

50376
1970
43
N° d'ordre

50376
1970
43

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

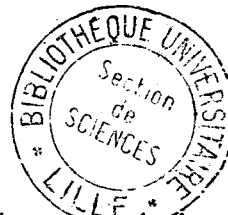
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
EN CHIMIE PHYSIQUE

par

Michel VAN DE STEENE

Licencié ès-Sciences



Effets de paroi et Etude thermométrique
dans l'oxydation de l'isobutane.

soutenue le 14 Avril 1970, devant la commission d'examen

MM. M. LUCQUIN

Président

M. DEVRAINNE

L.R. SOCHET

} Examineurs

DOYENS HONORAIRES :

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

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

DOYEN :

Monsieur DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie Animales.

ASSESSEUR :

M. HEUBEL

Professeur de Chimie Minérale I.

PROFESSEURS :

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

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

MAITRES DE CONFERENCES :

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

MM. LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
POISSOLLE	Chimie (Valenciennes)
RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les Cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

A mes parents

En témoignage d'affection.

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

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici nos vifs remerciements pour nous avoir accueilli dans son Service et communiqué son enthousiasme pour la recherche.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur DEVRAINNE et à Monsieur SOCHET, Chargé de Recherches au C.N.R.S., de l'honneur qu'ils nous font de participer à notre Jury.

Nous exprimons à Jean-Pierre SAWERYSYN notre reconnaissance pour nous avoir initié à la recherche et conseillé dans l'élaboration de ce travail. Nous l'assurons, en cette occasion, de toute notre amitié.

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

PLAN DU MEMOIRE

INTRODUCTION GENERALE

METHODE EXPERIMENTALE

I - L'APPAREIL

II - LES METHODES DE MESURE

- 1 - Mesure de l'émission lumineuse
- 2 - Mesure de la variation de pression
- 3 - Mesure de l'effet thermique

III - LES METHODES D'ANALYSE

- 1 - Méthodes de piégeage
- 2 - Méthodes de mesure
 - a/ Analyse de l'oxygène et des hydrocarbures
 - b/ Analyse des peroxydes et des aldéhydes

lère PARTIE : INFLUENCE DES EFFETS DE PAROI SUR L'OXYDATION ET LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES.

I - GENERALITES

- 1 - Etude mathématique succincte
- 2 - Interprétation physique des conditions limites
- 3 - Interprétation chimique

II - INFLUENCE DES EFFETS DE PAROI SUR L'OXYDATION DE L'ISOBUTANE

1 - Morphologie

- a/ Choix et obtention des surfaces
- b/ Diagrammes isochores

2 - Evolution des divers aspects physico-chimiques de la réaction lente

a/ En fonction de la température

-réacteur recouvert de B_2O_3

-réacteur recouvert de KCl

b/ En fonction du temps

3 - Interprétation des résultats

2ème PARTIE : ETUDE THERMOMETRIQUE

I - ASPECT THERMIQUE DU "PIC D'ARRET"

II - ASPECT THERMIQUE DES FLAMMES FROIDES

1 - Détermination de l'élévation de température critique ΔT_{cr}

2 - Evolution de l'amplitude maximale de I_M et de ΔT_M en fonction de la température

3 - Etablissement d'un chemin réactionnel

CONCLUSION GENERALE.

INTRODUCTION GENERALE

Il est bien connu que l'oxydation des hydrocarbures est notablement affecté par les parois de l'enceinte réactionnelle. En effet, de nombreuses expériences cinétiques menées, principalement avec le méthane et l'hydrogène ont révélé que la vitesse de l'oxydation dépendait à la fois des dimensions du réacteur et de la nature de sa surface. Cependant peu de travaux ont été consacrés aux hydrocarbures supérieurs.

Nous avons entrepris dans la première partie de notre mémoire, l'étude de l'oxydation de l'isobutane entre 280 et 440°C pour deux recouvrements bien caractéristiques : le chlorure de potassium et l'anhydride borique. Nous essayons à partir des résultats obtenus, de déterminer l'importance du caractère hétérogène et de justifier certains résultats théoriques récents obtenus par SAWERYSYN (1) à l'aide de données thermodynamiques et cinétiques tirées de la littérature.

La seconde partie de notre mémoire est consacrée à l'étude thermométrique de la réaction quand la paroi du réacteur est recouverte d'anhydride borique. Nous enregistrons tout particulièrement les élévations de température dues au "Pic d'Arrêt" et aux "Flammes Froides".

METHODE EXPERIMENTALE

I - L'APPAREIL :

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

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

- un réacteur (figure 2), situé dans un four à trois bobinages ce qui permet d'obtenir une température homogène sur une longueur d'environ 10 cm. Celle-ci est relevée à l'aide d'un couple thermo-électrique chromel-alumel, relié à un pyromètre potentiométrique MECI type ESPM.
- trois installations de vide indépendantes. L'installation principale réalise un vide de 10^{-4} torr dans le réacteur au bout de 15 mn. Elle est constituée d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure. Deux pompes auxiliaires : l'une à la sortie du réacteur, assure l'évacuation des produits réactionnels, l'autre en relation avec la rampe à gaz permet de vider les canalisations quand on permute les mélanges.
- une installation de stockage des gaz et un manomètre à mercure.

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

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

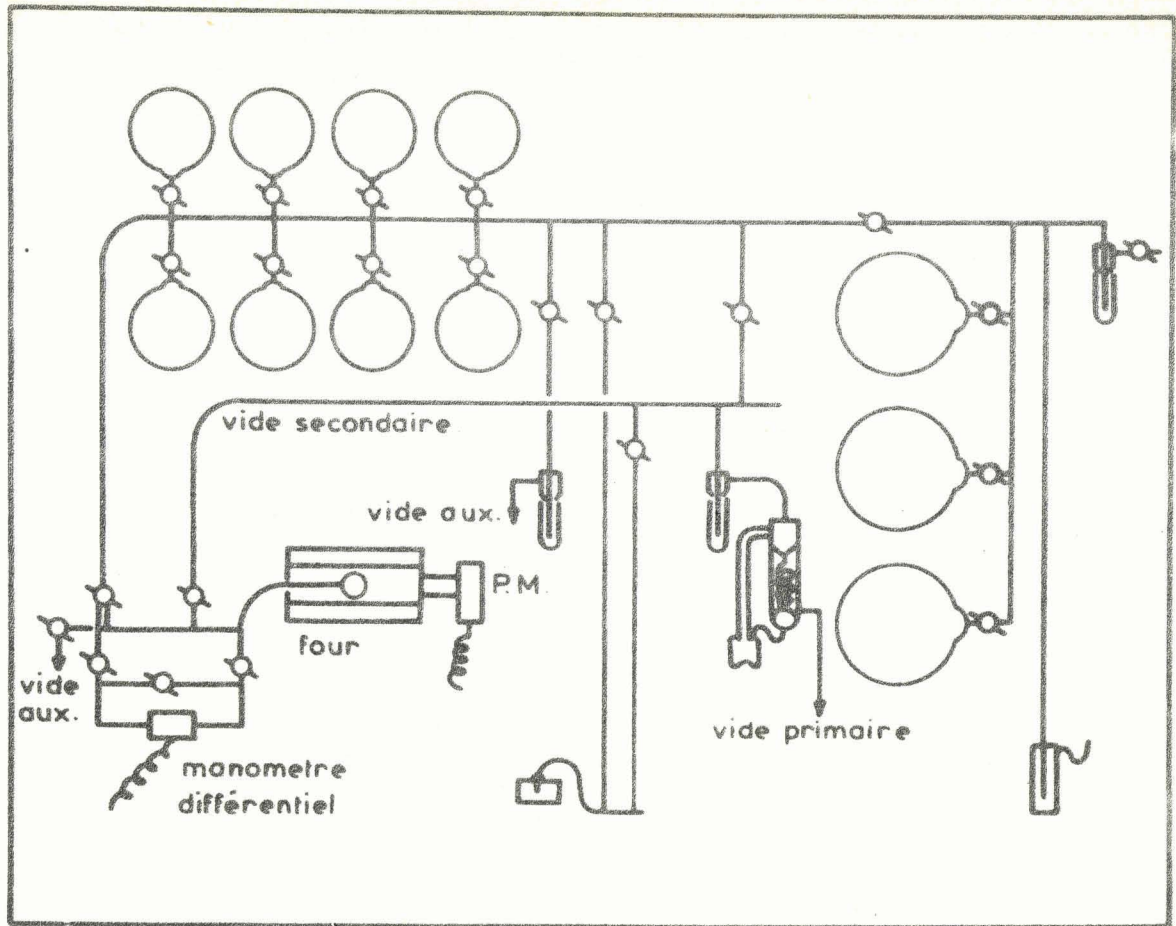


Fig. 1

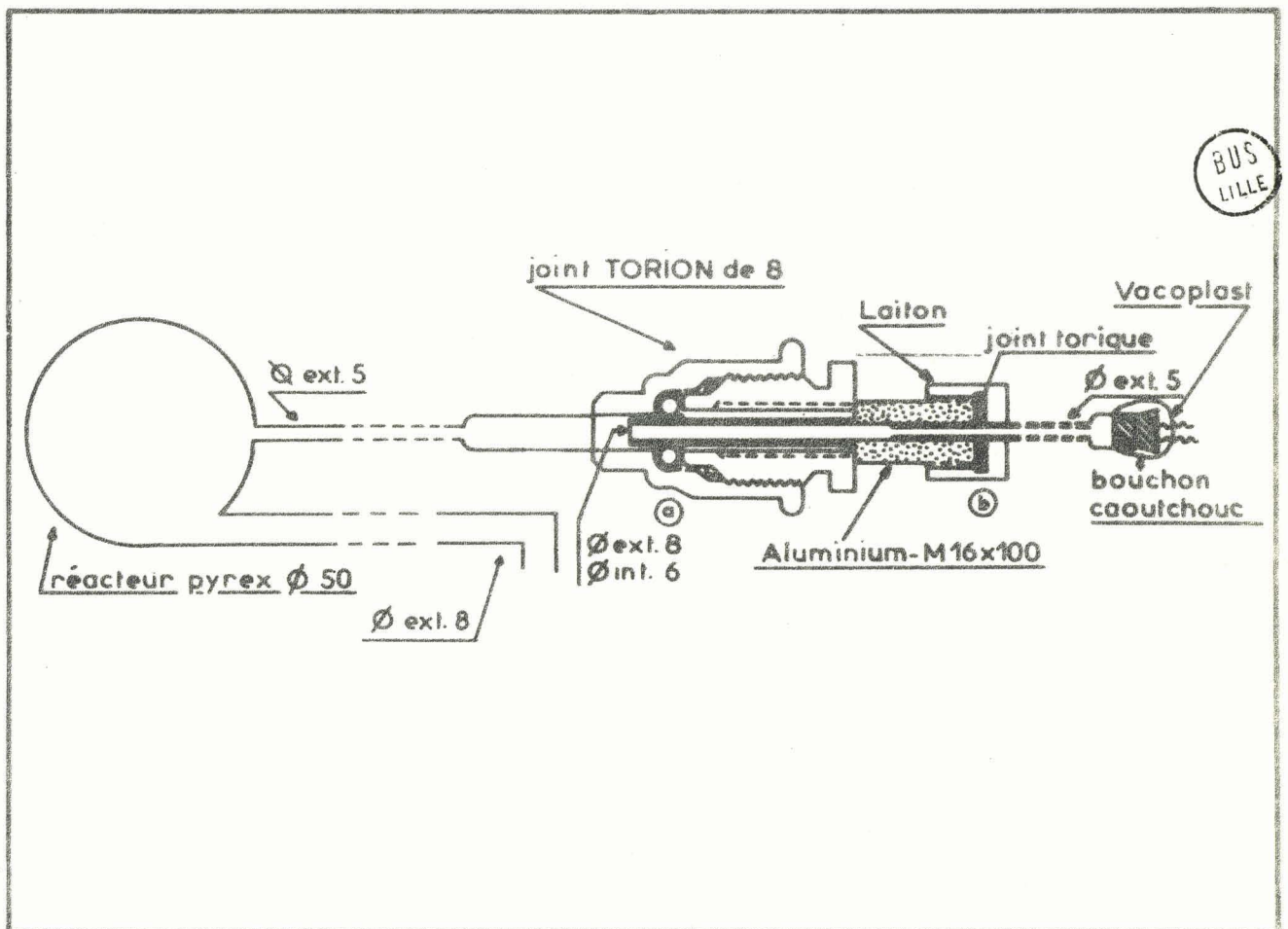


Fig. 2

II - LES METHODES DE MESURE :

L'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène se manifeste, à l'échelle macroscopique, par une émission lumineuse, une augmentation du nombre de molécules et un effet thermique. A chacun de ces aspects peut être appliquée une méthode physico-chimique appropriée pour suivre le comportement de la réaction.

1 - Mesure de l'émission lumineuse :

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures émettent dans la zone du visible et du proche U.V. LUCQUIN (2) a montré qu'il était aisé d'enregistrer cette émission en fonction du temps à l'aide d'un photomultiplicateur.

Nous utilisons un photomultiplicateur 1 P 21 de marque RCA. Sa réponse spectrale s'étend approximativement de 3500 à 5500 Å avec un maximum de sensibilité vers 4000 Å. La tension recueillie aux bornes de la résistance de charge de 220 K Ω , est appliquée à un enregistreur VARIAN G 10. Le temps de réponse de la chaîne de mesure est évidemment limité par celui de l'enregistreur qui est de l'ordre de 0,8 sec.

2 - Mesure de la variation de pression :

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

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

Les signaux ΔP et W sont également enregistrés sur un enregistreur VARIAN G 10.

3 - Mesure de l'effet thermique :

Conjointement aux mesures de l'émission lumineuse et de la variation de pression, il nous paraît intéressant d'étudier l'évolution thermique de la réaction qui en représente également la vitesse.

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

Un dispositif étanche (1) permet le déplacement commode d'un micro-couple thermo-électrique à l'intérieur du réacteur (fig.2). Le couple doit être insensible aux corrosions en atmosphère oxydante et ne présenter aucun effet catalytique sur la réaction étudiée. Ce sont les couples chromel-alumel qui répondent le mieux à ces critères (4).

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

La f.e.m. résultante est appliquée à un enregistreur potentiométrique SERVOTRACE (SEFRAM) de temps de réponse 0,3 sec. De façon à réduire au maximum l'inertie thermique du couple la jonction de mesure est constituée de fils de 80μ soudés à l'arc électrique suivant la méthode préconisée par SUTLER et BROCK (5). Les fils sont gainés de fins capillaires de pyrex.

III - LES METHODES D'ANALYSE :

1 - Méthodes de piègeage :

