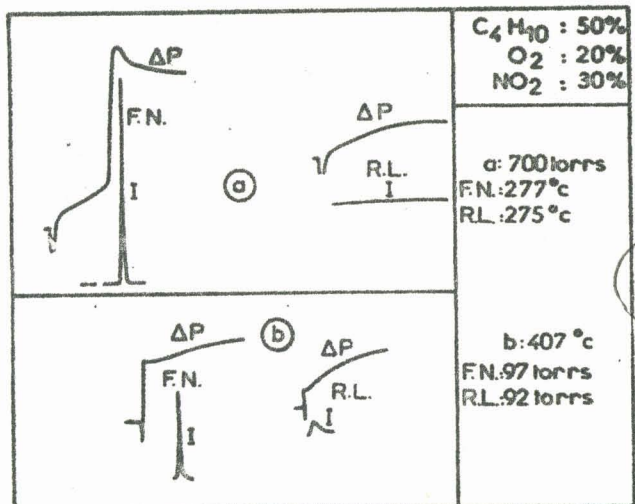


fig. 32

fig. 33

registres obtenus avec 15, 20, 25 et 30% de NO_2 .

fig. 34



BUS LILLE.

A 25%, la réaction lente n'est pas lumineuse vers 279°C (fig. 33-a). A température plus élevée, une émission très faible apparaît. La figure 33-b rend également compte des effets enregistrés à 355°, 378° et 422°C. Il y a lieu de mentionner que l'évolution se fait en sens contraire, par rapport à celle observée à 10% : l'émission lumineuse de la réaction lente croît ici quand la température augmente.

A 30%, on a sensiblement les mêmes phénomènes (277° et 407°C, fig. 34-a et 34-b).

Quel que soit le pourcentage de peroxyde d'azote, les enregistrements de pression relatifs à la réaction lente sont toujours analogues, le phénomène initial étant plus ou moins rapide selon la température.

La caractéristique essentielle de cette série de concentrations est l'existence d'une limite simple, sans lobe ni flamme froide. En outre, la réaction lente n'est pas lumineuse à basse température.

3) Morphologie à 40 et 50% de NO₂ :

Cette troisième catégorie de concentrations se distingue particulièrement des deux autres, en ce sens que nous avons pu retrouver des flammes froides de nitration déjà mises en évidence dans le cas du pentane par YOFFE (90), et dans le cas du propane par TAYLOR et coll. (91,92).

- A 40% (fig.35), la zone de flammes froides est étroite et peu nette. Pour déterminer les limites, nous utilisons l'artifice suivant : tout le long de l'isotherme choisi, nous notons, en fonction de la pression initiale, la hauteur du pic lumineux. Le résultat pour l'isotherme 445° apparaît clairement sur la figure 36-a. La courbe se présente sous la forme de trois segments de droite : d'abord celui correspondant à la zone où l'effet lumineux est intense et diminue peu quand la pression décroît (FN₂), un autre où la pente est plus forte (FF), et enfin celui où l'effet lumineux est très faible et peu sensible à l'influence de la pression (RL). Les enregistrements sont reportés sur la figure 36-b. A basse température (286°C, fig.36-c), la flamme froide n'existe pas, ce qui a pour effet de rendre très nette la seule limite existant entre une flamme normale très intense et une réaction lente qui n'émet pas. Les enregistrements de pression relatifs à chacune des trois

fig. 35

Diagramme isochoire obtenu avec 40% de NO₂.

