

50376

1971

N° d'ordre 231

15

50.376

1971

15

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

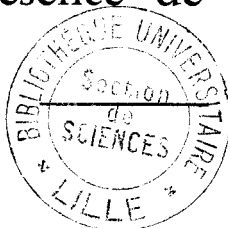
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude DÉCHAUX

Pic d'arrêt et coefficient négatif
de température dans l'oxydation du butane.

Réactivité en présence de peroxyde d'azote.



soutenue le 5 Février 1971, devant la Commission d'examen

MM. M. LUCQUIN	Président
C. GLACET	} Examineurs
J. HEUBEL	
P. LAFFITTE	Membre invité

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. BKOUICHE 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

:--:--:--:

SI J'AI APPRIS QUELQUE CHOSE PAR LES
MEDITATIONS D'UNE LONGUE EXISTENCE,
C'EST QUE NOUS SOMMES BEAUCOUP PLUS
ELOIGNES D'UNE COMPREHENSION PROFONDE
DES PROCESSUS ELEMENTAIRES QUE NE LE
CROIENT LA PLUPART DE NOS CONTEMPORAINS.

EINSTEIN.

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

A HELENE ,

EN TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE ET

D'AFFECTION.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de la Combustion, placé sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur LUCQUIN. Nous tenons ici à lui exprimer notre reconnaissance la plus profonde pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son service, et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à nos recherches.

Monsieur LAFFITTE, Professeur Honoraire à la Sorbonne, Membre de l'Académie des Sciences, nous honore particulièrement en acceptant de juger notre travail. Nous y sommes très sensible et tenons à lui manifester notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur GLACET et Monsieur le Professeur HEUBEL ont bien voulu faire partie de notre jury ; nous les prions à cette occasion d'agréer l'expression de nos vifs remerciements.

Que Guy HERMANT et Jean-Luc FLAMENT, avec lesquels la meilleure entente nous a permis de mener à bien de nombreuses expériences, soient assurés de toute notre amitié.

Nous remercions aussi les membres du Laboratoire, et en particulier Madame DENOYELLE, Gabriel MAILLE et Bernard LHOYEZ, pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

PLAN

INTRODUCTION GENERALE

METHODE EXPERIMENTALE

- A - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.
- B - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION.
- C - METHODES D'ANALYSES.
 - 1) Analyses chromatographiques .
 - 2) Analyses polarographiques .
 - 3) Dosages colorimétriques .
- D - PRODUITS UTILISES.

PREMIERE PARTIE,

PIC D'ARRET ET COEFFICIENT NEGATIF DE
TEMPERATURE DANS L'OXYDATION DU BUTANE

CHAPITRE I : LA REACTION LENTE ET LE PIC D'ARRET DE BASSE TEMPERATURE
DU BUTANE : GENERALITES.

- A - CARACTERES GENERAUX DE L'OXYDATION DES HYDROCARBURES.
- B - MORPHOLOGIE DE LA REACTION LENTE DE BASSE TEMPERATURE.

CHAPITRE II : ETUDE ANALYTIQUE DU PIC D'ARRET DE BASSE TEMPERATURE :
DOSAGE DES REACTIFS INITIAUX.

A - HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LE PIC D'ARRET.

B - EXAMEN DU SYSTEME D'ANALYSE.

- 1) Aspect du problème .
- 2) Mesure des effets de diffusion .
- 3) Technique utilisée .

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- 1) Dosage des réactifs initiaux .
- 2) Vitesse de réaction et vitesse de consommation .
- 3) Chemins réactionnels .
- 4) Consommation pour les fortes concentrations en oxygène .

D - CONCLUSION.

CHAPITRE III : ETUDE ANALYTIQUE DU PIC D'ARRET DE BASSE TEMPERATURE ;
DOSAGE DES PRODUITS DE REACTION.

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- 1) Incidence du pic d'arrêt sur la formation des alcanes dégradés .
- 2) Evolution des produits oxygénés .
- 3) Résultats expérimentaux à basse pression .

B - INTERPRETATION DES RESULTATS.

- 1) Réactivité du milieu au moment du pic d'arrêt .
 - a) Réactions de recombinaison radicalaire.
 - b) Réactions d'abstraction d'hydrogène.
 - c) Réactions de décomposition induite.
- 2) Courbure des limites du pic d'arrêt à basse pression .

C - CONCLUSION .

CHAPITRE IV : LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE DANS L'OXYDATION DES
HYDROCARBURES : CAS DU BUTANE ET ESSAI DE
GENERALISATION.

A - INTRODUCTION.

B - HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE
DES HYDROCARBURES.

- 1) Etude systématique des principaux résultats expérimentaux.
 - a) Influence de la nature du corps étudié.
 - b) Influence de la pression.
 - c) Influence de divers additifs.
 - d) Influence de la paroi.
 - e) Evolution des produits réactionnels.
- 2) Revue des théories proposées .

C - ETUDE MORPHOLOGIQUE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE.

- 1) Morphologie des flammes froides en fonction de la concentra-
tion en hydrocarbure .
 - a) Forme des limites .
 - b) Température correspondant à l'extrémité du domaine
de flammes froides .
- 2) Etude particulière du coefficient négatif de température à
20% en butane .
- 3) Etude du coefficient négatif de température à concentration
variable .

D - ETUDE ANALYTIQUE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE .

- 1) Résultats expérimentaux .

- a) Recherche des peroxydes en fonction de la température.
- b) Dosage des oxydes de carbone.
- c) Dosage des éthyléniques et du peroxyde d'hydrogène
- d) Dosage des dérivés carbonylés.
- e) Dosage des alcools.