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

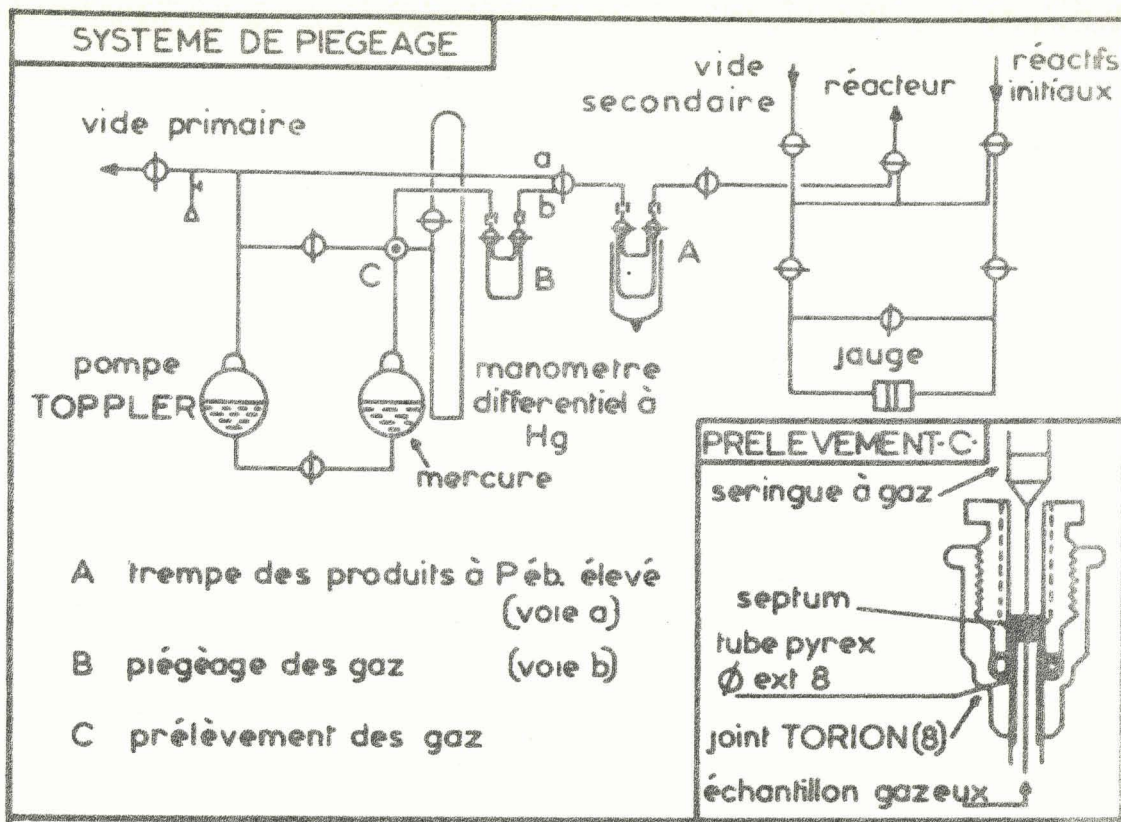


Fig. 3

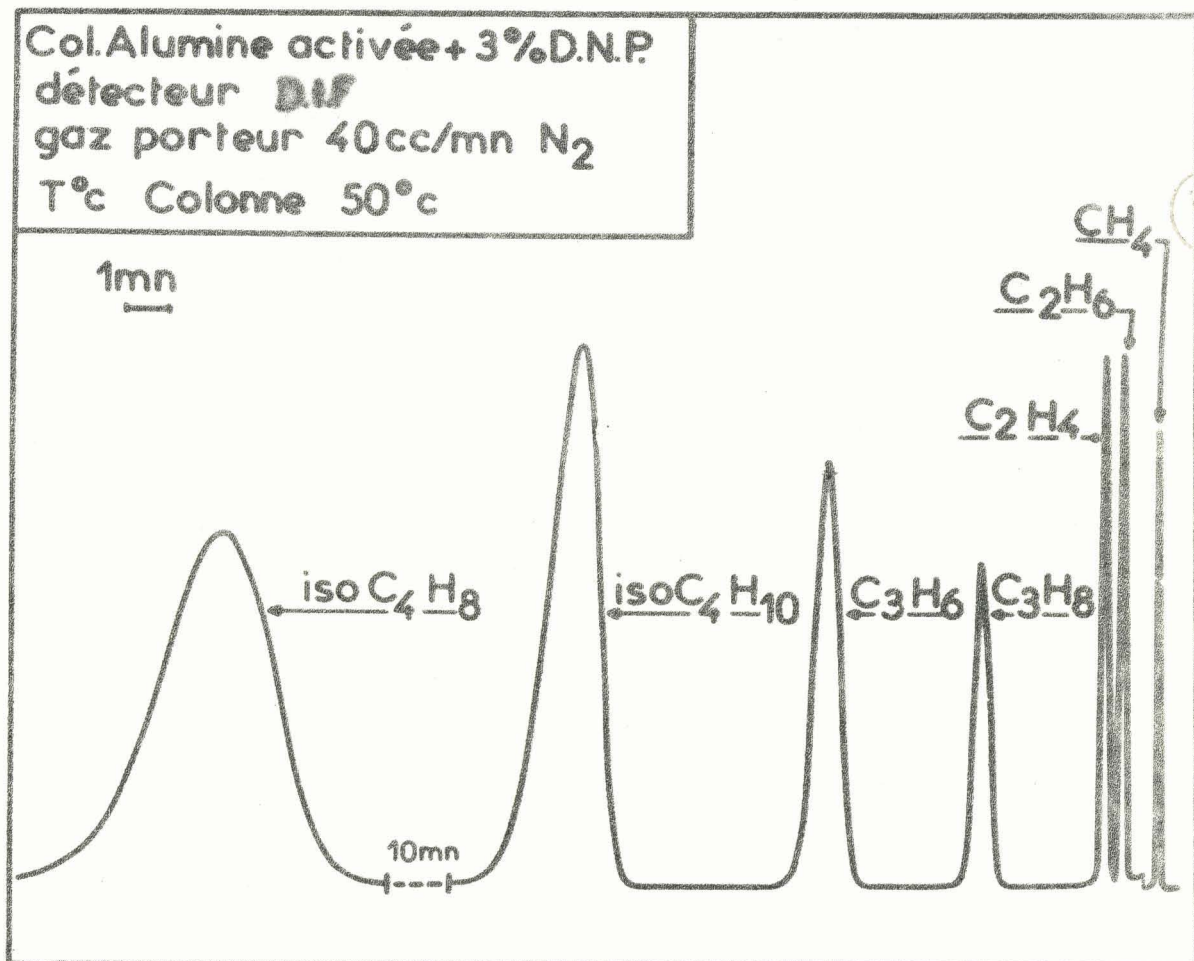


Fig. 4

Pour la détermination de l'oxygène et des hydrocarbures, le réacteur est mis en communication (voie b) avec le compartiment d'une pompe TOPLER préalablement évacué (fig.3). Le volume de détente est approximativement dix fois plus grand que celui du réacteur. Après compression, les gaz sont prélevés en C à l'aide d'une seringue à gaz étanche PRECISION SAMPLING de 1 cc. Nous comprimons ensuite la prise d'essai à une pression supérieure à celle relevée à l'entrée de la colonne avant de l'injecter dans le chromatographe. La pression initiale des gaz à l'intérieur de la seringue est déterminée à l'aide d'un manomètre différentiel. Nous obtenons une bonne reproductibilité à condition de standardiser les différentes opérations. Quant aux peroxydes ils sont piégés en A dans une éprouvette plongée dans l'azote liquide. Réchauffés à température ambiante, ils sont repris par l'eau distillée.

2 - Méthodes de mesure :

a/ Analyse de l'oxygène et des hydrocarbures :

L'oxygène et les hydrocarbures sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) à l'aide d'un chromatographe PERKIN-ELMER F 6/3 à double détection. Cet appareil offre la possibilité de travailler soit avec un détecteur universel type catharomètre, soit avec un détecteur à ionisation de flamme (D.I.F.). L'oxygène, après séparation sur tamis moléculaire 5 Å, est détectée sur catharomètre à thermistances. La température du four est de 50°C et le gaz-porteur, l'hélium, circule avec un débit de 50 cc/mn. Une pré-colonne d'alumine activée est utilisée pour retarder les hydrocarbures.

La séparation des hydrocarbures légers (C_1 à C_3) s'effectue particulièrement bien sur alumine activée. De façon à réduire les temps de rétention et la trainée des hydrocarbures plus lourds tels que l'isobutane et l'isobutène, celle-ci est empoisonnée par 3% en poids de dinonylphtalate (D.N.P) (6). Nous représentons sur la figure 4 un chromatogramme type obtenu avec une colonne de 1/8 pouce de diamètre et de 3 mètres de longueur. Nous travaillons en isotherme 50°C avec un débit d'azote de 40 cc/min. Le détecteur utilisé est le détecteur à ionisation de flamme pour des raisons de plus grande sensibilité et de spécificité.

b/ Analyse des peroxydes et des aldéhydes :

L'oxydation lente de basse température de l'isobutane est susceptible de former les peroxydes suivants : le peroxyde d'hydrogène et l'hydroperoxyde de tertiobutyle déjà mis en évidence par de nombreux auteurs (7-8-9-10) et peut-être le peroxyde double de tertiobutyle et le peroxyde de méthyle et de tertiobutyle.

Devant le manque de sélectivité de la méthode iodométrique proposée par CULLIS et NEWITT (11), les difficultés rencontrées pour le dosage de l'hydroperoxyde de tertiobutyle par chromatographie en phase gazeuse (1) et l'impossibilité de doser le peroxyde d'hydrogène par ce procédé nous avons été amené à utiliser une méthode plus sélective pour les peroxydes mais d'exploitation limitée: il s'agit de la polarographie.

L'analyse polarographique des peroxydes est effectuée à l'aide d'un polarographe RADIOMETER du type P 04. La méthode utilisée dérive de celle employée par MAC NEVIN (12) et SANDLER (13).

Les échantillons sont soigneusement débarassés de l'oxygène dissous par un barbotage d'azote durant 15 mn. En prenant LiCl 0,05 M comme support électrolytique, on évalue le peroxyde d'hydrogène et les hydroperoxydes. Dans le cas de l'isobutane le seul hydroperoxyde à détecter est l'hydroperoxyde de tertiobutyle. La vague de cet hydroperoxyde ($E_{1/2} = -0,35$ V) est relativement bien séparée de celle du peroxyde d'hydrogène ($E_{1/2} = -0,9$ V). Cependant, la détermination quantitative du peroxyde d'hydrogène étant sujette à caution nous nous attacherons essentiellement à son évolution qualitative. D'autre part cette méthode ne nous permet pas d'analyser les peroxydes dialcoylés susceptibles de se former, en raison de leur insolubilité dans l'eau. L'utilisation de la polarographie en milieu organique laisse entrevoir à ce sujet de nouvelles possibilités (14 et 15).

En utilisant LiOH 0,05 M comme électrolyte nous pouvons doser les aldéhydes. Cette méthode permet uniquement de séparer le formaldéhyde ($E_{1/2} \approx -1,7$ V) des aldéhydes supérieurs ($E_{1/2} = -1,9$ V). Dans notre cas, cette dernière vague doit être essentiellement due à l'acétaldéhyde.

IÈRE P A R T I E

INFLUENCE DES EFFETS DE PAROIS
SUR L'OXYDATION ET LA COMBUSTION DES
HYDROCARBURES

I - GENERALITES.

Dès 1884, dans son livre intitulé " Etudes de dynamique chimique", VAN T'HOFF montre, en faisant varier les dimensions et la nature de l'enceinte réactionnelle, l'existence d'un certain caractère hétérogène dans les réactions chimiques en phase gazeuse.

En vue d'améliorer le fonctionnement des moteurs à allumage commandé, de nombreuses études furent entreprises sur les effets de parois observés dans les phénomènes d'oxydation et de combustion. Ces travaux, réalisés avec le méthane (16-17-18) et l'hydrogène (19 à 27), puis avec les hydrocarbures supérieurs : propane et butane (28 à 33), cyclopropane (34), isobutane (35), hexane (36), cyclohexane (37) et heptane (38 à 40), ont permis d'établir trois grandes catégories de surfaces, en fonction de leur caractère d'inhibition plus ou moins marqué :

- les surfaces non inhibitrices de type acide sont classées dans la catégorie I. Il s'agit essentiellement des réacteurs en silice, quartz ou pyrex, traités ou non au moyen de solutions d'acide silicique, borique ou phosphorique.
- la catégorie II correspond aux surfaces légèrement inhibitrices, obtenues avec les oxydes métalliques (NiO , Cu_2O , Fe_2O_3 , Pb_3O_4) sauf PbO , les halogénures métalliques (MnCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , PbCl_2), les sels alcalins (KI , KCl etc...) et probablement les hydroxydes.
- et enfin la catégorie III groupe les surfaces très fortement inhibitrices telles que les parois métalliques et PbO .

1 - Etude mathématique succincte :

SEMENOV (41) a montré que l'étude cinétique des réactions en chaînes ramifiées revient à suivre l'évolution, au cours du temps, d'une concentration moyenne en centres actifs. Cependant le problème peut être abordé plus simplement en remplaçant cette succession de centres actifs par un seul, celui qui évolue le plus lentement.

Il est évident que la concentration du centre actif résulte de la compétition des diverses réactions de formation et de disparition. Ces différentes réactions peuvent être homogènes ou hétérogènes. Si on suppose la réaction isotherme, l'évolution du centre actif est représentée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = v_i + \text{init-hétérogène} + (f-g)n + (f'-g')n^2 + D \Delta n$$

dans laquelle :

- v_i est la vitesse d'initiation homogène
- fn et $f'n^2$ les vitesses de ramification linéaire et quadratique.
- gn et $g'n^2$ les vitesses de rupture linéaire et quadratique
- Δn représentant la rupture hétérogène et D le coefficient de diffusion.

Si l'on néglige les termes quadratiques et la consommation des réactifs, l'équation précédente devient plus simplement :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = v_i + \text{init-hétérogène} + (f-g)n + D \Delta n$$

où f et g sont constants.

Cette équation fut résolue par BURSIAN et SOROKIN (42) et on peut en représenter la solution par :

$$v = \frac{v_i}{\psi \Delta \tau} \left[\exp(\varphi t) - 1 \right]$$

où v est la vitesse de la réaction

$\Delta \tau$ représente la durée de vie moyenne du centre actif et

φ le facteur de ramification.

avec
$$\varphi = f - g - \frac{\Gamma D}{d^2}$$

Γ étant une fonction dépendant de la forme du réacteur et de son diamètre (en général).

Si on considère maintenant, non plus un centre actif, mais une concentration moyenne de centres actifs \bar{n} , l'équation différentielle devient :

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = v_i + \rho\bar{n}$$

Faisant abstraction de l'initiation hétérogène B.LEWIS et G. VON ELBE (26) explicitent la valeur de \bar{n} pour un réacteur sphérique, la rupture se faisant indifféremment en phase homogène et à la paroi. Ils aboutissent, après simplification, à l'expression suivante :

$$\bar{n} = \frac{\frac{6v_i}{\pi^2}}{\frac{\pi^2 D}{r^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2\lambda}{\epsilon r}(1-\epsilon)} - (f-g)}$$

où l'on pose

- r : rayon du réacteur
- λ : libre parcours moyen des centres actifs
- ϵ : efficacité à détruire un centre actif ($\epsilon < 1$
(10^{-3} lorsqu'un choc sur 1000 est efficace)

Considérons le dénominateur de cette équation. On remarque que le deuxième terme représente la différence entre les facteurs de vitesse de ramification et de rupture homogènes tandis que le premier exprime le facteur de vitesse de rupture à la paroi.

Pour $\frac{2\lambda}{\epsilon r} \ll 1$ le coefficient de rupture à la paroi se réduit à $\frac{\pi^2 D}{r^2}$ et pour $\frac{2\lambda}{\epsilon r} \gg 1$ celui-ci devient : $\frac{\pi^2 D}{r^2} \cdot \frac{\epsilon r}{2\lambda}$ soit $\frac{\pi^2 \epsilon \bar{v}}{8r}$ puisque $D = \frac{\bar{v}\lambda}{4}$ (\bar{v} étant la vitesse moyenne des c.a.).

2 - Interprétation physique de ces conditions limites :

Deux cas importants sont à envisager :

- Le fait que $\frac{2\lambda}{\epsilon r} \ll 1$ signifie que les centres actifs, diffusant à la surface du réacteur, y restent suffisamment longtemps de sorte que leur probabilité de destruction par collision avec la paroi est très grande. Cela ne signifie cependant pas, en général, que ϵ lui-même soit voisin de l'unité. Car, dans le domaine usuel des valeurs de diamètre de réacteur, de libre parcours moyen et de pression utilisée, des valeurs très faibles de ϵ suffisent pour rendre la surface très efficace quant à la destruction des centres actifs. Dans ce cas, la vitesse de rupture à la paroi est uniquement déterminée par le nombre de centres actifs qui l'atteignent par unité de temps. Puisque le facteur de vitesse de rupture se réduit alors à $\frac{\pi^2 D}{r^2}$, on voit que celui-ci dépendra du coefficient de diffusion D mais sera indépendant de ϵ . Il est donc proportionnel au gradient de la concentration stationnaire en centres actifs et au rapport S/V , termes qui s'exprime en $1/r$, ainsi qu'au facteur $1/r^2$ entrant dans le coefficient de diffusion. On dit alors que les centres actifs sont soumis à un régime diffusionnel.

- Quand $\frac{2\lambda}{\epsilon r} \gg 1$ la plupart des centres actifs sont réfléchis à la paroi et retournent à l'intérieur du réacteur. Dans ce cas, le gradient de concentration des centres actifs disparaît et l'on peut considérer leur répartition comme uniforme dans le réacteur. La vitesse de rupture est maintenant proportionnelle au nombre de centres actifs heurtant la surface c'est-à-dire à leur vitesse moyenne, à l'efficacité de rupture ϵ de la paroi et enfin au rapport surface-volume qui pour un réacteur sphérique est égal à $3/r$. C'est ce que nous retrouvons à partir de l'équation, le facteur de vitesse de rupture à la paroi se réduisant à $\frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{\epsilon \bar{v}}{r}$ dans le cas où $\frac{2\lambda}{\epsilon r} \gg 1$. On voit donc que les centres actifs réagiront soit en phase homogène soit à la paroi mais ne seront en aucun cas contrôlé par la diffusion. On dit alors qu'ils sont soumis à un régime cinétique.

3 - Interprétation chimique:

Comme λ varie avec chaque centre actif et que, pour un même centre actif, ϵ est tributaire de la nature de la paroi, il est du plus haut intérêt d'avoir un nombre restreint de centres actifs.

Le mécanisme de la réaction lente $\text{CH}_4\text{-O}_2$, tout comme celui de la réaction $\text{H}_2\text{-O}_2$ aux environs de la deuxième limite d'explosion, conduit à penser que les divers types de surface se différencient par le comportement de HO_2^\bullet et H_2O_2 qui viennent s'y adsorber.

Dans les conditions expérimentales généralement utilisées, aucune des surfaces de la catégorie I n'est complètement anhydre. La première étape de la réaction de rupture hétérogène de HO_2^\bullet est donc probablement la cession par la surface acide d'un ion H^+ à ce radical. On est conduit à l'hypothèse suivante :



où représente un cycle de réactions restituant éventuellement H^+ à la surface. Ceci est vérifié par le fait que H_2O_2 est dosé dans les produits de combustion de CH_4 provenant d'un réacteur de la catégorie I alors qu'il n'est pas détectable dans ceux provenant d'un réacteur de la catégorie II.

Etant donné l'absence de H_2O_2 avec les surfaces appartenant à cette dernière classe et l'inertie de la réaction dans ce cas, on pense que les produits ultimes de la réaction de HO_2^\bullet à la paroi sont H_2O et O_2 . La première étape est cette fois la cession d'un électron par la surface.



où représente un cycle de réactions pouvant éventuellement rendre un électron à la surface. Cette hypothèse permet d'expliquer simplement l'efficacité de l'inhibition d'une surface de ce type. En effet, l'inhibition augmentant de NaCl à CsCl et de KF à KI , on s'aperçoit qu'elle correspond à une augmentation de l'électropositivité des cations et des anions soit à une plus grande possibilité pour la surface de céder des électrons. Puisque dans la combustion de CH_4 , H_2O_2 peut être formé de façon homogène suivant la réaction



l'absence de H_2O_2 ne peut pas s'expliquer uniquement au moyen de la réaction β et on est amené à penser que H_2O_2 peut lui aussi être détruit à la paroi, suivant :



La destruction à la paroi de deux espèces de centres actifs est donc impliquée. Puisque l'inhibition entraînée par les surfaces métalliques est encore plus grande que celle considérée ici, il est vraisemblable que, dans le cas présent, un processus de rupture est contrôlé par la diffusion alors que l'autre ne l'est pas.

Des deux espèces HO_2^\bullet et H_2O_2 c'est HO_2^\bullet qui est le mieux adsorbé à la surface. Son processus est contrôlé par la diffusion, c'est-à-dire que l'on a $(\frac{2\lambda}{\epsilon r})_{\text{HO}_2^\bullet} \ll 1$ tandis que la molécule d' H_2O_2 , moins rapidement adsorbée, est soumise à un régime cinétique $(\frac{2\lambda}{\epsilon r})_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg 1$.