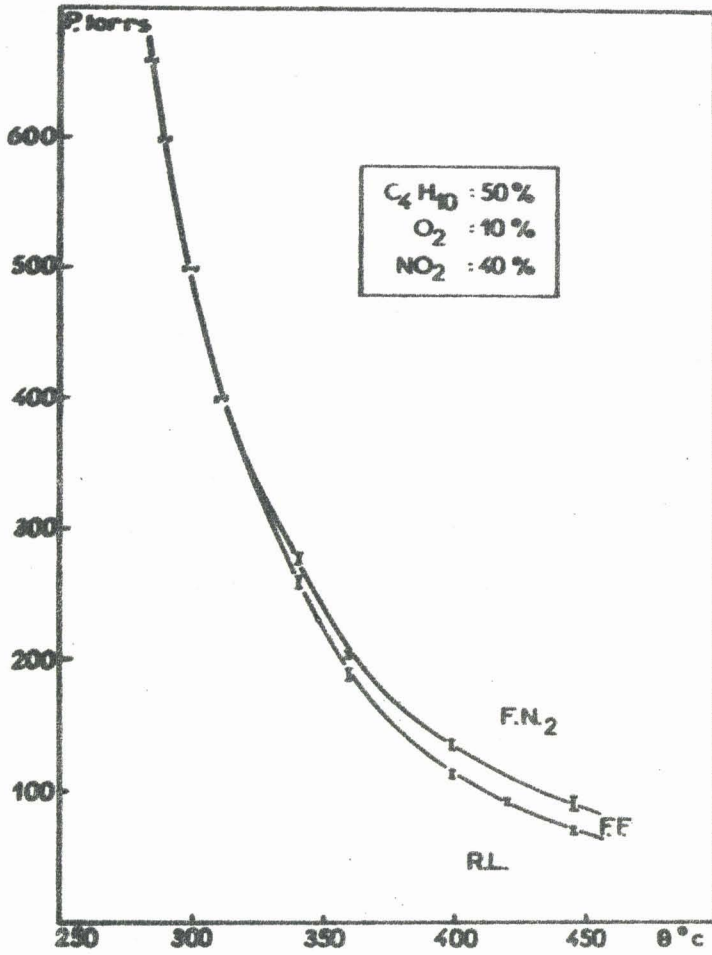


fig. 36-a

Hauteur du pic lumineux en fonction de la pression.

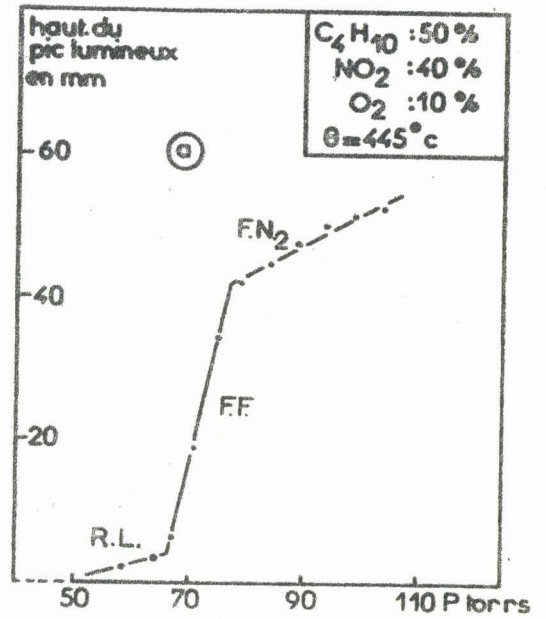
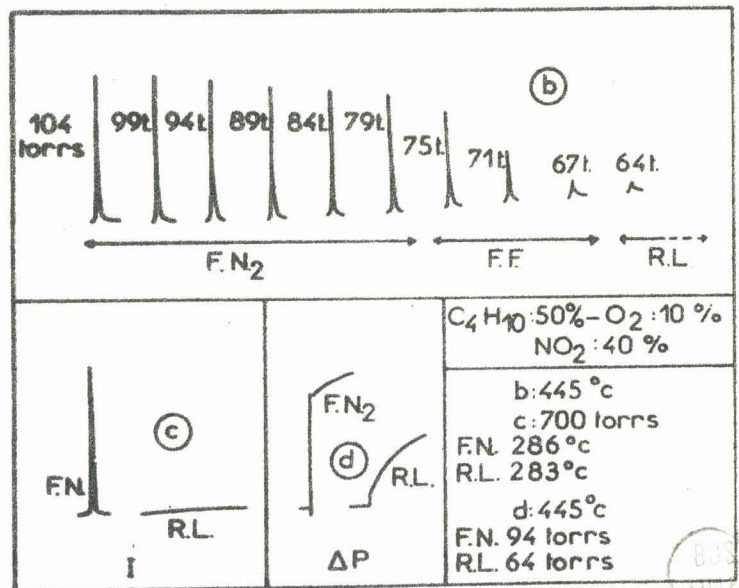


fig. 36-b, c et d

Enregistrements obtenus avec 40% de NO₂.



zones classiques ont la même allure que pour des taux inférieurs de NO_2 , avec une évolution qui semble continue (fig. 36-d).