Puisqu'apparemment, l'inhibition augmente avec la capacité des surfaces à céder des électrons, on peut, à priori, supposer que les surfaces du groupe III (surfaces métalliques tel que l'argent) seront encore plus inhibitrices que celles du type II. Ces surfaces, adsorbant et détruisant rapidement H_2O_2 , les réactions (β) et (δ), y intervenant, sont cette fois toutes les deux contrôlées par la diffusion et on a :

$$(\frac{2\lambda}{\epsilon r})_{\text{HO}_2^\bullet} \text{ et } (\frac{2\lambda}{\epsilon r})_{\text{H}_2\text{O}_2} \ll 1.$$

Ceci peut être démontré expérimentalement. En effet, puisque la transformation de HO_2^\bullet par les surfaces de type II et III répond à un régime diffusionnel dans les conditions où le travail de WALSH (18) a été effectué, les variations observées dans les vitesses obtenues avec différents réacteurs des catégories II et III

doivent être entièrement dues à la capacité des surfaces à détruire H_2O_2 gazeux. On a pu montrer, effectivement, que si l'on classe les surfaces selon leur capacité à détruire cette molécule, cet ordre est exactement le même que l'ordre d'efficacité d'inhibition de ces surfaces.

On peut résumer l'ensemble des résultats dans le tableau suivant :

	HO_2^\bullet	H_2O_2
Catégorie I	$2\lambda/\epsilon_r \gg 1$	$2\lambda/\epsilon_r \gg 1$
	<ul style="list-style-type: none"> • préservé ou • $HO_2^\bullet \rightarrow (HO_2^\bullet)_{ads.} + H^+ \rightarrow$... $1/2 H_2O_2 + 1/2 O_2 + H^+$ 	préservé
Catégorie II	$2\lambda/\epsilon_r \ll 1$	$2\lambda/\epsilon_r \gg 1$
	<ul style="list-style-type: none"> $HO_2^\bullet \rightarrow (HO_2^\bullet)_{ads.} + e^- \rightarrow$... $1/2 H_2O + 3/4 O_2 + e^-$ 	<ul style="list-style-type: none"> $H_2O_2 \rightarrow (H_2O_2)_{ads.} + e^- \rightarrow$... $H_2O + 1/2 O_2 + e^-$
Catégorie III	$2\lambda/\epsilon_r \ll 1$	$2\lambda/\epsilon_r \ll 1$
	<ul style="list-style-type: none"> $HO_2^\bullet \rightarrow (HO_2^\bullet)_{ads.} + e^- \rightarrow$... $1/2 H_2O + 3/4 O_2 + e^-$ 	<ul style="list-style-type: none"> $H_2O_2 \rightarrow (H_2O_2)_{ads.} + e^- \rightarrow$... $H_2O + 1/2 O_2 + e^-$

A priori le comportement de HO_2^\bullet et H_2O_2 aux surfaces ne doit pas être très différent dans l'oxydation des hydrocarbures supérieurs. Nous allons pouvoir le vérifier au cours de notre étude sur l'isobutane.

II - INFLUENCE DES EFFETS DE PAROI SUR L'OXYDATION DE L'ISOBUTANE
ENTRE 280 et 440°C.

1 - Morphologie :

a/ Choix et obtention des surfaces

Il est bien connu que l'isobutane, hydrocarbure ramifié présente des périodes d'induction particulièrement longues. Nous avons donc choisi, afin d'éviter des temps de réaction trop considérables d'éliminer les surfaces de la classe III. Nous avons pris comme surfaces types des catégories I et II : l'acide borique et le chlorure de potassium.

Le lavage du réacteur par une solution aqueuse d'acide borique à 20% en poids, laisse, après tirage sous vide, un film d'acide cristallisé sur la paroi. Dans le domaine de température où le travail a été effectué (280 - 440°C) l'acide se déshydrate pour donner l'anhydride borique selon la réaction :



Le revêtement de KCl est obtenu selon la méthode préconisée par CHENERSKEY et BARDWELL (31). Pour déposer une certaine masse d'un sel soluble par cm^2 , il suffit d'envoyer dans le réacteur une quantité suffisante d'une solution de ce sel ayant un pourcentage en poids convenable. Le réacteur, chauffé à 80°C dans un bain d'eau, est alors relié à une pompe pour évaporation du solvant. Le réacteur est continuellement agité, pendant cette opération, de façon que le dépôt soit uniformément réparti sur toute la surface. Nous avons pu ainsi, à partir d'une solution de KCl à 20% en poids, obtenir un recouvrement raisonnablement uniforme d'environ 2 mg par cm^2 .

Une telle quantité de sel déposé donne un effet certainement maximum. En règle générale, l'accroissement du dépôt entraîne une augmentation de l'inhibition.

LEWIS et VON ELBE (26) le constatent en remarquant que le passage d'un dépôt léger à revêtement plus épais en KCl déplace, d'une trentaine de degrés, l'extrémité de la péninsule d'explosion du mélange $2 H_2 + O_2$. Cependant CHENERSKEY et BARDWELL (31) montrent en étudiant la limite d'apparition de flamme froide (FF) dans l'oxydation du n-butane à 300 torrs, que l'inhibition n'augmente pas indéfiniment avec l'épaisseur du revêtement et qu'un dépôt supérieur à $0,9 \text{ mg par cm}^2$ devient sans effet.

Il est nécessaire, après une série de manipulations avec un recouvrement, de pouvoir revenir aux conditions initiales par le nettoyage du réacteur. Pour ce faire, celui-ci est lavé à l'eau puis à l'acide nitrique dilué. Il est ensuite laissé une heure au contact d'une solution fraîche d'acide nitrique et d'acide sulfurique portée à environ 100°C . Le réacteur est enfin lavé à l'eau distillée chaude puis froide. Après un tel traitement la surface est identique à celle d'un réacteur propre à paroi acide.

b/ Diagrammes isochores :

Afin de s'assurer de l'importance des effets de surface nous avons étudié les variations intervenant dans la morphologie en établissant un diagramme isochore isobutane-oxygène : 1-1 pour chaque revêtement (fig. 5 et 6). Leur comparaison permet de constater :

- le relèvement des limites de flamme normale (FN) et de flammes froides (FF)
- la disparition de la 4ème flamme froide
- le rétrécissement du domaine du pic d'arrêt (PA)
- l'élargissement du domaine de coefficient négatif de température.

lorsqu'on passe du revêtement d'anhydride borique à celui de chlorure de potassium.

Ces caractéristiques sont en accord avec les observations relevées dans la littérature.

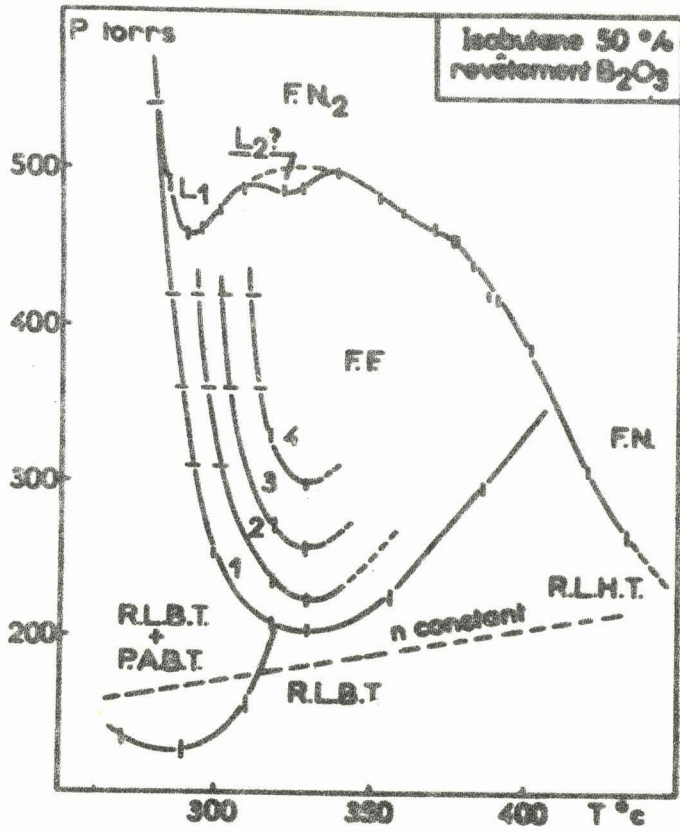


Fig. 5

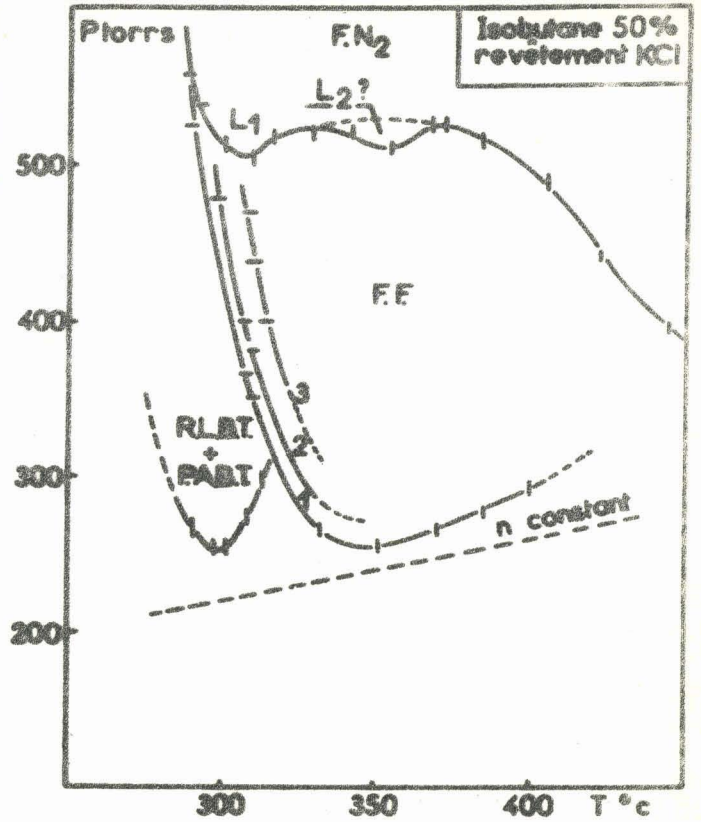


Fig. 6

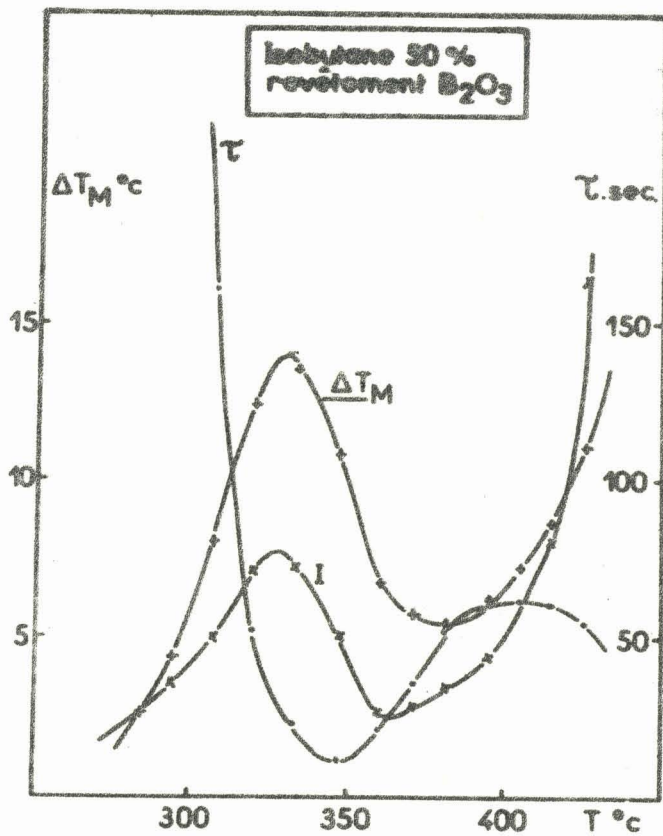


Fig. 7

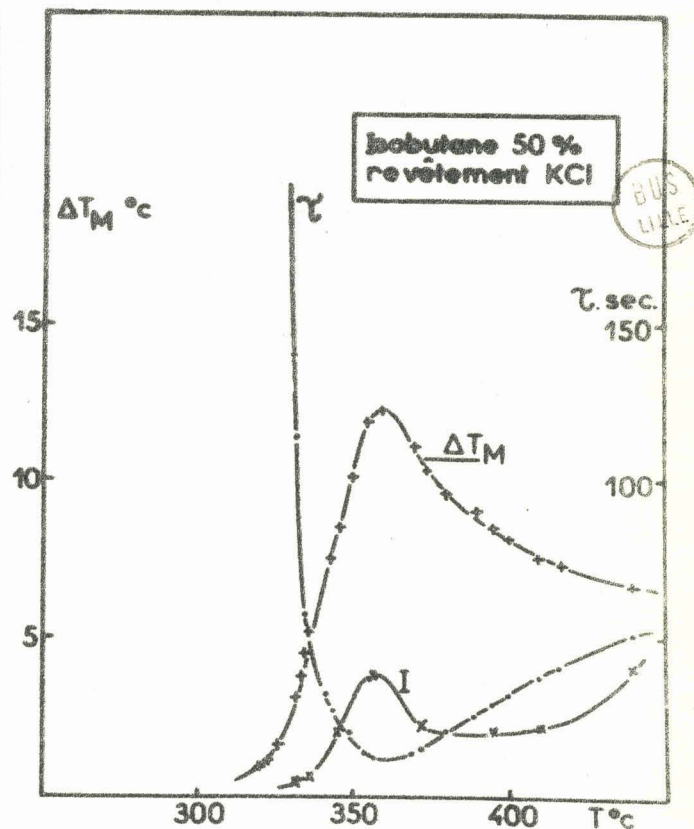


Fig. 8

La détermination des températures limites d'apparition de la flamme normale (FN) ou de la flamme normale de deuxième stade (FN₂) à une pression donnée et, inversement, des pressions limites à une température donnée met également en valeur l'effet inhibiteur présenté par les surfaces de KCl.

Surface	Température minimum en °C pour FN à 400 torrs	Pression minimum en torrs pour FN à 420°C.
B ₂ O ₃	395	310
KCl	440	425

L'examen plus approfondi de la limite d'inflammation normale de second stade révèle l'existence de deux lobes : un lobe, qui est plus accentué pour B₂O₃ que pour KCl, et un second lobe que nous observons pour la première fois dans le cas de l'isobutane. Il s'agit peut-être d'un lobe L₂ si l'on se réfère à la nomenclature de WALSH (43). La ligne pointillée représente la limite déterminée quand on passe du domaine de flammes froides à celui de l'inflammation normale de second stade. Le trait plein (limite généralement considérée) correspond au chemin inverse. Ce second lobe est également observé dans les mêmes conditions paramétriques avec un réacteur en silice non recouvert, cylindrique et de même volume (44).

Considérons à présent l'influence des parois sur les divers aspects physico-chimiques de la réaction lente en fonction de la température et du temps. Cette étude constitue un complément indispensable à l'étude comparée des morphologies. L'intérêt de cette manière de faire a été particulièrement mis en évidence par les travaux réalisés sur le butane au laboratoire (45 46).

2 - Evolution des divers aspects physico-chimiques de la réaction lente :

a/ En fonction de la température :

Cette étude concerne l'évolution des différents aspects physico chimiques relevés au maximum de vitesse de la réaction lente entre 280 et 440°C.

Nous considérons du point de vue physique (fig. 7 et 8) la période d'induction : τ , l'émission lumineuse : I et la variation de température : ΔT_M et du point de vue chimique (fig. 10, 12, et 11, 13), la formation globale des principaux produits réactionnels. Il s'agit essentiellement des hydrocarbures saturés ou non, des aldéhydes, de l'hydroperoxyde de tertiobutyle et du peroxyde d'hydrogène.

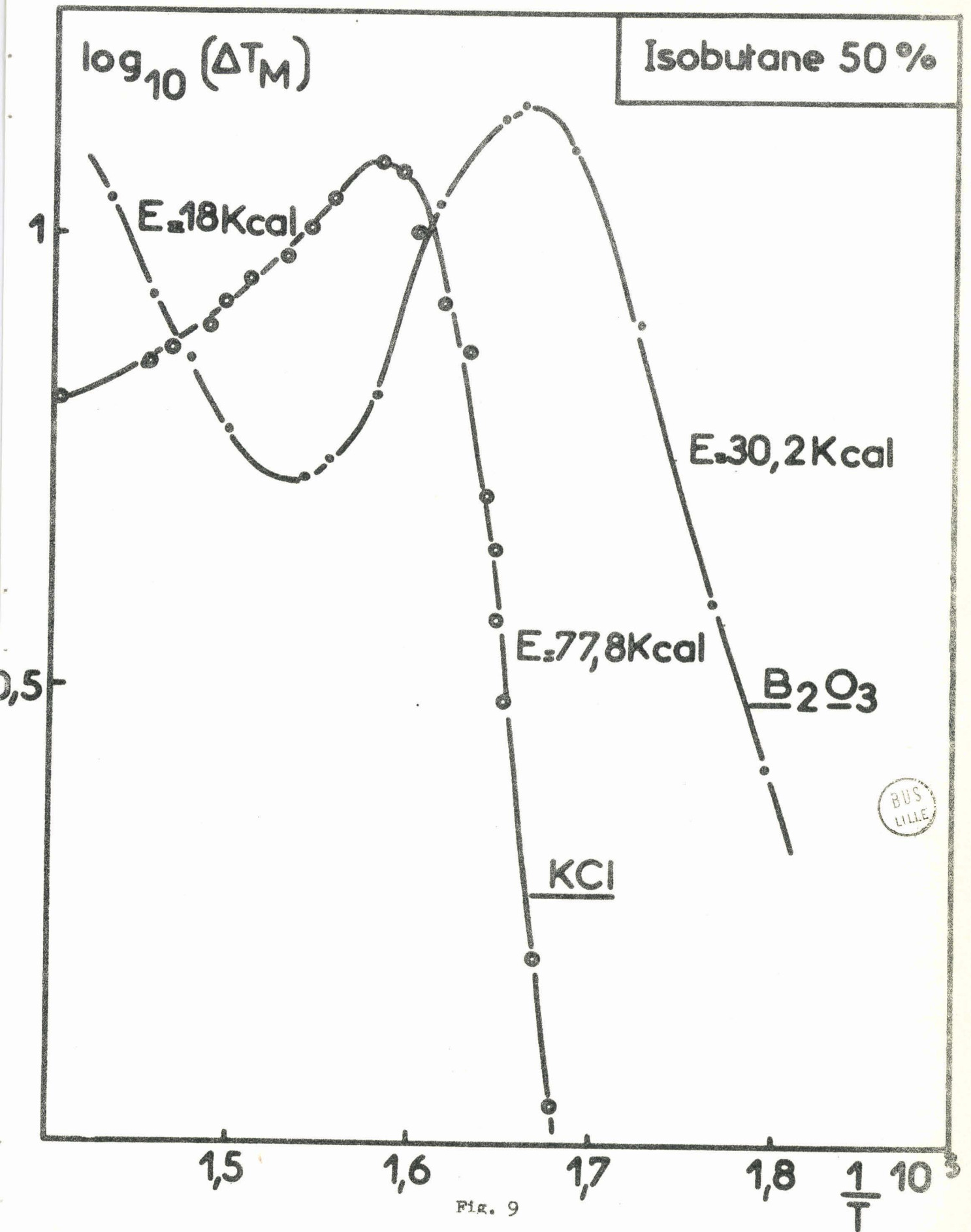
Nous opérons à nombre de moles initiales constant. Cependant, en raison de la longueur des périodes d'induction obtenues à basse température avec le réacteur recouvert de KCl, il ne nous a pas été possible d'entreprendre cette étude avec un nombre de moles identique pour les deux revêtements.

Réacteur recouvert de B_2O_3

Toutes les expériences décrites sont réalisées en introduisant initialement $5,2 \cdot 10^{-4}$ mole de mélange à 50% d'isobutane dans le réacteur.

Au minimum du domaine d'inflammation froide (vers 330°C) correspond, dans le domaine de réaction lente, une zone de réactivité maximale. Elle se manifeste par une amplitude maximale de l'élévation de température ΔT_M et de l'émission lumineuse I (fig. 7) et par un maximum sur les courbes d'évolution des éthyléniques (fig. 10) et du peroxyde d'hydrogène (fig. 12).

De 330 à 350°C ΔT_M et I diminuent progressivement alors que la période d'induction τ se raccourcit de plus en plus pour atteindre une valeur minimale à 350°C. A cette température le taux de conversion en % de l'isobutane (fig. 10) est le plus faible de toute la gamme de température considérée. Ce fait est important car il permet de comprendre pourquoi l'ensemble des produits réactionnels passent par un minimum à 350°C.



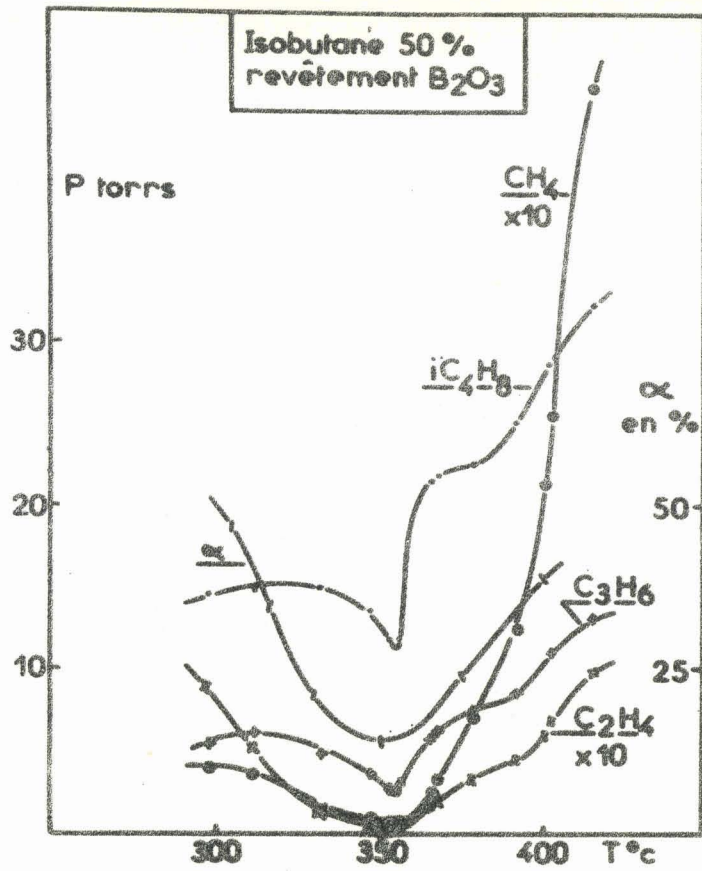


Fig. 10

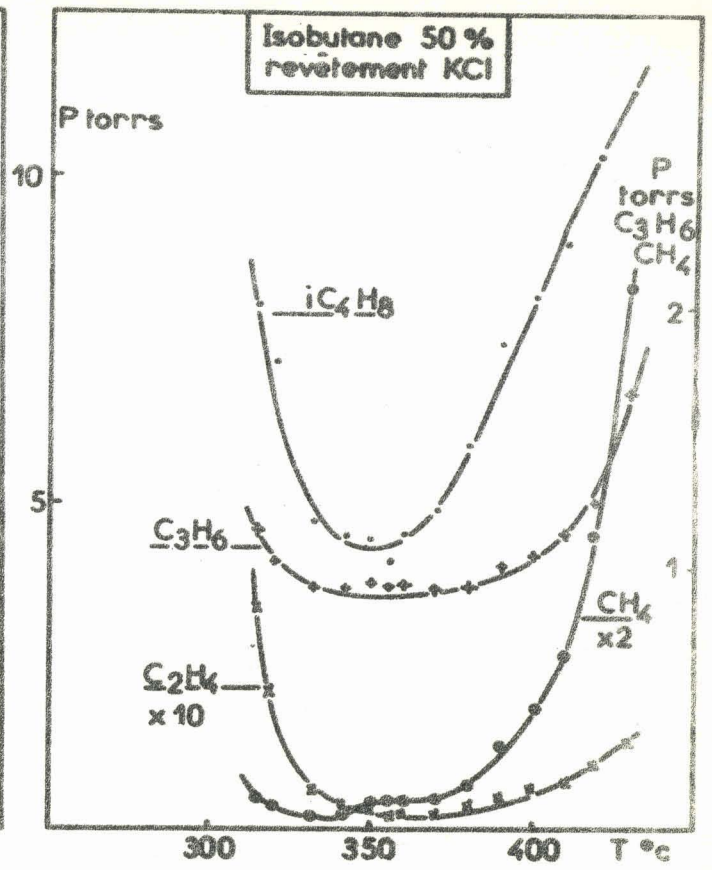


Fig. 11

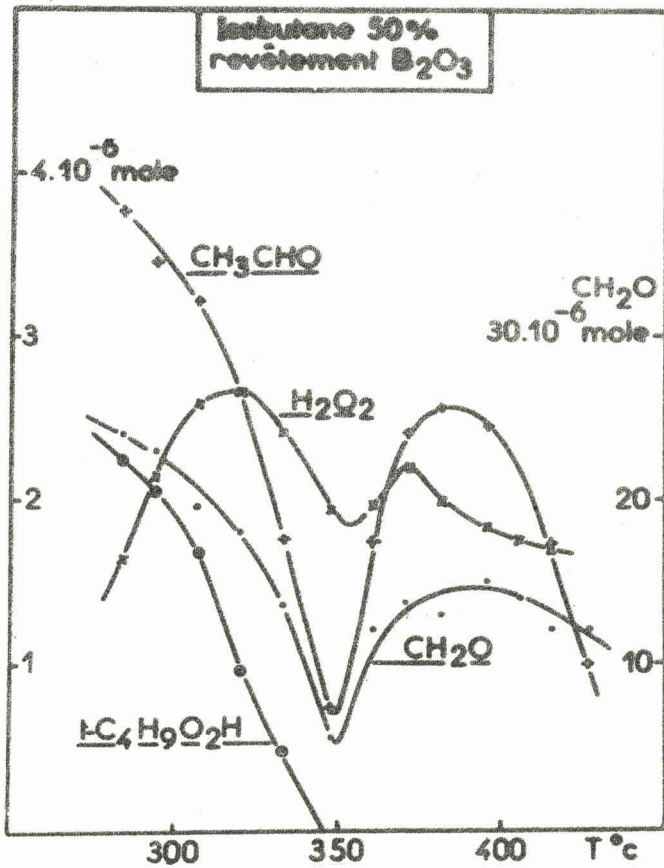


Fig. 12

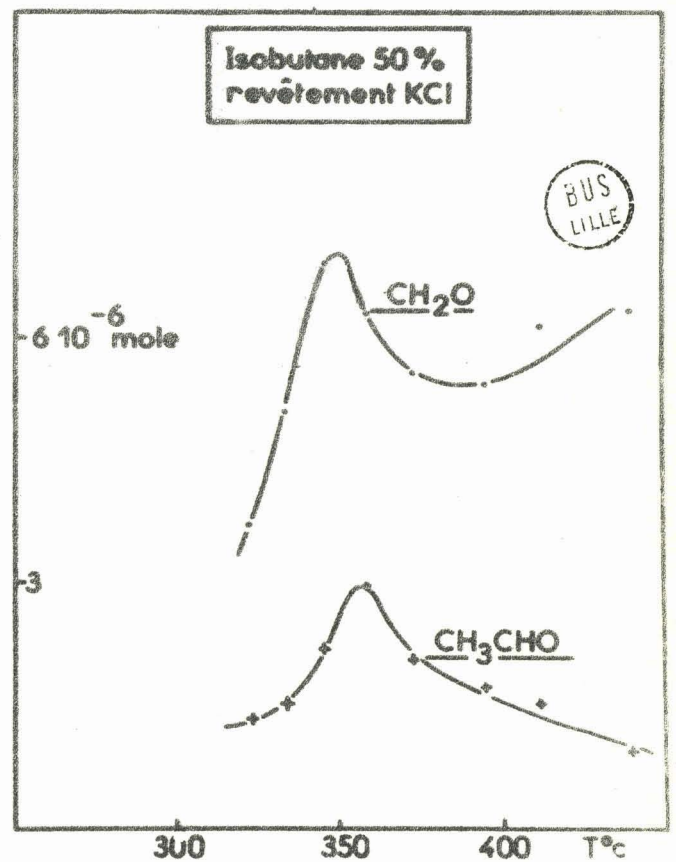


Fig. 13

D'autre part, il est intéressant de noter que c'est vers 350°C que l'hydroperoxyde du tertiobutyle semble disparaître complètement du milieu réactionnel. Les quantités sont en effet devenues si faibles qu'elles ne sont plus décelables en polarographie.

Enfin, le comportement de I , ΔT_M et des éthyléniques vers 380°C (fig. 7 et 10) suggère l'apparition du mécanisme de haute température.

Réacteur recouvert de KCl

L'ensemble des réactions conduites avec ce recouvrement a été réalisé avec $6,55 \cdot 10^{-4}$ mole de mélange 1-1.

L'obtention du minimum du domaine d'inflammation froide vers 350-360°C suppose également l'existence d'une zone de réactivité maximale dans le domaine de réaction lente de basse température. Cette réactivité maximale se traduit du point de vue physique (fig. 8) par un maximum sur les courbes d'évolution de I et ΔT_M et par un minimum sur celle de la période d'induction τ . Quant aux éthyléniques, ils atteignent à cette température leur valeur minimale alors que les aldéhydes passent par un maximum (fig. 11 et 13).

Ce type de recouvrement se caractérise par l'absence totale de peroxyde d'hydrogène et d'hydroperoxyde de tertiobutyle dans les conditions opératoires envisagées. Notons cependant que quelques traces d'hydroperoxyde ont été détectées dans le domaine du pic d'arrêt de basse température.

L'examen des divers aspects physico-chimiques enregistrés avec KCl confirme l'importance du coefficient négatif défini par la morphologie. La zone du coefficient négatif de température s'étend de 350 à 440°C sans qu'il nous soit possible de déceler l'apparition du mécanisme de haute température.

En traçant $\log(\Delta T_M)$ en fonction de la température, nous pouvons déterminer les énergies d'activation globales et apparentes de la réaction de basse et de haute température pour B_2O_3 ; mais seule l'énergie

d'activation apparente de la réaction de basse température peut être évaluée dans le cas de KCl. Nous obtenons les valeurs suivantes en Kcal.

	B_2O_3	KCl
Basse température	30,2	77,8
Haute température	18	-

La comparaison de ces diverses valeurs confirme l'effet inhibiteur marqué du recouvrement de KCl. L'énergie d'activation correspondant à ce revêtement est en effet deux fois plus importante que celle obtenue avec B_2O_3 dans le domaine de basse température.

b/ En fonction du temps :

Afin de mieux se rendre compte de l'inhibition introduite en recouvrant le réacteur de KCl, nous étudions, pour les deux revêtements, la réaction en fonction du temps pour des conditions initiales rigoureusement identiques, à savoir $P = 190$ torrs et $T = 347^\circ C$.

L'évolution des produits, déjà considérés au paragraphe précédent, est représentée sur les figures 14 et 16 pour le revêtement de B_2O_3 et sur les figures 15 et 17 pour le recouvrement de KCl.

L'élévation maximale de température atteinte par la réaction est environ six fois moins importante avec KCl que celle relevée avec B_2O_3 . Il en est de même pour la période d'induction. Du point de vue chimique, le comportement de l'isobutène est remarquable. En effet sa formation s'avère indépendante de la nature des parois alors que celle de tous les autres produits s'en trouve fortement modifiée. L'isobutène semblerait donc essentiellement formé en phase homogène dans les conditions de température et de pression utilisées. A $347^\circ C$, l'isobutène se comporte très nettement comme un produit final avec KCl. Il n'en est pas tout à fait de même avec B_2O_3 . En effet avec ce recouvrement il passe par un léger