- A 50% (nitration pure), la zone de flammes froides est plus large (fig. 37) et sa détermination est plus nette, sauf à haute pression et basse température. Dans ce cas, la limite est pratiquement verticale, ce qui nous a obligé à travailler non plus sur un isotherme, mais sur un isobare de manière à aborder cette limite de la façon la plus perpendiculaire possible. Dans ces conditions, la courbe représentant la hauteur du pic lumineux en fonction de la température ne permet pas de déterminer une limite. Avec 40% de NO_2 , nous avons vu que la réaction lente n'émettait pas. Ici avec 50% elle semble un peu lumineuse. Le pic initial de pression est toujours très pointu; l'examen de l'effet lumineux (typique d'une réaction lente) semble montrer que ce n'est pas une flamme, mais le passage entre les deux phénomènes est assez progressif (fig. 38-). A température plus élevée, nous avons pu travailler sur des isothermes et donc utiliser la méthode graphique décrite précédemment. Un exemple est présenté sur la figure 39 pour la température de 355°C . A température encore plus élevée (444°C , fig. 40), on obtient toujours trois segments de droite, mais dans cette zone, l'intensité lumineuse relative à la flamme normale de second stade est inversement proportionnelle à la pression. C'est le contraire de ce qui a été observé à plus basse température. Les figures 41-a et 41-b, où sont rassemblées les courbes correspondant aux isothermes 387° et 444°C , permet d'en juger. En ce qui concerne le phénomène initial, il s'observe à 50% pour la réaction lente à basse température et disparaît à température élevée (fig. 41-a et 41-b).

Il est à noter que pour le tracé de ces diagrammes, nous n'avons pu travailler au-delà de 500°C . En effet, à cette température la réaction est trop rapide pour être suivie par l'enregistrement de la variation de pression. D'autre part, le réacteur et le tube réfractaire qui l'entoure commencent à rougir à cause de la chaleur, et de ce fait, émettent un fond continu parasite dont l'importance est de l'ordre du signal lumineux propre à la réaction elle-même, ce qui rend les enregistrements inexploitable.

II - DISCUSSION GENERALE SUR LA NITRATION PURE :

Les travaux morphologiques, en nitration pure, sont assez rares. YOFFE (90) en 1953 avait déjà mis en évidence trois types de réaction entre les alcanes et le peroxyde d'azote, à savoir :

fig. 37

Comparaison des diagrammes isochores de nitration pure et d'oxydation pure.

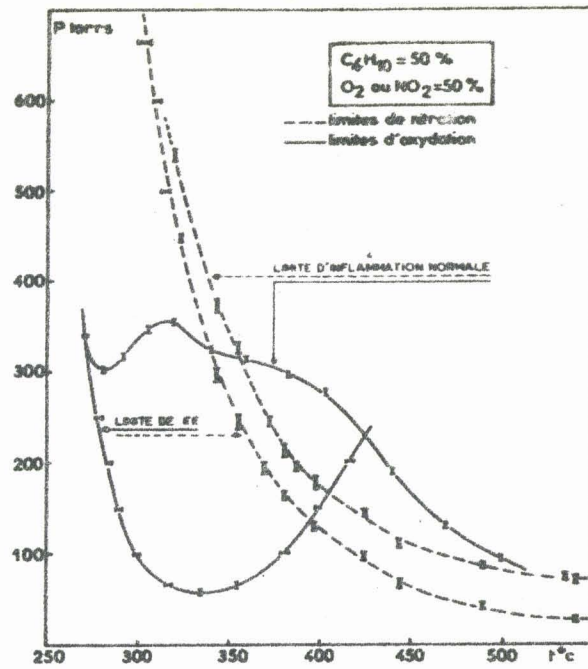


fig. 39

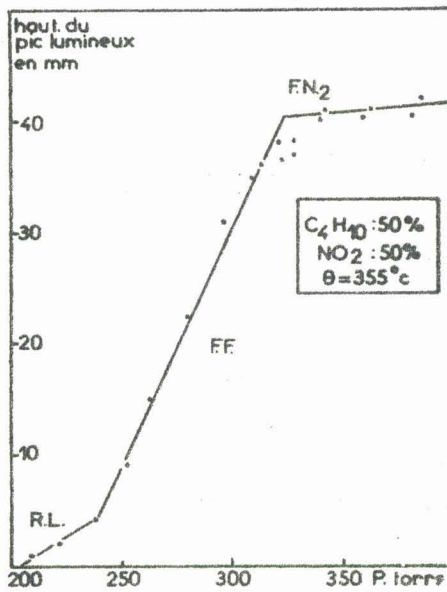


fig. 40

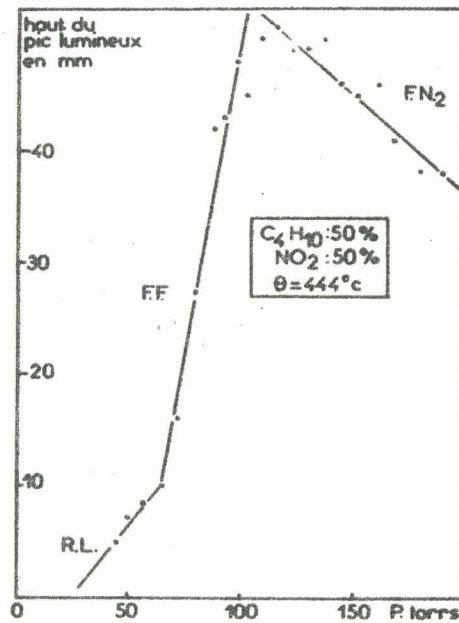


fig. 38

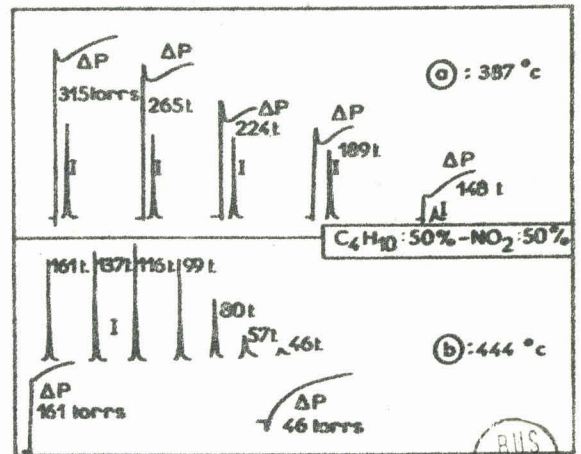
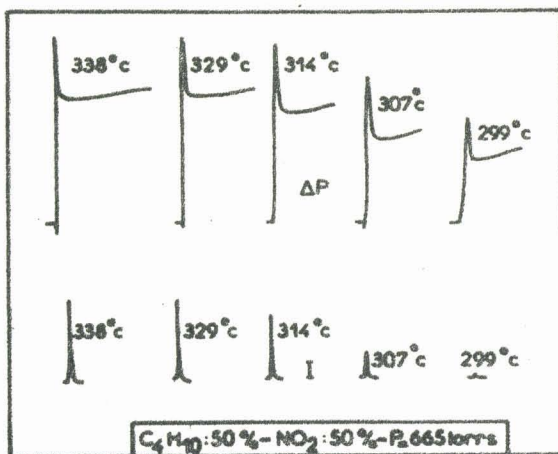


fig. 4I-a et 4I-b

Enregistrements obtenus avec 50% de NO_2 .

- une réaction lente non lumineuse
- une réaction émettant une luminescence bleue
- une explosion très lumineuse.

En outre, YOFFE avait trouvé des flammes périodiques qu'il assimila à des flammes froides (cas du pentane).

Un peu plus tard, en 1957, TAYLOR, FRANCKLIN et RUDY (91) et MYERSON, TAYLOR et FAUNCE (92), étudièrent la nitration du propane par NO_2 par effet lumineux et par variation de pression (méthodes que nous utilisons également). Eux-aussi distinguèrent trois zones réactionnelles, semblant correspondre à celles de YOFFE.

Notant une certaine analogie avec les phénomènes d'oxydation, ces auteurs entreprirent de tracer des diagrammes isothermes pression-concentration (350° , 400° , 503°C), de même que des diagrammes isochores pression-température.

C'est ainsi qu'avec une concentration initiale de 73% en NO_2 , ils mirent en évidence :

- un lobe de flamme normale de second stade s'étalant sur 200°C environ.
- un très large domaine de flammes froides s'étalant sur un domaine de 500°C , avec un coefficient négatif de température débutant vers 600°C .
- une périodicité qui n'existe qu'avec un réacteur d'assez petit volume : 34 cm^3 (inexistante pour 58 cm^3).