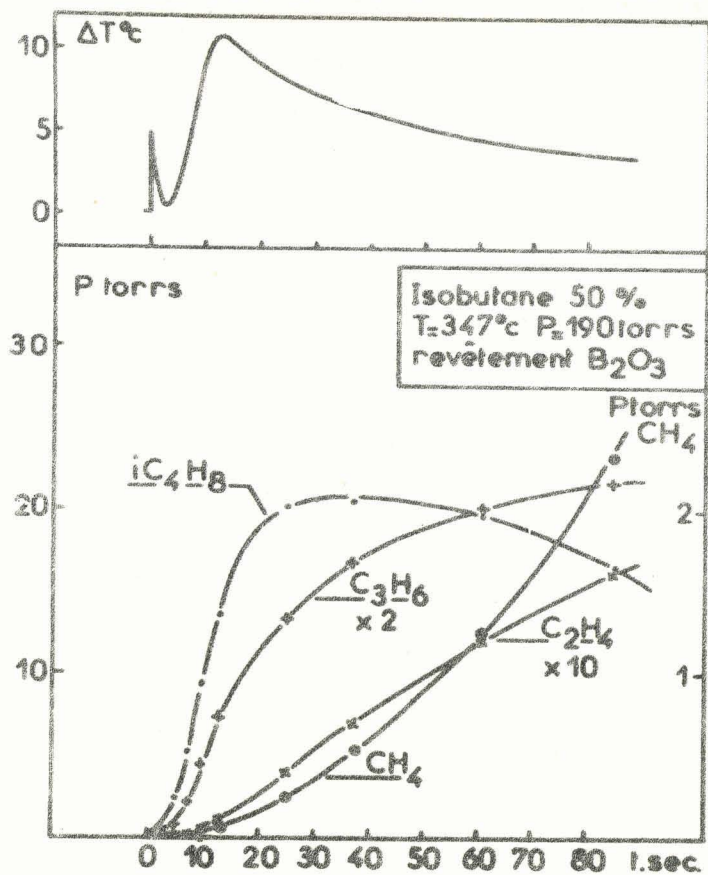


Fig. 14

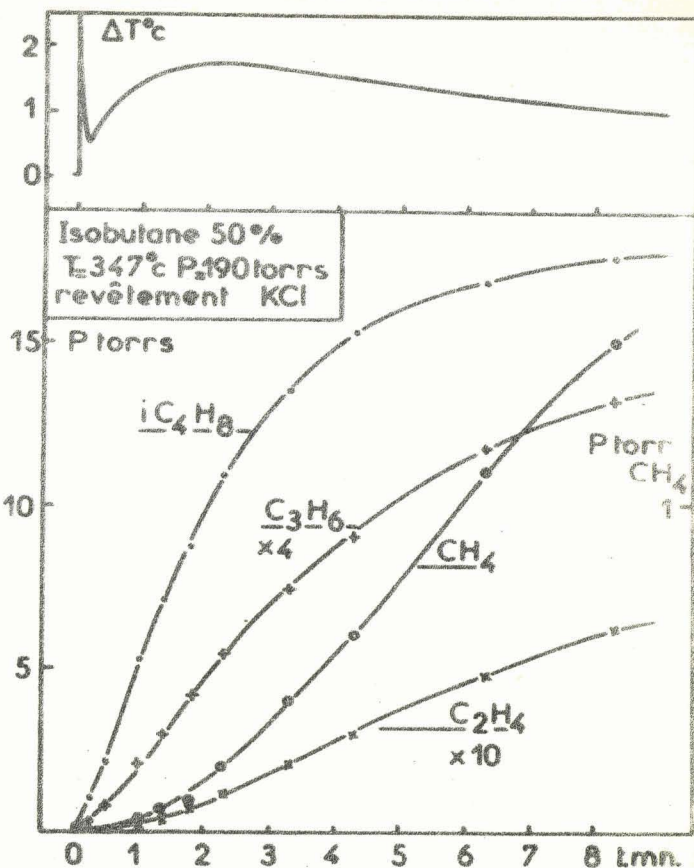


Fig. 15

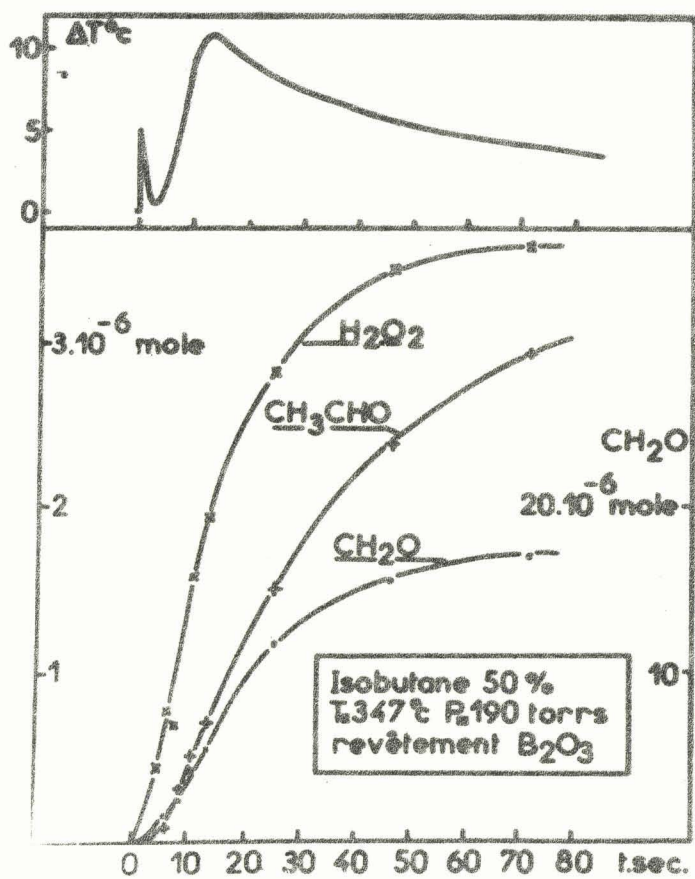


Fig. 16

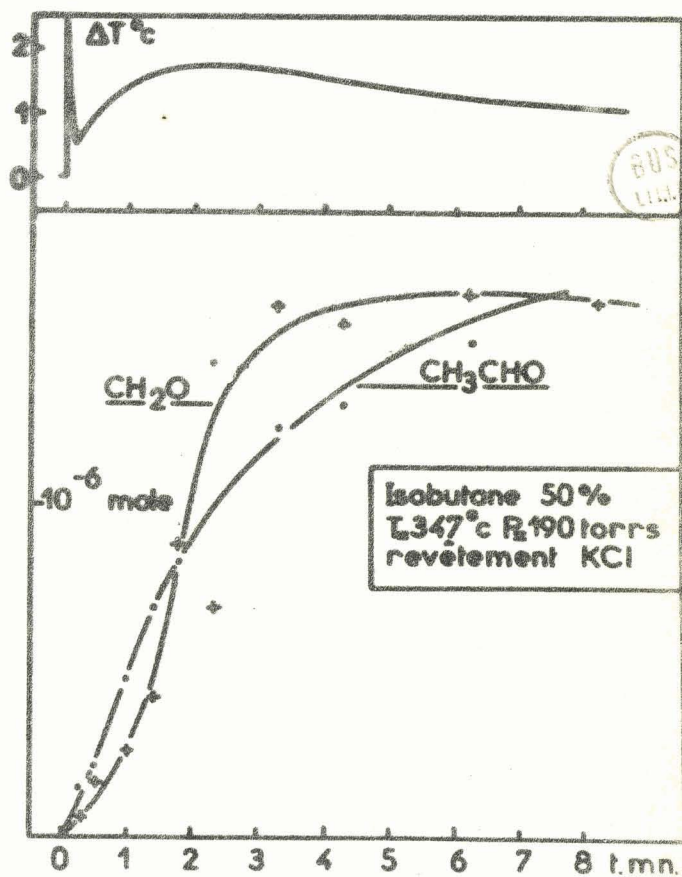


Fig. 17

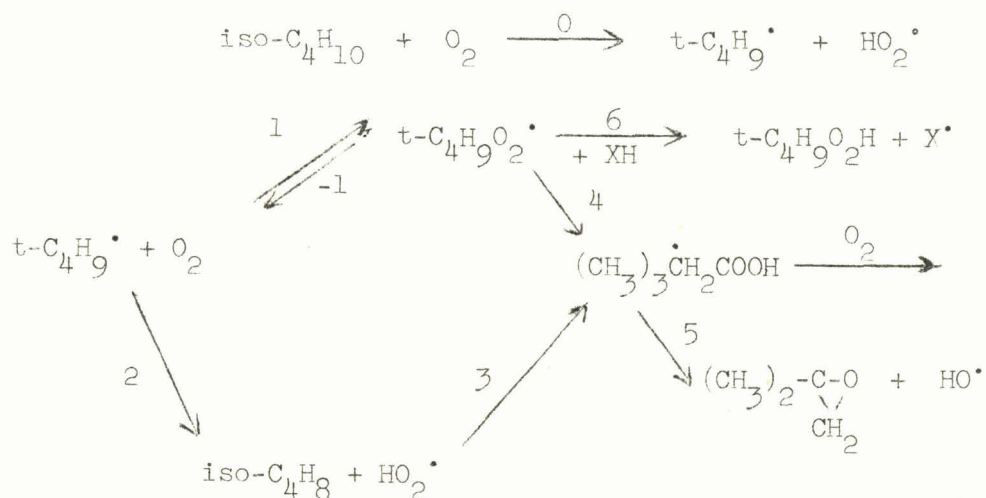
maximum qui cependant ne coïncide pas avec le maximum de vitesse.

3 - Interprétation des résultats :

En ce qui concerne la nature de l'agent dégénérant la ramification, l'isobutane fait encore l'objet de controverses entre les tenants de la théorie peroxidique qui font jouer ce rôle à l'hydroperoxyde de tertio-butyle et ceux de la théorie oléfinique qui l'attribue aux produits d'oxydation de l'isobutène.

L'isobutène, comme l'hydroperoxyde de tertio-butyle et le peroxyde d'hydrogène, sont des produits de la chaîne primaire de l'oxydation de l'isobutane à 310°C (1). Mais seuls l'oléfine conjuguée et l'hydroperoxyde peuvent conduire plus ou moins directement à une ramification entre 280° et 440°C, la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène par rupture du pont peroxydique n'intervenant que vers 470°C.

En se basant sur des données cinétiques et thermodynamiques, SAWERYSYN (1) montre que la formation de ces produits primaires, dans la zone de température considérée, résulte essentiellement de l'oxydation des radicaux tertio-butyles. A partir du schéma général proposé par FISH (47), nous pouvons écrire l'ensemble des réactions responsables de la formation de l'isobutène et de l'hydroperoxyde de tertio-butyle. Nous avons:



L'existence des réactions réversibles 1 et -1 ne signifie en aucune façon que les conditions d'équilibre soient atteintes dans le milieu réactionnel.

Examinons à présent comment ces composés, en évoluant ultérieurement peuvent donner naissance à une réaction en chaînes ramifiées dégénérées.

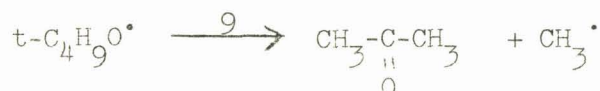
L'hydroperoxyde, formé par abstraction d'un hydrogène mobile sur un donneur XH moléculaire (l'isobutane essentiellement) ou radicalaire (HO_2^\bullet) selon la réaction 6, peut se décomposer en phase homogène par rupture du pont peroxydique.



Il y a donc multiplication de centres actifs. Les radicaux tertio-butoxy et hydroxyle propagent alors la chaîne en réagissant avec l'hydrocarbure initial.



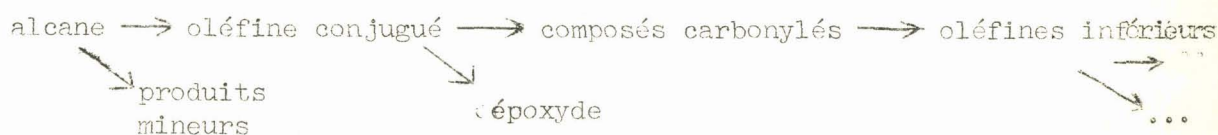
ou bien, en ce qui concerne les radicaux tertio-butoxy, par simple décomposition selon :



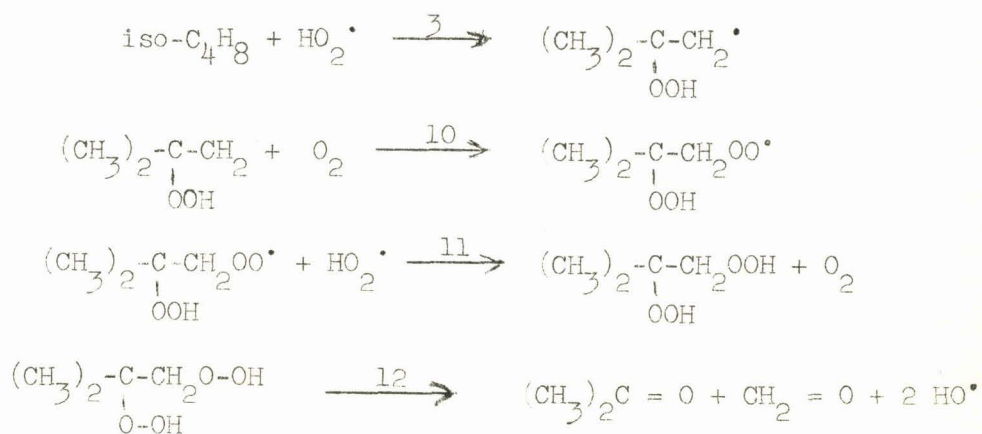
c'est ce type de ramification que proposent les tenants de la théorie peroxydique. (48,49,50).

La théorie oléfinique, plus récente, a été postulée par KNOX (51) en 1965, à la suite de travaux réalisés sur l'éthane et l'éthylène (52), le propane (53,54) et le propène (55), l'isobutane (35,56) et l'isobutène (35,57). L'ensemble de ces travaux se caractérise par la détermination, en chromatographie en phase gazeuse, des produits primaires de l'oxydation de ces divers hydrocarbures à partir de 300°C. Ils montrent que 80% environ de l'alcane consommé dans les toutes premières étapes de la réaction (taux de conversion de l'ordre de 1 à 2%) s'est transformé

en oléfine conjugué. Le rapport oléfine conjugué/alcane consommé diminue ensuite très rapidement pour atteindre une valeur à peu près stationnaire (50,51) quand 10% de l'alcane initial a été consommé. De même, l'analyse chromatographique des produits primaires de l'oxydation des oléfines révèle que 80% de l'oléfine consommé dans les premières étapes de la réaction fournit des composés carbonylés. Compte tenu de ces résultats expérimentaux, KNOX (51) propose un nouveau mécanisme pour l'oxydation de basse température des hydrocarbures entre 300 et 400°C qui se traduit schématiquement par la filiation suivante :



Cette filiation est basée sur la conversion des radicaux HO_2^\cdot peu réactifs en radicaux HO^\cdot très réactifs. En appliquant à l'oléfine conjugué de l'isobutane le mécanisme proposé par KNOX (51), nous obtenons :



Si l'on suppose le dihydroperoxyde moléculaire formé par la réaction 11 suffisamment instable pour ne pas retarder la ramification de la réaction 12, alors le schéma de KNOX est strictement équivalent à la réaction de propagation suivante :



Il est donc manifeste que, si les composés carbonylés obtenus sont stables dans le domaine de basse température, le mécanisme de KNOX est inapplicable. Par contre, si ces composés carbonylés sont oxydables, une ramification de la chaîne peut apparaître par la réaction suivante :



Le mécanisme de KNOX représenterait donc la chaîne primaire qui, au cours de la période d'induction, accumulerait le ou les composés critiques à l'origine de la ramification. Cette hypothèse fut suggérée par KNOX (58). SEMENOV⁽⁵³⁾ semble démontrer que le mécanisme de KNOX ne peut en aucune façon présenter un caractère autocatalytique, puisque la réaction devient rapidement stationnaire avec la réaction de rupture 11. En fait, il suffit de remarquer, que la réaction 11, qui se comporte comme une réaction de rupture de chaînes si le donneur d'hydrogène est le radical HO_2^{\cdot} , devient simplement une réaction de propagation avec un donneur d'hydrogène moléculaire tel que l'hydrocarbure initial. C'est d'ailleurs, vraisemblablement le cas avec l'isobutane qui présente un hydrogène tertiaire particulièrement mobile.

En conséquence, la théorie oléfinique n'est applicable à l'oxydation de basse température de l'isobutane que si le formaldéhyde ou l'acétone sont oxydables entre 300 et 400°C. S'il ne fait aucun doute que le formaldéhyde est un produit final dans ce domaine de température, le problème reste posé quant à l'acétone. C'est une question importante que nous tenterons d'élucider ultérieurement. Quoiqu'il en soit, le comportement de l'isobutène en fonction du temps et pour diverses températures pourra déjà donner des indications sur son éventuelle participation à la chaîne primaire.

Type de ramification dans le domaine de basse température :

Avec le réacteur recouvert de B_2O_3 , l'isobutène semble se comporter comme un produit final à 347°C (fig. 14) malgré la légère consommation relevée en fin de réaction. Il nous est permis de penser à fortiori qu'il en est de même à basse température. Ce résultat paraît en fait assez paradoxal, si l'on se rappelle que les recouvrements

Isobutane 50%
revêtement KCl
 $(iC_4H_8) = f(t)$

P torrs

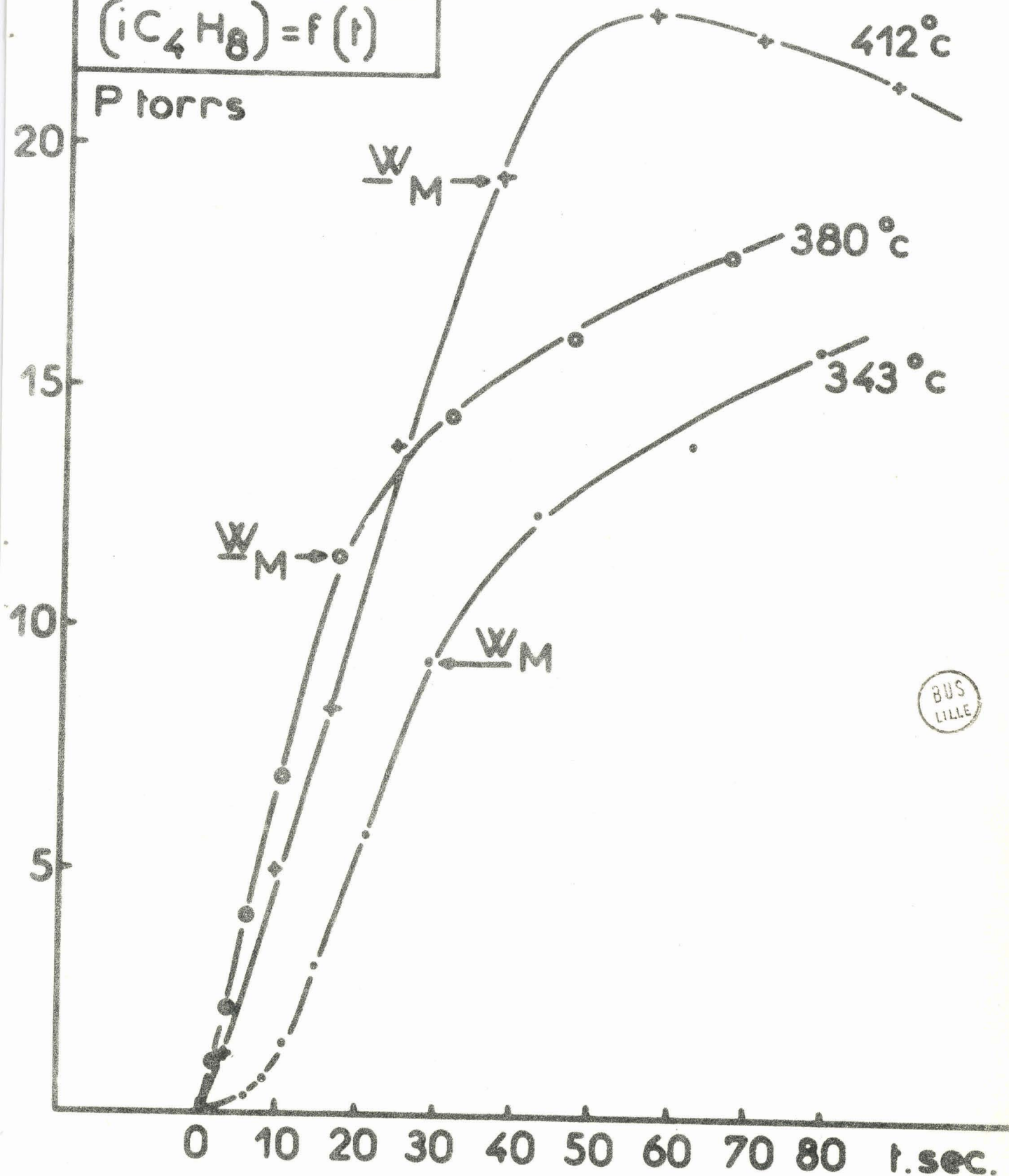


Fig. 18

d'anhydride borique préservent de la destruction hétérogène les radicaux HO_2^\cdot . On peut donc s'attendre à priori, à une concentration partielle stationnaire plus importante des radicaux HO_2^\cdot , dans le milieu réactionnel, ce qui devrait, en toute logique, encore accentuer la consommation de l'isobutène. En fait il est vraisemblable que la réaction de recombinaison en phase homogène des radicaux HO_2^\cdot selon :



l'emporte dans nos conditions opératoires sur la réaction d'addition avec l'isobutène.

Les résultats obtenus avec le réacteur recouvert de KCl sont plus significatifs. L'absence totale de peroxyde d'hydrogène dans tout le domaine de température considéré confirme l'efficacité de cette surface à détruire les radicaux HO_2^\cdot selon le processus suivant :



L'addition des radicaux HO_2^\cdot sur la double liaison de l'oléfine conjugué (réaction 3) est alors pratiquement inexistante. Comme le montre la figure 18, l'isobutène s'accumule à 343°C et 380°C. Il commence seulement à disparaître en fin de réaction vers 412°C. Ce composé ne semble donc jouer aucun rôle dans le domaine de basse température.

La théorie oléfinique ne pouvant pas s'appliquer dans nos conditions opératoires, contrairement à ce qui avaient pu laisser entrevoir de précédents résultats (1), nous sommes tout naturellement conduit à considérer la validité de la théorie peroxydique.

La théorie peroxydique fait jouer à l'hydroperoxyde à même nombre de carbone que l'alcane initial le rôle d'agent dégénérateur.

Si l'on considère la réaction lente développée dans le réacteur recouvert de KCl, il est surprenant de constater l'absence totale de ce composé dans tout le domaine de température considéré.

Cependant, l'ayant décelé à plus basse température dans le domaine d'existence du "pic d'arrêt" il est fort probable que l'hydroperoxyde de tertiobutyle soit tout de même formé dans le réacteur mais en quantité trop faible pour être détectée avec nos moyens analytiques.

Il semblerait donc que les radicaux peroxyde soient notablement détruits à la paroi. L'inhibition des réactions d'oxydation à basse température, conduites dans un réacteur recouvert de KCl, serait alors une conséquence de la destruction des radicaux HO_2^\cdot et RO_2^\cdot . La destruction importante de ces radicaux se traduirait par la suppression quasi-complète des réactions de formation des composés à l'origine de la ramification.

En ce qui concerne le réacteur recouvert de B_2O_3 , nous avons mis en évidence des quantités notables d'hydroperoxyde de tertiobutyle. Ces quantités décroissent rapidement avec la température (fig. 12). Au delà de 347°C , l'hydroperoxyde n'est plus détectable.

En conséquence, l'isobutène semble ne pas intervenir dans le mécanisme de basse température. Par contre, nos résultats s'interprètent de façon assez cohérente dans le cadre de la théorie peroxydique. Toutefois, il sera intéressant d'effectuer le dosage en fonction du temps de l'isobutène et de l'hydroperoxyde de tertiobutyle entre 300 et 350°C pour préciser la nature de l'intermédiaire à l'origine de la ramification.

Le coefficient négatif de température :

L'existence d'un coefficient négatif de température est générale dans l'oxydation des hydrocarbures. Il exprime le fait que la vitesse globale de la réaction décroît quand on élève la température. C'est une zone de transition entre le mécanisme de basse et de haute température. Aussi est-il évident que toute modification apportée au développement des ramifications de basse et haute température se traduira du point de vue morphologique par un coefficient négatif plus ou moins prononcé.

L'étude de l'influence des parois sur les phénomènes d'oxydation est significative à cet égard. Avec le recouvrement d'anhydride borique, le coefficient négatif de température de l'isobutane apparaît entre 330 et 380°C (fig. 5 et 7), alors qu'avec le chlorure de potassium il s'étend de 350 à 440°C et peut être plus (fig. 6 et 8).

L'élargissement du coefficient négatif de température quand on passe du recouvrement de B_2O_3 à celui de KCl suggère l'intervention des radicaux HO_2^\cdot dans l'établissement du mécanisme de haute température, compte tenu des propriétés respectives de ces deux recouvrements.

De plus l'apparition du coefficient négatif semble correspondre à la disparition rapide de l'hydroperoxyde du milieu réactionnel. Cette disparition, quand la température augmente, résulte non seulement de l'augmentation de la vitesse de décomposition de ce produit mais aussi de la disparition des radicaux peroxyde suivant la réaction-1.



Type de ramification dans le domaine de haute température :

Il ne fait aucun doute que l'isobutène joue un rôle primordial dont l'oxydation de l'isobutane à haute température, si l'on considère son évolution en fonction du temps sur les figures 14 et 18, et en fonction de la température sur les figures 10 et 11. Nous constatons que la formation de ce produit croit très rapidement avec la température et d'autre part qu'il commence à se consommer en fin de réaction quand on quitte le coefficient négatif.

2 ème P A R T I E

E T U D E T H E R M O M E T R I Q U E

Cette seconde partie est consacrée à l'étude des divers aspects thermiques des phénomènes d'oxydation et de combustion de l'isobutane.

Toutes les expériences décrites sont réalisées avec un recouvrement d'anhydride borique.

1 - Aspect thermique du "Pic d'arrêt" :

L'étude physico-chimique de l'oxydation lente des hydrocarbures, dans le domaine de basse comme de haute température, met en évidence un phénomène transitoire en fin de réaction. Il s'agit du "pic d'arrêt" défini ainsi par LUCQUIN (60) en raison de ses caractéristiques physiques. Il se manifeste, en effet, par une brusque émission lumineuse, une accélération momentanée de la vitesse, suivie d'un arrêt rapide de la réaction qui, du point de vue thermique, se traduit par une chute brutale de la température. Ce comportement thermique de fin de réaction a été noté par de nombreux auteurs, mais seuls BEN AIM et LUCQUIN (61) dans le cas du n-pentane et SAWERYSYN (1) dans celui de l'isobutane ont enregistré une légère élévation de température durant la phase auto-accélérée du phénomène. Ce léger caractère explosif, associé à une pulsation de pression dans le cas de l'isobutane, n'est décelé que dans la zone des fortes concentrations en hydrocarbures. VANPEE (62), en mesurant la vitesse d'oxydation de haute température du formaldéhyde à l'aide d'un thermomètre à résistance, observe un arrêt plus ou moins brusque en fin de réaction pour des mélanges riches en combustible. En effectuant des mesures identiques avec un réacteur recouvert d'anhydride borique, une pulsation thermique vient précéder cette chute de température.

Il nous semble donc intéressant d'entreprendre une nouvelle étude des divers aspects physiques du pic d'arrêt de basse température de l'isobutane avec un recouvrement d'anhydride borique. Nous pouvons penser à priori que ce type de recouvrement (catégorie I) va accentuer le caractère explosif du "pic d'arrêt". En effet, comme le montre notre étude précédente sur les effets de parois, il limite considérablement la décomposition hétérogène de HO_2^\bullet , H_2O_2 et probablement de RO_2H et RO_2R .

Isobutane-oxygène
T=298°C - P=190torrs

50%RH

80%RH

1 mn

I

I

$$\frac{d(\Delta P)}{dt}$$

$$\frac{d(\Delta P)}{dt}$$

ΔT

ΔT

BUS
LILLE

Fig. 19

Cette propriété est importante, car le "pic d'arrêt" résulte sans doute de la décomposition homolytique d'un peroxyde, probablement le peroxyde de tertio-butyle et de méthyle dans le cas de l'isobutane (1) selon la réaction suivante :



Les radicaux libérés engendrent une nouvelle réaction en chaînes jusqu'à consommation des dernières traces d'oxygène(74). Et c'est la chaleur dégagée par cette auto-accélération que nous détectons quand ce processus est suffisamment intense.

Nous avons donc réalisé les enregistrements simultanés de l'émission lumineuse I, de la dérivée de la variation de pression $W = \frac{d(\Delta P)}{dt}$ et de la variation de température ΔT en fonction du temps, pour diverses fractions molaires en hydrocarbure. Nous ne représentons sur la figure 19 que les courbes obtenues pour deux fractions molaires types, appartenant à chacune des zones d'existence du "pic d'arrêt", à savoir :

- 50% RH pour le domaine de réaction lente avec "pic d'arrêt" séparé de son maximum de vitesse.
- et 80% RH, pour celui où le "pic d'arrêt" et le maximum de vitesse sont superposés.

Ces enregistrements illustrent les divers aspects physiques du "pic d'arrêt" que nous avons précédemment énoncés. De plus, ils révèlent l'apparition d'une légère élévation de température dans tout le domaine d'existence du phénomène, contrairement à ce qui fut obtenu avec un réacteur en silice (1). Cette élévation de température est de l'ordre de 0,15°C et ne dépasse guère 0,3°C dans le cas le plus favorable. Ce résultat confirme le rôle des composés peroxydiques à l'origine du "pic d'arrêt".

On peut remarquer que les courbes $\Delta T = f(t)$ se caractérisant par un pic thermique initial plus ou moins important. Ce pic correspond à l'introduction des gaz initiaux dans le réacteur et permet donc de définir le temps zéro de la réaction.

Il résulte de la compétition entre le refroidissement de l'enceinte réactionnelle lors de l'introduction des réactifs et de l'échauffement immédiat du milieu provoqué par la compression des gaz.

2 - Aspect thermique des flammes froides :

a/ Détermination de l'élévation de température critique ΔT_{cr}

La théorie thermique des explosions développée respectivement par SEMENOV (63) et FRANK-KAMETSKII (64), prévoit une valeur critique de l'élévation de température du mélange réactionnel pour laquelle apparaîtra l'explosion. Soit ΔT_{cr} cette élévation de température. Ces auteurs considèrent qu'il s'établit un état stationnaire entre la chaleur dégagée par la réaction et celle dissipée par conduction. La diffusion de matière et le transfert de chaleur par convection sont négligés. C'est la rupture de l'équilibre thermique envisagé qui serait à l'origine de l'explosion.

SEMENOV suppose que la distribution de la température à l'intérieur du volume réactionnel est uniforme, et que les échanges de chaleur ne s'effectuent qu'à la paroi du réacteur. Il aboutit alors à la relation suivante :

$$\Delta T_{cr} = \frac{RT_o^2}{E}$$

où l'on a posé :

- R = constante des gaz parfaits
- T_o = température interne de la paroi
- R = énergie d'activation de la réaction considérée.

La théorie de SEMENOV présente l'inconvénient de négliger l'existence du gradient de température mis en évidence, par de nombreux auteurs, le long de l'axe du réacteur. Nous avons d'ailleurs pu, nous même, le constater très facilement avec notre dispositif de mesure.

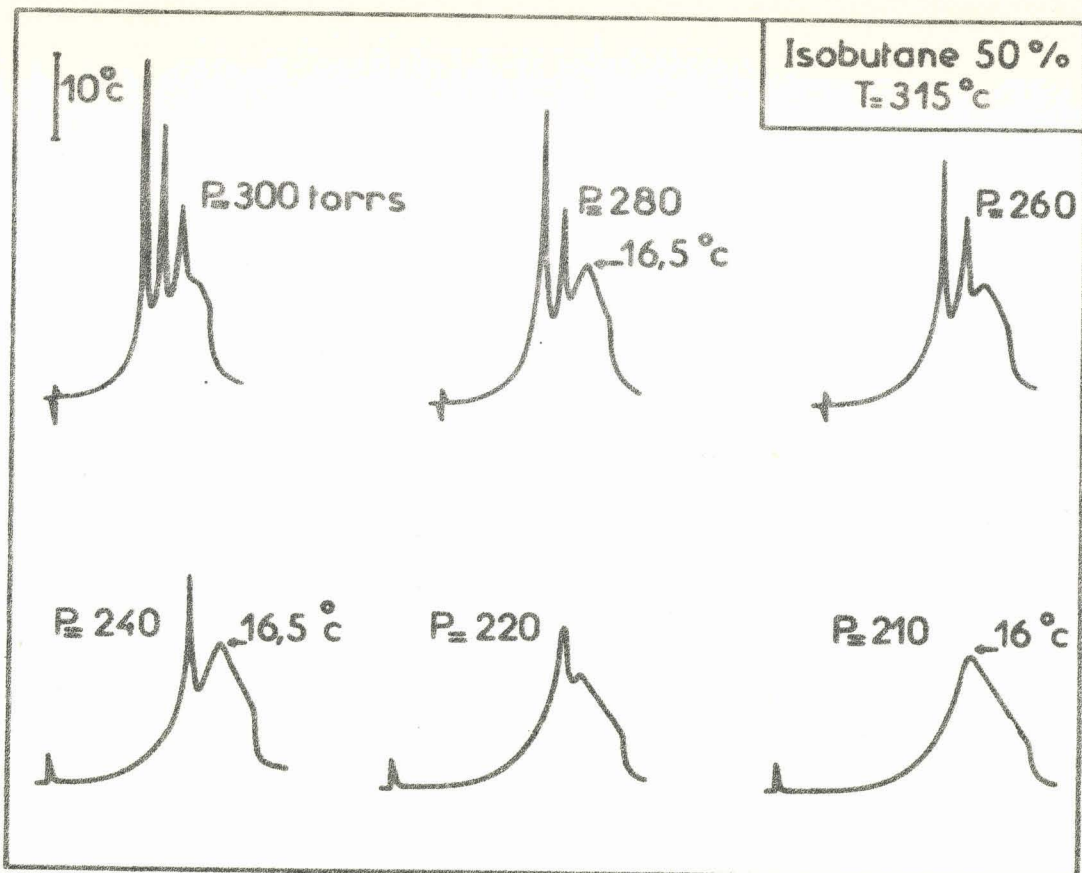


Fig. 20

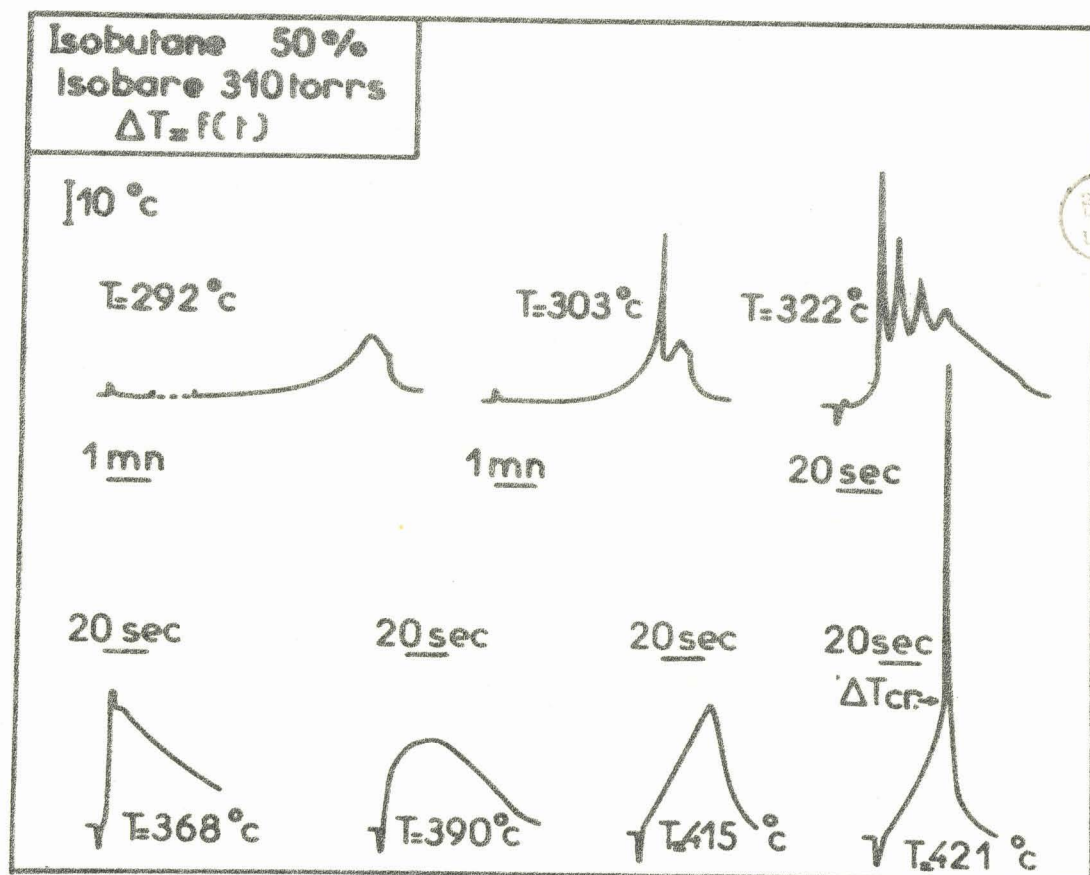


Fig. 21

En tenant compte de l'existence du gradient de température provoqué par les échanges de chaleur dans tout le volume réactionnel, FRANK-KAMENETSKII exprime ΔT_{cr} comme une fonction de x , où x représente la position de la jonction de mesure du couple thermo-électrique par rapport au centre du réacteur. Il propose la fonction suivante :

$$\Delta T_{cr}(x) = [1,60 - \Psi(x)] \left(\frac{RT_0^2}{E} \right)$$

avec $\Psi(0) = 0$

Ces deux relations vont nous permettre de déterminer théoriquement les élévations critiques de température et de les confronter avec les valeurs expérimentales que nous avons obtenues.

Expérimentalement, le passage du régime d'oxydation à celui de combustion se traduit, dans des conditions favorables, par une cassure sur les courbes $\Delta T = f(t)$. Cette observation autorise une détermination directe de ΔT_{cr} .

Lorsque la transition entre les deux régimes s'effectue trop rapidement, nous avons utilisé la méthode préconisée par DIAMY, BEN AIM et LAFFITTE (65). ΔT_{cr} est alors obtenu par extrapolation sur les courbes $\Delta T_M = f(P_0)$. Nous avons représenté sur la figure 20, quelques enregistrements $\Delta T = f(t)$ réalisés avec un mélange équimoléculaire d'isobutane et d'oxygène, à 315°C et pour des pressions initiales P_0 variant de 210 à 300 torrs. Ces différentes courbes révèlent l'existence d'une élévation critique de température de l'ordre de 16 à 17°C. Cette valeur correspond à l'élévation de température maximale que peut atteindre la réaction lente avant l'apparition de toute flamme à 315°C.