En 1959, GAGARINA et EMANUEL (93) ont remarqué lors de la nitration du méthane par NO_2 , que les courbes de variation de pression relatives à la réaction lente, ne présentaient pas de point d'inflexion.

D'autres auteurs russes, BALLOD, MOLCHANOVA, TOPCHIEV, FEDEROVA SHTERN et PATSEVICH (88,94,95,96), partagent ce point de vue et trouvent également les trois modes de réaction. SHTERN (97), récemment, a confirmé ces résultats.

En dépit de quelques divergences que nous allons préciser, nos résultats expérimentaux rejoignent ceux exposés ci-dessus, à savoir les trois types de réactions, donc l'existence de flammes froides de nitration, et l'absence apparente de période d'induction dans la réaction lente. L'appellation de flamme froide, que nous attribuons à une certaine catégorie de flammes, peut paraître critiquable ; aussi elle demande une justification. D'abord, nous avons deux limites nettes aussi bien à 40 qu'à 50%, alors que de 15 à 30 nous n'en avons qu'une seule. La question serait tranchée de manière catégorique, si nous avions pu mettre en évidence une périodicité. Cependant il ne faut pas oublier que les auteurs américains (91,92) l'ont trouvée avec un petit réacteur (34cc). Utilisant un plus gros réacteur (58cc), ces auteurs ne purent la mettre en évidence. Ceci explique peut être l'absence de périodicité dans nos conditions (réacteur de 104 cc). Il serait intéressant de le vérifier, en recommençant certaines expériences avec un réacteur de plus faible volume. Une autre contradiction apparaît dans nos résultats expérimentaux, vis-à-vis de ceux des auteurs américains ; il s'agit de la luminescence faible mais néanmoins réelle que nous avons observée lors de la réaction lente de nitration pure, alors que les auteurs américains n'en ont détectée aucune dans le cas du propane (91,92). Rappelons qu'à 40% la réaction lente n'émettait aucune luminescence.

L'absence de luminescence semble aller de pair avec la suppression de la période d'induction. On peut alors se poser la question suivante : dans la zone de réaction lente, existe-t-il une réaction en chaîne linéaire, ou en chaîne ramifiée? L'origine de la luminescence a été beaucoup étudiée (91,92,97 à 100). Le produit critique semble être le nitrite. Celui-ci a été mis en évidence lors de la nitration (101). GRAY (73,102) a montré que la décomposition thermique de ce corps s'accompagnait d'une luminescence, qu'il a attribuée aux radicaux alcoxy $RO\cdot$ dont la décomposition conduit au formaldéhyde excité. Pour répondre à la question posée, il semblerait logique d'opter en faveur de la ramification, ne serait-ce que parcequ'on trouve une zone explosive contigue à la zone où la nature de la réaction en chaîne est douteuse. Cependant la ramification est assurée par les nitrites qui sont bien connus pour être en nitration, l'équivalent des peroxydes en oxydation. Nous venons de voir que la décomposition de ces nitrites était lumineuse ; or, on n'observe pas de lumière dans cette zone. Nos résultats encore succincts ne nous permettent pas de répondre à une telle question.

CONCLUSION :

Au cours de cette étude morphologique, nous sommes passés progressivement de l'oxydation à la nitration par l'intermédiaire de l'oxy-nitration. Ce travail fait ressortir de nombreuses analogies existant entre ces deux grandes catégories de réactions. En nitration, tout comme en oxydation trois modes de réaction sont trouvés : les réactions lentes pas ou peu lumineuses, les flammes froides pouvant être périodiques avec un assez petit réacteur, et les flammes normales très luminescentes. La luminescence serait due à la décomposition des radicaux alcoxy RO^{\bullet} aboutissant au formol excité.

Nous avons cependant mis en évidence des points propres à la nitration. Par exemple, l'absence de période d'induction et de ^{forte} luminescence dans la réaction lente, dont l'allure peut faire songer à une réaction en chaîne linéaire.

Pour les concentrations intermédiaires, c'est-à-dire de 12 à 35% environ (oxy-nitration), il semble y avoir un certain recouvrement des mécanismes d'oxydation et de nitration. De 0 à 10% environ l'oxydation prédomine, alors qu'au delà de 35% le mécanisme de nitration est nettement prépondérant.

Un pic initial de pression a également été mis en évidence pour des concentrations en peroxyde d'azote supérieures à 9%; sa nature est encore incertaine.