Les valeurs de ΔT_{cr} que nous avons déterminées sont consignées dans le tableau suivant :

T(°K)	E (Kcal)/m	$\Delta T_{cr}(exp.)$	$\Delta T_{cr}(th. SEMENOV)$	$\Delta T_{cr}(th. F.K.)$
567	30	15	20	32
588	30	16 - 17	21,6	34,6
693	18	35	53,3	85,3

Comme le prévoit la théorie, les valeurs expérimentales de ΔT_{cr} varient avec la température initiale T_0 du mélange réactionnel. Cependant, les valeurs théoriques sont toujours très nettement supérieures à celles trouvées expérimentalement. Ces écarts s'expliquent aisément en se rappelant que SEMENOV et FRANK-KAMENETSKII n'ont considéré que des explosions d'origine purement thermique. Or, il est bien évident que les réactions de combustion sont des "explosions thermiques par réactions en chaînes" (66).

D'autre part, il est intéressant de noter que le rapport de deux élévations de température critiques expérimentales est sensiblement égal à celui obtenu avec les valeurs théoriques correspondantes. Il suffirait donc de remplacer le facteur 1,6 de l'expression de FRANK-KAMENETSKII par une valeur plus adaptée à notre problème pour concilier théorie et expérience.

b/ Evolution de l'amplitude maximale de I_M et ΔT_M en fonction de la température :

Cette évolution est étudiée entre 280 et 440°C sur les isobares 443, 360 et 310 torrs (fig. 22,23 et 24). Les points expérimentaux correspondent à l'amplitude maximale de l'intensité lumineuse (I_M) et de l'élévation de température (ΔT_M) des phénomènes suivants :

- la réaction lente de basse température (R.L.B.T.) et celle de haute température (R.L.H.T.)

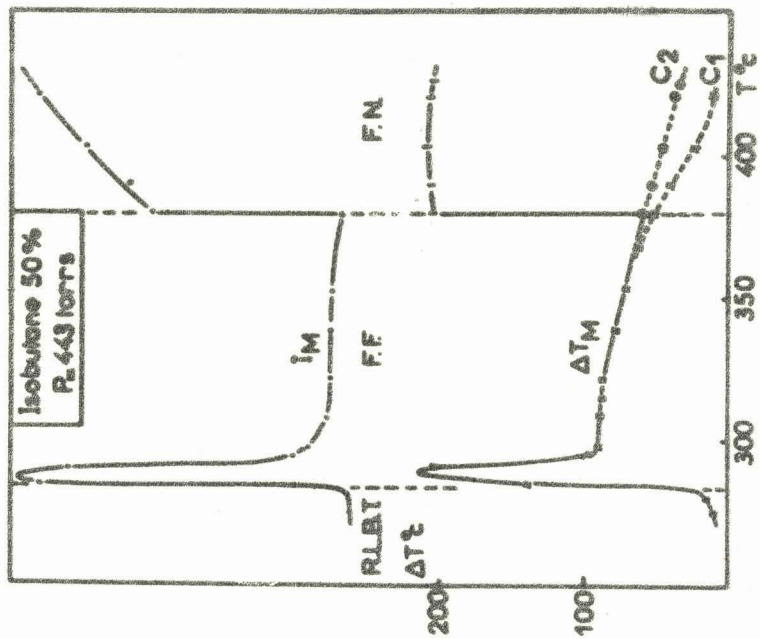


FIG. 22

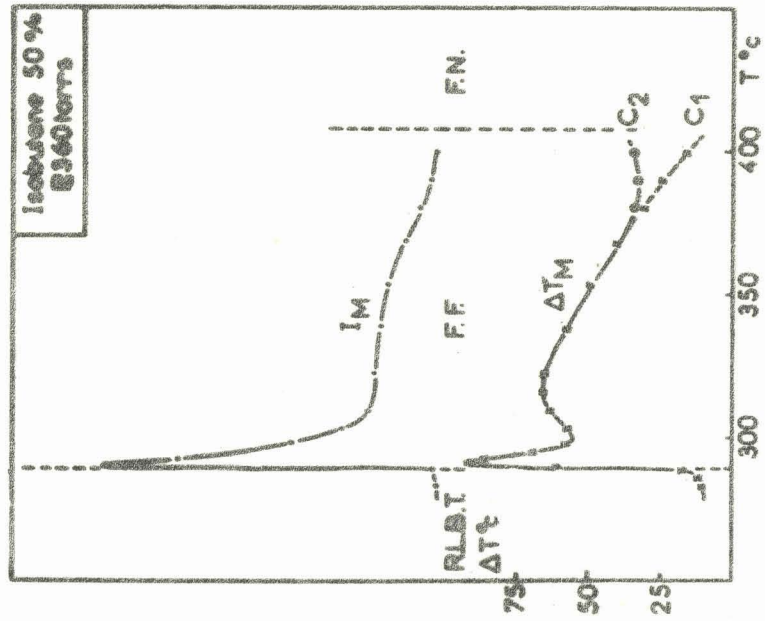


FIG. 23

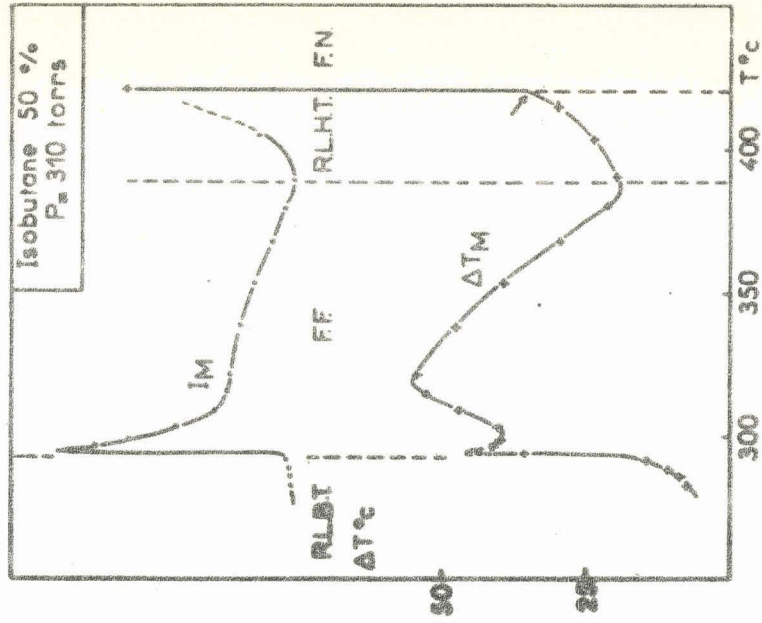


FIG. 24



- la première flamme froide dans le domaine d'inflammation de basse température (F.F.) et l'inflammation normale (F.N.).

Etant donné la rapidité des flammes la valeur maximale ΔT_M est certainement prise par défaut. Sur les figures 22 et 23, la courbe C_2 représente la température maximale de la réaction lente de haute température qui conduit à l'inflammation normale, la courbe C_1 matérialise la disparition d'un "résidu" de flamme froide.

L'intérêt des figures 22, 23 et 24 est d'une part, de visualiser les transitions entre les divers régimes d'oxydation et de combustion dans le domaine de basse et de haute température et d'autre part, comme le suggère les interprétations d'ANTONIK et LUCQUIN (67) sur des courbes analogues, de déceler l'apparition de mécanismes liés aux lobes de la limite d'inflammation froide et de second stade.

Plusieurs remarques s'imposent :

Du côté des basses températures, la transition entre la réaction lente et la première flamme froide s'effectue brutalement. Elle se manifeste par un brusque saut dans les amplitudes maximales I_M et ΔT_M . Il s'agit d'une limite nette, appelée de "première catégorie" (67).

I_M et ΔT_M passent alors par un maximum très accentué. Il est probablement dû à l'existence du lobe L_1 qui est relativement important dans le cas de l'isobutane. En effet nous constatons que la température maximale de la première flamme froide est d'autant plus élevée que cette dernière s'effectue près de la limite d'inflammation de second stade (FN_2). Il nous est guère possible de comparer quantitativement les trois courbes $I = f(T)$, car nous avons dû utiliser une sensibilité différente du photomultiplicateur pour chacune d'elles.

Après ce premier maximum I_M décroît avec la température pour les trois isohares considérées. Au contraire ΔT_M passe à nouveau par un maximum vers $320^\circ C$, qui s'accroît vers les basses pressions. Il n'existe pas aux pressions élevées (isobare 443 torrs). Cette évolution nous suggère l'existence d'un lobe de flamme froide L'_2 . Malheureusement, nous n'avons mis en évidence aucun lobe de ce type.

Du côté des hautes températures (à partir de 380°C) une certaine continuité apparaît entre les mécanismes de basse et de haute température. Il s'agit d'une limite de "seconde catégorie". Quand on élève la température, le mécanisme de haute température masque rapidement le "résidu" de flamme froide (fig. 22 et 23) et devient suffisamment intense pour amorcer la flamme normale vers 420°C.

La figure 21 illustre l'évolution des divers régimes sur l'isobare 310 torrs. Elle met en évidence une cassure très nette pour le passage du régime d'oxydation à celui de combustion de haute température.

c/ Etablissement d'un chemin réactionnel :

Au cours des trois dernières décennies, l'étude de la périodicité des flammes froides a fait l'objet d'un nombre impressionnant de travaux. Deux grandes théories ont été postulées pour expliquer ce phénomène.

FRANK-KAMENETSKII (68) propose une théorie purement cinétique. Il considère que le système oscille entre les concentrations critiques de deux intermédiaires de nature peroxydique et aldéhydique. Cette théorie ne tient pas compte de la température ni de la pression du milieu réactionnel.

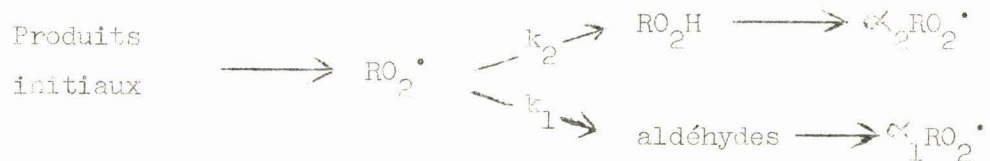
SALNIKOV (69), reprenant les idées développées par PEASE (70), formule une théorie thermocinétique basée sur l'oscillation du système réactionnel entre la température et la concentration d'un intermédiaire critique. D'après cette théorie, la flamme froide est produite par la décomposition très exothermique d'un composé intermédiaire dont la vitesse de décomposition augmente plus rapidement que la vitesse de formation avec la température. A partir du schéma suivant :



Il exprime une condition d'oscillation en fonction des énergies d'activation E_f et E_d .

Le système oscillera si $E_d > E_f$. Ce mécanisme apporte une explication simple de la périodicité des flammes froides. C'est à cette théorie que se rattache l'interprétation séduisante de la flamme froide considérée comme une "soupape à peroxydes".

BEN AIM et LUCQUIN (71) replace le problème de la périodicité des flammes froides dans la théorie des réactions en chaînes. Ils considèrent le schéma suivant :



où k_1 et k_2 sont des facteurs de vitesse mettant en jeu les concentrations des réactifs initiaux.

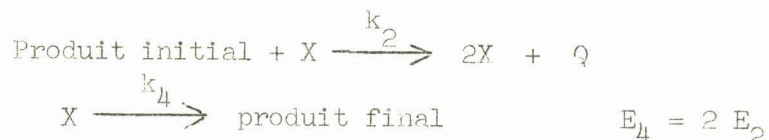
et α_1 et α_2 les facteurs de multiplication des radicaux peroxyde par les voies 1 et 2.

Postulant que l'étape aldéhydique correspond à une réaction de "fin de chaînes", ils posent : $\alpha_2 > 1$ et $\alpha_1 < 1$. En étudiant l'évolution du facteur de ramification ϕ en fonction de la température ils aboutissent à la même condition d'oscillation que celle proposée par SALNIKOV, à savoir : $E_1 > E_2$.

Ils précisent d'autre part que le "blocage" de la flamme froide est réalisée quand le point figuratif du système atteint la limite réactionnelle, c'est-à-dire quand le facteur de ramification est nul.

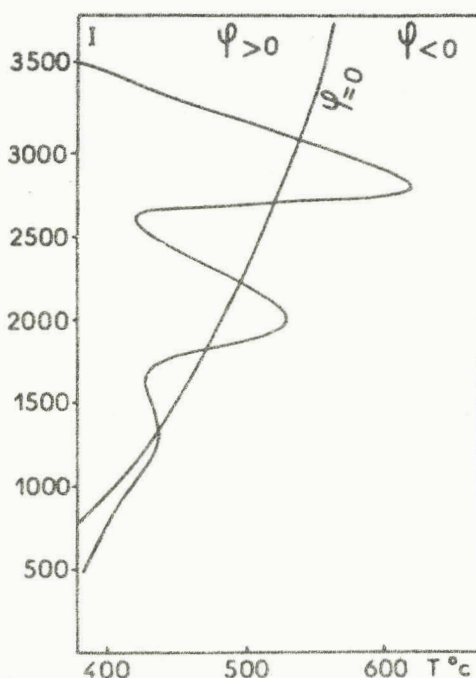
Dans une publication, toute récente, GRAY et YANG (72) améliorant le modèle mathématique utilisé par SALNIKOV, détermine à l'aide d'un ordinateur les conditions d'apparition de la périodicité et celles de l'existence du coefficient négatif de température.

L'application, à un calculateur analogique, du schéma :



avec un rapport initial X_0 de centres actifs, permet à PERCHE, PEREZ et LUCQUIN (73), d'obtenir des oscillations en tenant compte de la consommation du réactif initial.

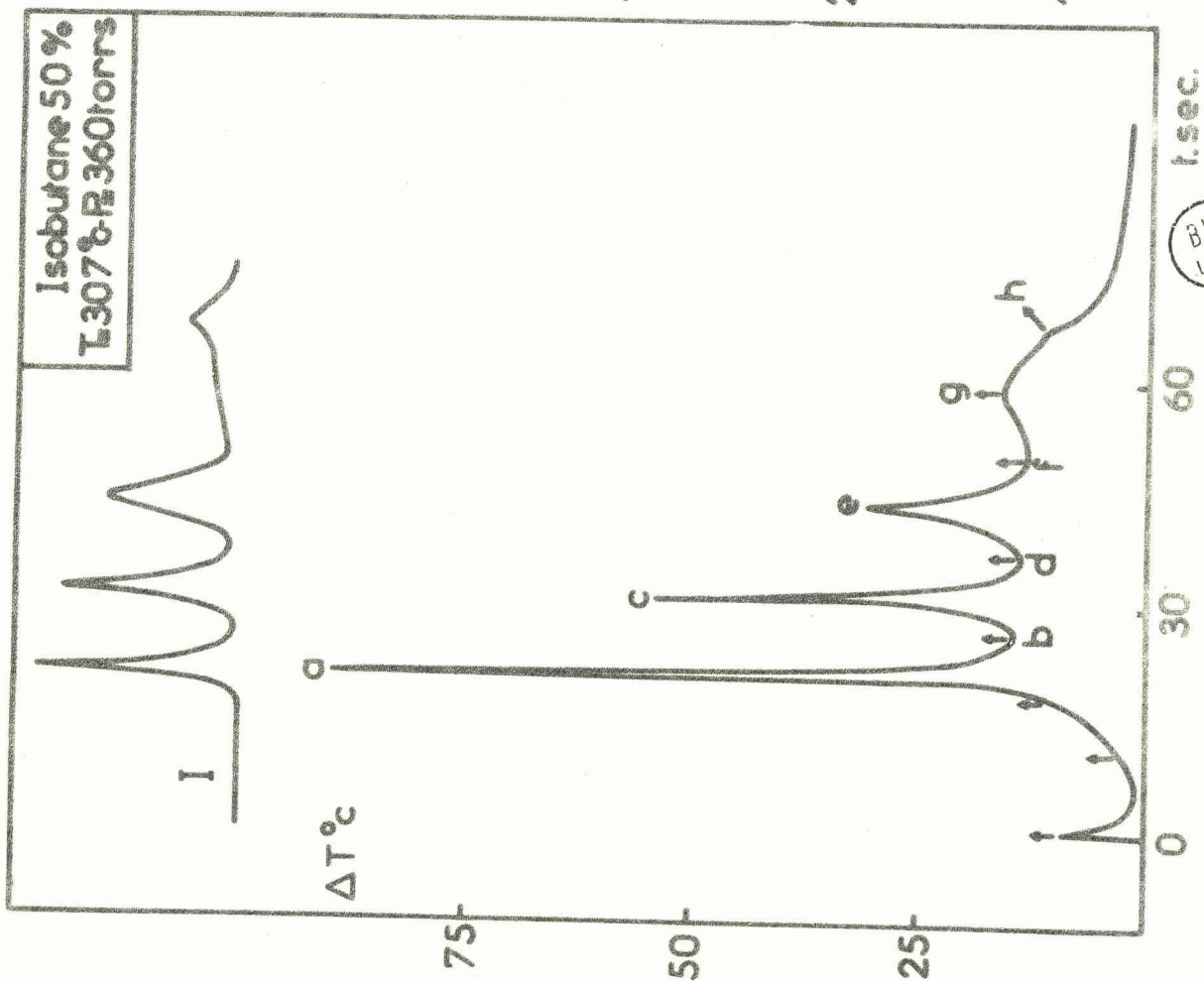
Ils constatent d'autre part, que l'évolution de la concentration instantanée du réactif initial (I) en fonction de la température du milieu oscille autour d'une position d'équilibre correspondant à une valeur nulle du facteur de ramification (ψ).



Les courbes $\Delta T = f(t)$ obtenues avec le calculateur analogique sont sensiblement identiques à celles trouvées expérimentalement. Il nous semble donc intéressant de déterminer le chemin suivi par la pression instantanée des réactifs initiaux au cours du développement périodique des flammes froides.