Nous avons commencé avec la nitration l'étude d'un sujet relativement neuf. Une étude morphologique nous a conduit à des résultats qui, bien que sommaires, permettent de considérer certains points comme acquis. D'autres, par contre, restent obscurs et demandent une explication, que nous espérons fournir à la suite d'une étude analytique des produits de réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G.HERMANT, J.C.DECHAUX et M. LUCQUIN, Bull.Soc.Chim., 2,473 (1970)
J.C.DECHAUX et M. LUCQUIN, Communication au 13^{ème} Symposium International sur la Combustion, Salt Lake City (1970)
- 2) A.D. WALSH, 9th Symposium International on Combustion, Academic Press, New-York 1963, p.1046
- 3) F.GAILLARD-CUSIN, H. JAMES, P. LAFFITTE, C.R. Ac.Sci., 260,884 (1965)
- 4) M. LUCQUIN, J.Chim.Phys., 55,827 (1958)
- 5) M. VANPEE, Bull.Soc.Chim.Belges, 62,285, 1953, 62,1468, 1953
- 6) R.N. PEASE, J.Amer.Chem.Soc., 51,1839 (1929)
- 7) Z. BODENSTEIN, Zur.Elektrochemie, 31,145 (1918)
- 8) H. NAVAILLES et M. DESTRIAU, Bull.Soc.Chim., 6,2295 (1968)
- 9) X. DUVAL, Ann.Chim., 10,903 (1955)
- 10) A.R. UBBELHODE, Proc.Roy.Soc., A, 152,354 (1935)
- 11) B. LEWIS et G. VON ELBE, J.Amer.Chem.Soc., 59, 970 (1937)
- 12) A.D. WALSH, Trans.Faraday Soc., 43, 297 (1947)
- 13) N. TCHERNIAK et V.Ya.SHTERN, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 78,1 (1951)
- 14) V.L. ANTONOVSKI et V.Ya.SHTERN, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 78,2 (1951)
- 15) J. BARDWELL et C. HINSHELWOOD, Proc.Roy.Soc., A, 205,375 (1951)
- 16) N.S. YENIKOLOPYAN, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 119,520 (1958)
- 17) C.E.H. BAWN et G.SKIRROW, 5th Symposium International on Combustion, p.521, Reinhold : New-York (1955)
- 18) J.D. MULLEN et G.SKIRROW, Proc.Roy.Soc., A, 244,312 (1958)
- 19) A.N. BOSE, Trans.Faraday Soc., 55,778 (1959)

- 20) R. BEN AIM et M. LUCQUIN, *J.Chim.Phys.*, 56,649 (1959)
- 21) V. BURSIAN et V. SOROKIN, *Z.Phys.Chem.*, B12,247 (1931)
- 22) G.J. MINKOFF et C.F.H. TIPPER *Chemistry of Combustion Reactions*, p:130, Butterworths : London (1962)
- 23) N.N.SEMENOV, *Photochemistry and reaction kinetics*, p.229, The University Press : Cambridge (1967)
- 24) J.H. KNOX, *Combustion and Flame*, 9,297 (1965)
- 25) A.PERCHE, A.PEREZ et M.LUCQUIN, *Comb. and Flame* (sous presse)
A. PERCHE, Thèse 3^{ème} cycle, Lille 1970
- 26) S.ANTONIK et M. LUCQUIN, *Bull.Soc.Chim.Fr.*,7,2796 (1968)
- 27) S. ANTONIK et M. LUCQUIN, *Bull.Soc.Chim.Fr.*,10,4043 (1968)
- 28) G.E. ZAIKOV, J.A. HOWARD et K.U. INGOLD, *Canad.J.Chem.*, 47,3017 (1969)
- 29) V.Ya.SHTERN, *Tsepn. Reakt.Okisl.Uglev. Akad.Nauk.SSSR*, 37 (1955)
- 30) R.L. MITCHELL, *Petroleum Refiner* 35, Number 7, 179 (1956)
- 31) G. SKIRROW et C.F.H. TIPPER, 7th Symposium 1958,134
- 32) J.H. KNOX, *Advances in Chemistry series* 76, p.14 et 17, American Chemical Society : Washington 1968
- 33) S.W.BENSON, *J.Amer.Chem.Soc.*, 86, 3922 (1964)
- 34) J. HEICKLEN, *Advances in Chemistry series*, (1968), 14-17
- 35) J.C.DECHAUX, F.LANGRAND,G.HERMANT et M. LUCQUIN, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 10, 4031 (1968)
- 36) J.E. JOLLEY, *J.A.C.S.*, 79, 1537 (1957)
- 37) M.B. NEUMAN, V.Y.EFRENOV, N.T.SERDYOK et A.F.LUKOVNIKOV, *Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk*.408 (1956)
- 38) G.R. MAC MILLAN et J.G. CALVERT, *Oxidation and Combustion Reviews*. ed. C.F.H. TIPPER p.121 Elsevier Amsterdam (1965)
- 39) A.D.KIRK et J.H. KNOX, *Trans.Faraday Soc.*, A 250, 493 (1959)

- 40) A. FISH, Quaterly Reviews, 18,243 (1964)
- 41) T. BERRY, C.F. CULLIS, M. SAEED et D.L. TRIMM, Advances in Chemistry series 76, p.86, Amer.Chem.Soc. Washington (1968)
- 42) A. FISH, Proc.Roy.Soc., A,298,204 (1967), Angew. Chem., 7,45,(1968)
- 43) T. BERCES et A.F. TROTMAN-DICKENSON, J.Chem.Soc., 348 (1961)
- 44) K.U. INGOLD, Accounts of Chemical Research 2, p.1-9 (1969)
- 45) J.H. KNOX, Photochemistry and Reaction Kinetics, p. 250, The University Press : Cambridge (1967)
- 46) J.H. KNOX , Communication au 13ème Symposium International sur la Combustion, Salt Lake City (1970)
- 47) S.W. BENSON, J.Amer.Chem.Soc., 87,972 (1965)
- 48) G.P. KANE et D.T.A. TOWNEND, Proc.Roy.Soc., A,160,174 (1937)
- 49) G.P. KANE, Proc.Roy.Soc., A,171, 251 (1939)
- 50) K. SPENCE et D.T.A. TOWNEND, Cinétique et Mécanisme des Réactions d'Inflammation et de Combustion en Phase Gazeuse, Colloque, C.N.R.S., Paris 1948, p. 113
- 51) G.H.N. CHAMBERLAIN et A.D. WALSH, 3th Symposium on Combustion, 368,1949, 375,(1949)
- 52) C.A. MAC DOWELL et J.H. THOMAS, J.Chem.Soc., 1462 (1950)
- 53) E.T. DENISOV et N.M. EMANUEL, Zhur.Fiz.Khim., 31, 1266 (1957)
- 54) N.S. YENIKOLOPYAN et G.P. KONOREVA , Izv.Akad.Nauk. SSSR, Otdel, Khim.Nauk. 3,419 (1960) - 2, (1961)
- 55) M. LUCQUIN, Rev.Inst.Français du Pétrole, 12,1079 (1957)
- 56) P.G. ASHMORE et K.F. PRESTON, Combustion and Flame, 11, 125 (1967)
- 57) T.L. COTTRELL, T.E. GRAHAM et T.J. REID, Trans.Faraday Soc., 47,584(1951)
- 58) T.L. COTTRELL, T.E. GRAHAM et T.J. REID, Trans.Faraday Soc., 47,1089(1951)