L'expérience est réalisée avec un mélange équimoléculaire d'isobutane et d'oxygène à la pression globale de 360 torrs et à la température de 317°C . Le chemin réactionnel obtenu est décrit sur le diagramme isochoire 50% (fig. 26).

La figure 25 représente l'évolution de l'émission lumineuse I et de la variation de température ΔT de la réaction envisagée au cours du temps. Nous indiquons par des flèches, sur la courbe $\Delta T = f(t)$ l'avancement de la réaction aux divers piégeages.



BUS
LILLE

Fig. 25

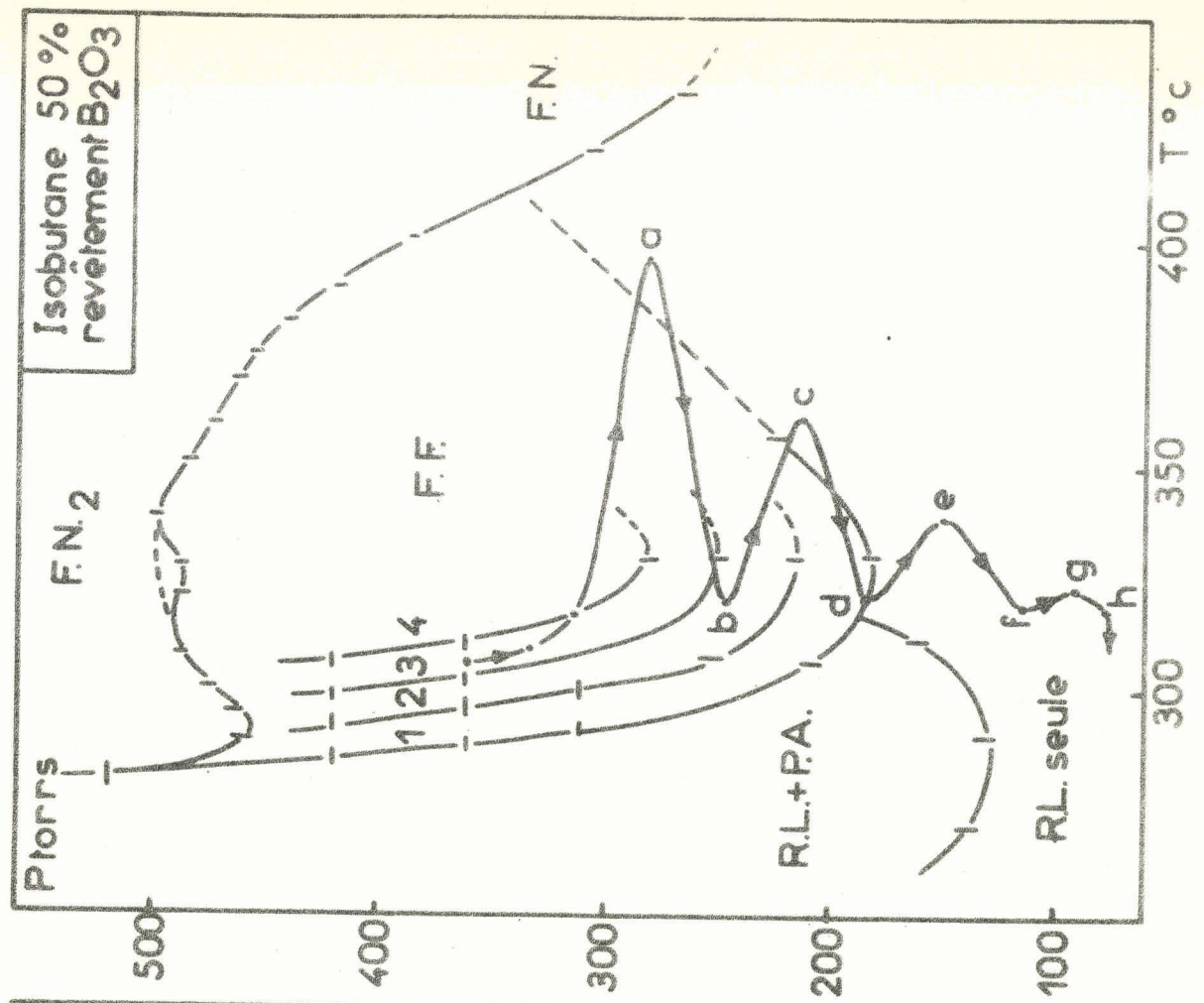


Fig. 26

L'analyse des produits initiaux au sommet de chaque flamme froide s'étant avéré impossible par suite de la trop grande rapidité du phénomène, nous déterminons la position des points figuratifs a, c, et e en prenant la valeur moyenne des pressions relevées de part et d'autre de l'explosion considérée. Les pressions instantanées de l'oxygène et de l'isobutane sont évaluées par chromatographie en phase gazeuse. Nous soustrayons à chaque valeur de la pression partielle d'oxygène la quantité correspondant à celle détectée après le "pic d'arrêt". En effet, sachant que le pic d'arrêt consomme les dernières traces d'oxygène(74), la quantité dosée après le phénomène représente la part d'ue au volume mort de notre réacteur. Nous effectuons la même correction pour l'isobutane. Les conditions initiales déterminent l'origine du chemin réactionnel dans le domaine de la troisième flamme froide. A l'apparition d'une flamme le point représentatif sort de la zone d'explosion (a,c,e) puis revient dans le domaine de flamme inférieure (b et d). Après la troisième flamme, il se retrouve dans la zone de réaction lente (f) . Les points g et h représentent l'évolution du système au sommet de la réaction lente et du "pic d'arrêt".

Nous confirmons donc, expérimentalement, que le point figuratif du système sort effectivement du domaine d'explosion froide, et oscille autour d'une position d'équilibre dont nous ne pouvons pas encore préciser le lieu.

Ces résultats mettent en valeur les possibilités ainsi que les limites de notre méthode thermométrique. Ils confirment les hypothèses relatives à l'exothermicité du "pic d'arrêt" et les prévisions, faites par simulation, sur le chemin réactionnel.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre général de l'oxydation de l'isobutane en phase gazeuse, nous avons entrepris, pour déterminer l'importance du caractère hétérogène, l'étude de la réaction entre 280 et 440°C pour deux recouvrements bien particuliers : l'anhydride borique et le chlorure de potassium.

Les mesures physiques et l'analyse de certains produits de la réaction semblent exclure, à basse température, la possibilité d'une ramification dont l'isobutène serait à l'origine. Nous pensons plutôt que, dans cette zone de température, l'agent dégénéralant la réaction soit l'hydroperoxyde de tertio-butyle. Nous envisageons toutefois, en vue de préciser la nature de l'intermédiaire d'étudier l'évolution en fonction du temps des produits de la chaîne primaire de la réaction à diverses températures et pour les deux recouvrements considérés.

Les résultats obtenus à haute température sont plus significatifs. Ceux-ci suggèrent que la ramification est probablement liée à l'addition du radical HO_2^\bullet sur l'isobutène, produit primaire de l'oxydation. Le recouvrement de la surface du réacteur par le chlorure de potassium, en transformant les radicaux hydroperoxydes en molécules d'eau, retarde l'apparition de ce mécanisme. Il entraîne, de ce fait, un élargissement du coefficient négatif de température. Par contre, avec le revêtement d'anhydride borique qui préserve HO_2^\bullet , l'addition de ce radical est facilitée et la ramification par l'intermédiaire de l'éthylénique apparaît dès que l'isobutène est formé en quantité suffisante. On constate, dans ce cas, un coefficient négatif de température peu étendu, mais accentué.

Nous avons abordé, dans la seconde partie de notre mémoire, la réaction sous son aspect thermique. L'utilisation du revêtement d'anhydride borique s'explique par l'importance de cet effet dans ce cas.

L'étude thermométrique du "Pic d'Arrêt" confirme le caractère explosif de ce phénomène. Conjointement à une brusque émission lumineuse et à une accélération momentanée de la vitesse, le "Pic d'Arrêt" se manifeste dans tout son domaine d'existence, par une soudaine élévation de

température suivie d'une chute rapide de celle-ci. Cette élévation, que l'on ne retrouve qu'aux fortes concentrations en hydrocarbure pour le revêtement de KCl, reste cependant faible et ne dépasse guère $0,7^{\circ}\text{C}$ dans le cas le plus favorable.

Notre dispositif de mesure nous a également permis d'évaluer les élévations de température critique (ΔT_{cr}) qui conduisent aux explosions. Les valeurs expérimentales se sont avérées inférieures à celles déterminées à partir des théories thermiques de SEMENOV et de FRANK - KAMENETSKII. Nous avons constaté d'autre part, que l'élévation de température de la première flamme froide est toujours supérieure à celle des autres flammes. Son évolution en fonction de la température présente deux maxima. Le premier est d'autant plus important que la pression est plus élevée, le second se manifestant surtout vers les basses pressions.

Enfin, en reliant l'élévation de température de la réaction à la consommation des réactifs initiaux, nous avons tracé sur le diagramme isochore, le chemin réactionnel suivi par la réaction au cours de son développement. Le déplacement du point représentatif, qui semble osciller autour d'une position d'équilibre, visualise bien les idées émises sur le blocage de la réaction et la périodicité des flammes froides.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.P. SAWERYSYN..... Thèse 3ème cycle Lille, Nov. 1969
N° Enregistrement C.N.R.S. T. 28.659
- 2 - M. LUCQUIN..... J. Chim.Phys. 1958,55,827
- 3 - L.R. SOCHET et M. LUCQUIN..... J. Chim.Phys. 1968,65,977
- 4 - W.A. AFFENS, J.E. JOHNSON..... U.S. Naval Research Laboratory Report 1960,
and M.W. CARHART 5437
- 5 - D.M. SUTLER and J.E. BROCK..... Proc.Ind.Acad. Sciences 1953.63,266
- 6 - J.H. KNOX..... "Gas chromatography" Methuen and Co Ltd
London 1962,42
- 7 - BELL, DICKEY, J.H. RALEY, F.F. RUST Ind.Eng.Chem. 1949,41,2597
and W.E. VAUGHAN
- 8 - C.I. TAYLOR..... Can.J.Chem. 1958,16,1213
- 9 - D.L. ALLARA, T. MILL, D.G. HENDRY.. Advan. Chem.Ser. 1968,76,40
and F.R. MAYO
- 10 - V.S. VIGDERGAUZ, K.A. GOL'BERT..... Neftekhimiya 1962,2,410
R.A. ZIMIN, O.L. GORSHUNOV
- 11 - C.F. CULLIS and E.J. NEWITT..... Proc.Roy.Soc. 1956,237,531
- 12 - W.M. MAC NEVIN, R.P. URONE..... 5th Symp.(Inter.) on Combustion.Reinhold
M.L. OMIETANSKI and M.L. DUNTON New-York 1955,402
- 13 - S. SANDLER and HO CHUNG YO..... Anal.Chem. 1958,30,1952
- 14 - R.M. JOHNSON and I.W. SIDDIQUI..... J.Polar.Soc. 1965.72
- 15 - V.L.ANTOVSKII, Z.C. FROLOVA..... Zh. Obsheh.Khim. 1969,268,1564
E.V. SKOROBOGATOVA, H.M. BOZLANOVA
- 16 - D.E. HOARE and A.D. WALSH..... 5th Symp.(Inter.) on Combustion.Reinhold
New-York 1955,467
- 17 - D.E. CHEANEY and D.A. DAVIS..... Fuel 1956,35,258
- 18 - D.E. CHEANEY, D.A. DAVIS, D.E.DAVIS 7th Symp.(Inter.)on Combustion.Butterworths
J. PROTHEROE and A.D. WALSH London 1959,183

- 19 - C.H. GIBSON and C.N. HINSHELWOOD... Proc.Roy.Soc. 1928, A 119,591
- 20 - A.H. WILBOURN and C.N.HINSHELWOOD.. Proc.Roy.Soc.1946,A 185,353,369,376
- 21 - Sir Alfred EGERTON and D.R.WARREN.. Proc.Roy.Soc. 1951,A 204,465
- 22 - D.R. WARREN..... Proc.Roy.Soc. 1952, A 211,86
- 23 - G. DIXON-LEWIS, J.E.LINNET and D.F. HEATH. Trans.Far.Soc.1953,49,766
- 24 - D.R. WARREN..... Trans.Far.Soc. 1957,53,89
- 25 - BALDWIN, MAYAR and DARAN..... Trans.Far.Soc. 1960,56,80
- 26 - B. LEWIS and G. VON ELBE..... "Combustion,Flames and Explosions of gases" Academic Press Inc. New-York and London 1961
- 27 - A.C.HOWSON and R.F. SIMMONS..... 11th Symp.(Inter.)on Combustion Berkeley 1967, 1081
- 28 - R. PEASE..... J. Am.chem.Soc. 1929,51,1839
- 29 - DAY and R. PEASE..... J.Am.chem.Soc. 1940,62,2234
- 30 - M.SHALJA, M.V. POLJAKOV..... Ukrain.Khim.Zh.1958,24 n°4, 453
- 31 - M.CHERNESKEY and J.BARDWELL..... Can. J.Chem.1960,38 n°4, 482
- 32 - M.V.POLJAKOV, M.SHALJA..... Ukrain.Khim.Zh. 1961,27,184
M.A.PIONKOVSKAJA
- 33 - L.F.ALBRIGHT and E.M. WINTER..... Ind.Eng.Chem.Proc.Rev. Devil U.S.A. 1966. 5 n° 3, 244
- 34 - N.BROATCH, A.C.Mc.EWAN, and Trans.Far.Soc. 1954,50,576
C.F.H.TIPPER
- 35 - J.HAY, J.H.KNOX and J.Mc TURNER.... 10th Symp.(Inter.)on Combustion 1965 - 331
- 36 - E. FREELING..... Colloque Combustion C.N.R.S. 1948,174
- 37 - B.H.BONNER and C.F.H. TIPPER..... Comb.and Flame 1965, 9,317
- 38 - B.H.BONNER and C.F.H. TIPPER..... Comb.and Flame 1965,9,387
- 39 - C.F. CULLIS, A.FISH and J.F.GIBSON. Proc.Roy.Soc. 1965,284,108
- 40 - C.F.CULLIS, A.FISH and J.F.GIBSON.. Proc.Roy.Soc. 1966,292,575
- 41 - N.N. SEMENOV..... "Chemical Kinetics and Chain.Reactions Oxford". Clarendon Press. 1935

- 42 - V. BURSIAŃ, V. SOROKIN..... Z.Phys.Chem.1931, 12 B, 247
- 43 - A.D. WALSH..... 10th Symp.(Inter.) on Combustion. Academic Press. New-York and London 1965, 1046
- 44 - J.P. SAWERYSYN M.VAN DE STEENE. Résultats non publiés
- 45 - J.L. FLAMENT..... D.E.A. Lille 1969
- 46 - J.C.DECHAUX, J.L.FLAMANT, En cours de rédaction.
M. LUCQUIN
- 47 - A.FISH..... Advan.Chem.Ser. 1968,76,69
- 48 - A.R.UBBELOHDE..... Proc.Roy.Soc. 1935,152,352
- 49 - Sir C.N. HINSHELWOOD..... Disc.Far.Soc. 1947, 2,117
- 50 - A.D. WALSH Trans.Far.Soc. 1946,42,269
- 51 - J.H. KNOX..... Comb.and Flame 1965,9,297
- 52 - J.H. KNOX and C.H.J. WELLS..... Trans.Far.Soc. 1963,59,2786 and 2801
- 53 - J.H. KNOX..... Trans.Far.Soc. 1959,55,1362
- 54 - J.H. KNOX Trans.Far.Soc. 1960,56,1225
- 55 - M.B. NEIMAN, V.Y.EFREMOV and.... Kinetika i Kataliz. 1960,1,345
N.K. SERDYUK
- 56 - A.P. ZEELENBERG and A.F.BICKEL.. J.Chem.Soc. 1961,1014
- 57 - G. SKIRROW and A.WILLIAMS..... Proc.Roy.Soc. A 1962,268,537
- 58 - J.H. KNOX..... "Photochemistry and reactions kinetics"
Edited by P.G.ASHMORE, F.S.DAINTON, T.M.
SUGDEN. Cambridge. The University Press
1967, p. 279.
- 59 - N.N.SEMENOV..... "Photochemistry and reactions kinetics"
Edited by P.G. ASHMORE, F.S. DAINTON,
T.M. SUGDEN Cambridge. The University Press
1967, p. 238
- 60 - M. LUCQUIN..... J.Chim.Phys. 1958, 55,827
- 61 - BEN AIM et M. LUCQUIN..... I.F.P. 1958, XIII n° 4, 438
- 62 - M. VANPEE..... Bull.Soc.Chim.Belge 1953,62,312 et 478
- 63 - N.N. SEMENOV..... "Some problems in chemical kinetics and
reactivity". Pergamon Press.New-York 1959

- 64 - A.FRANK-KAMENETSKII..... "Diffusion and heat exchange in chemical kinetics". Princeton University Press, 1955
- 65 - A.M.DIAMY, R.BEN AIM et Bull.Soc.Chim. 1967,1281
P. LAFFITTE
- 66 - A.VAN TIGGELEN et coll....."Oxydation et Combustion" tome 1 Technip - Paris 1968.
- 67 - S.ANTONIK et M. LUCQUIN..... Bull. Soc.Chim. 1968,10,4043
- 68 - A.FRANK-KAMENETSKII..... Dokl.Akad.Nauk.SSSR 1939,25,672
- 69 - I.SALNIKOV..... Zhur.Fiz.Khim. 1949.23,258
- 70 - R. PEASE....."Equilibrium and kinetics of gas reactions" Princeton University Press, 1942
- 71 - BEN AIM et M. LUCQUIN..... J.Chim.Phys. 1959, 56,649
- 72 - C.H. YANG and B.F.GRAY..... J.Phys.Chem. 1969,73,3395
- 73 - A. PERCHE,A.PEREZ et M.LUCQUIN.. en cours de rédaction
- 74 - J.P.SAWBRYSYN,L.R.SOCHET C.R.Acad.Sc.Paris. Serie C, 1969,268,1564
M. LUCQUIN
-