- 59) C. FREJACQUES, Thèse, Paris, 1953
- 60) J.L. HILLENBRAND Jr et M.L. KILPATRICK, J.Chem.Phys., 21,525 (1953)
- 61) H.A. TAYLOR et V.V. VESSELOVSKY, J.Phys.Chem., 39,1095,(1935)
- 62) J.W. MITCHELL et C.N. HINSHELWOOD, Proc.Roy.Soc., A,159,32 (1934)
- 63) C.S. COE et T.F. DOUMANI, J.A.C.S., 70, 1516 (1948)
- 64) A. MAKOVKY et L. LENJI, Chemical reviews, 58,627 (1958)
- 65) K.H. MUELLER, J.A.C.S., 77,3459 (1955)
- 66) E. HIRSCHLAFF et R.G.W. NORRISH, J.Chem.Soc., 1580 (1936)
- 67) F.W. DALBY, Can.J.Phys., 36,1336 (1958)
- 68) M.I. CHRISTIE, C. GILBERT et M.A. VOISEY, J.Chem.Soc., 3147(1964)
- 69) H.W. BROWN et G.C. PIMENTEL, J.Chem.Phys., 29,883,(1958)
- 70) A.A. BORISOV, S.M. KOGAKO et G.I. SKACHKOV, Kinetics and catalysis, 7, 521(1966)
- 71) A.A. BORISOV, J.S. ZASLONKO et S.M. KOGARKO, Fiz.Goreniya Vzryva,4,387 (1968)
- 72) P. GRAY, A.D. YOFFE et L. ROSELAAR, Trans.Faraday Soc., 51,1489,(1955)
- 73) P. GRAY, Proc.Roy.Soc., A,221, 462, (1954)
- 74) H. HIRAOKA et R. HARDWICK, J.Chem.Phys., 39,2361,(1963)
- 75) A.J.C. NICHOLSON, Nature, 143, 190 (1961)
- 76) J.J. MAC GARVEY et W.D. MAC GRATH, Trans.Faraday Soc., 60,2196 (1964)
- 77) B.H.J. BIELSKI et R.B. THOMAS, J.Phys.Chem., 68,347 (1964)
- 78) C. CHACHATY, J.Chim.Phys., 62,728 (1965)
- 79) R.E. REBERT et N. SLAGG, Bull.Soc.Chim. Belges, 71,709 (1962)
- 80) I.M. NAPIER et R.G.W. NORRISH, Proc.Roy.Soc., A,317,299(1967)

- 81) A. HERMONI-MAKOVKY et T.B. GRUENWALD, International Symposium on nitro-compounds, Varsovie 1963. Pergamon Press, Oxford 1964, p.225
- 82) G.N. SPOKES et S.W. BENSON, J.Amer.Chem.Soc., 89,6030, (1967)
- 83) J.L. MARTIN et P.J. BAKER, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13, p. 864, John WILEY et Sons, 1967
- 84) V.B. MILLER, P.I. LEVIN, G.P. KONOREVA, M.B. NEIMAN et N.S. YENIKOLOPYAN, Russian J.of Phys.Chem., 34,940 (1960)
- 85) K.A. WILDE, Ind.and Eng. Chemistry, 48,769, (1956)
- 86) A.P. BALLOD, S.I. MOLCHANOVA et V.Ya.SHTERN, Neftekhimya, 7,115 (1967)
- 87) A.D. YOFFE, 6ème Symposium sur la Combustion, Reinhold, New-York, p.162, (1957)
- 88) A.P. BALLOD, S.I. MOLCHANOVA, A.V. TOPCHIEV, T.V. FEDOROVA et V.Ya.SHTERN, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 123,464 (1958)
- 89) P. GRAY, Trans.Faraday Soc., 51, 394 (1955)
- 90) A.D. YOFFE, Research, 6,75,1953 - 6th Symposium, Reinhold New-York 1957
p: 162
- 91) F.R. TAYLOR, R.G. FRANKLIN et O.N. RUDY, WADC Technical report, Astia DOC n° 155 550 (1958)
- 92) A.L. MYERSON, F.R. TAYLOR et B.G. FAUNCE , 6th Symposium, Reinhold, New-York, 1957, p: 154
- 93) A.B. GAGARINA et N.M. EMANUEL, Russ.J.Phys.Chem., 33,197 (1959)
- 94) T.V. FEDEROVA , A.P. BALLOD, A.V. TOPCHIEV et V.Ya.SHTERN, D.A.N. SSSR, 123,860, (1958)
- 95) A.P. BALLOD, S.I. MOLCHANOVA, I.V. PATSEVICH, A.V. TOPCHIEV et V.Ya.SHTERN, Zur.Analyt.Khim., 14,188, (1959)
- 96) A.V. TOPCHIEV, T.V. FEDEROVA et V.Ya.SHTERN, Neftekhimya, 2,71 (1962)
- 97) V.Ya.SHTERN, Moskva. Izdat.Nauka., 286 (1966)

- 98) S.A. GOLDIN, A.P. BALLOD et V.Ya.SHTERN, D.A.N. SSSR, 164,371 (1965)
- 99) H.J. EMELEUS, J.Chem.Soc., 2948 (1926)
- 100) V.N. KONDRATIEV, Cinétique des réactions en phase gazeuse, A.N. SSSR (1958), p. 581
- 101) A.I. TITOV et M.K. MATVEEVA, Zh.Obshch. Khim., 2, 238, (1953)
- 102) P. GRAY, et M.W.T. PRATT, Nature, 176, 1171 (1955).

--00 0 00--