2) Discussion des résultats analytiques.

- a) Formation des oxydes de carbone.
- b) Formation des oléfines et du peroxyde d'hydrogène.
- c) Formation des dérivés carbonylés.
- d) Formation des alcools.

E - CONCLUSION .

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE EN PRESENCE DE PEROXYDE
D'AZOTE

CHAPITRE I : OXYDATION DU BUTANE EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE :
GENERALITES.

A - EXAMEN DE LA LITTERATURE.

B - EXAMEN DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.

CHAPITRE II : INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LA REACTION D'OXYDATION
LENTE DE BASSE TEMPERATURE.

A - RESULTATS MORPHOLOGIQUES.

- 1) Diagramme isotherme 290°C.
- 2) Etude systématique de l'influence de NO₂.

- a) Influence sur l'émission lumineuse.
- b) Influence sur la variation de pression.
- c) Influence sur la période d'induction.

B - RESULTATS ANALYTIQUES EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE.

- 1) Consommation des réactifs initiaux.
- 2) Mise en évidence de l'effet inhibiteur par dosage des produits de la réaction :
 - a) Influence du peroxyde d'azote sur la formation des alcanes dégradés.
 - b) Influence du peroxyde d'azote sur la formation des peroxydes
 - c) Dosage des dérivés nitrés.
 - d) Influence sur les autres produits.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS.

- 1) Réaction d'initiation.
- 2) Réactions de NO₂ avec les divers radicaux.
 - a) Action sur les radicaux alcoyle : cas du pic d'arrêt.
 - b) Action sur les radicaux alcoxy .
 - c) Action sur les radicaux peroxy .
 - d) Action sur d'autres radicaux.
- 3) Rôle de NO.
- 4) Importance des mécanismes de nitration.

D - CONCLUSION.

CHAPITRE III : INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LES LOBES D'EXPLOSION NORMALE EN DEUX STADES.

A - RESULTATS MORPHOLOGIQUES.

B - ETUDE ANALYTIQUE.

1) Flammes normales de deuxième stade.

a) En présence de NO_2 .

b) En présence de CH_3NO_2 .

2) Flammes normales .

C - DISCUSSION DES RESULTATS.

1) Influence due au caractère de donneur d'hydrogène des nitroalcanes.

2) Pyrolyse.

3) Pyrolyse induite.

4) Oxydation.

5) Influence de NO_2 sur l'initiation.

D - CONCLUSION.

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

ooOoo

PREMIERE PARTIE,

PIC D'ARRET ET COEFFICIENT NEGATIF
DE TEMPERATURE DANS L'OXYDATION DU BUTANE.

ooOoo

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'étude de l'oxydation des hydrocarbures est un domaine d'activité qui n'est pas près de disparaître, étant donné l'importance considérable des gisements naturels d'hydrocarbure existant à ce jour. Deux méthodes expérimentales sont couramment utilisées. L'une est la méthode dynamique, qui a souvent des buts à tendance appliquée, et met parfois en oeuvre des catalyseurs solides. L'autre est la méthode statique, certainement la plus utile si l'on veut faire une étude de la cinétique et du mécanisme de ces réactions ; c'est cette dernière que nous avons utilisée au cours de notre travail.

Nos recherches se sont orientées vers deux voies concernant essentiellement l'oxydation pure du butane, et son oxydation en présence d'un additif.

Dans la première partie, nous nous intéressons à la réaction d'oxydation lente de basse température, où se manifeste un phénomène particulier, le pic d'arrêt ; nos investigations ont également porté sur le coefficient négatif de température, comportement correspondant à une zone où la vitesse de la réaction diminue quand la température augmente.

Dans la deuxième partie, nous avons introduit dans le mélange binaire une troisième molécule : le peroxyde d'azote. Ce corps modifie fortement la réactivité du milieu, en particulier dans la zone d'existence du pic d'arrêt, et au niveau des lobes des limites d'explosion normale en deux stades. Les résultats ainsi obtenus nous permettent de confirmer certaines explications proposées dans la première partie.

METHODE EXPERIMENTALE

ooOoo

A - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Notre appareil est basé sur le principe du "pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER. Ses parties essentielles sont les suivantes :

- un réacteur cylindrique, placé dans un four dont la tension d'alimentation est réglée au moyen d'un variac, le courant ayant été préalablement stabilisé par un régulateur. Pour quelques mesures nous avons utilisé un réacteur en pyrex de 33 cc, puis ensuite un réacteur en silice de 104 cc. La température de l'ensemble est homogénéisée le long du réacteur par un manchon en acier. On la mesure par un thermocouple chromel-alumel, relié à un millivoltmètre-potentiomètre MECI.
- un système de stockage des mélanges gazeux, constitué par trois gros ballons de 22 litres et dix ballons de 10 litres. Une installation supplémentaire sert à introduire, purifier et stocker le peroxyde d'azote.
- un manomètre à mercure, pour mesurer la pression à laquelle on réalise les expériences. Nous avons recouvert la surface libre du mercure d'une petite couche d'huile de silicone, pour éviter l'attaque du mercure par le peroxyde d'azote éventuellement contenu dans le mélange étudié.
- un manomètre à huile de silicone, qui sert à mesurer les faibles pressions de peroxyde d'azote avec une précision suffisante.

Une représentation schématique de l'appareil a été dessinée sur la figure I.

B - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION.

La réaction chimique qui se produit dans le réacteur s'accompagne d'une émission lumineuse et d'une variation de pression. Il est possible de la suivre en mesurant en fonction du temps les variations de ces grandeurs physiques.

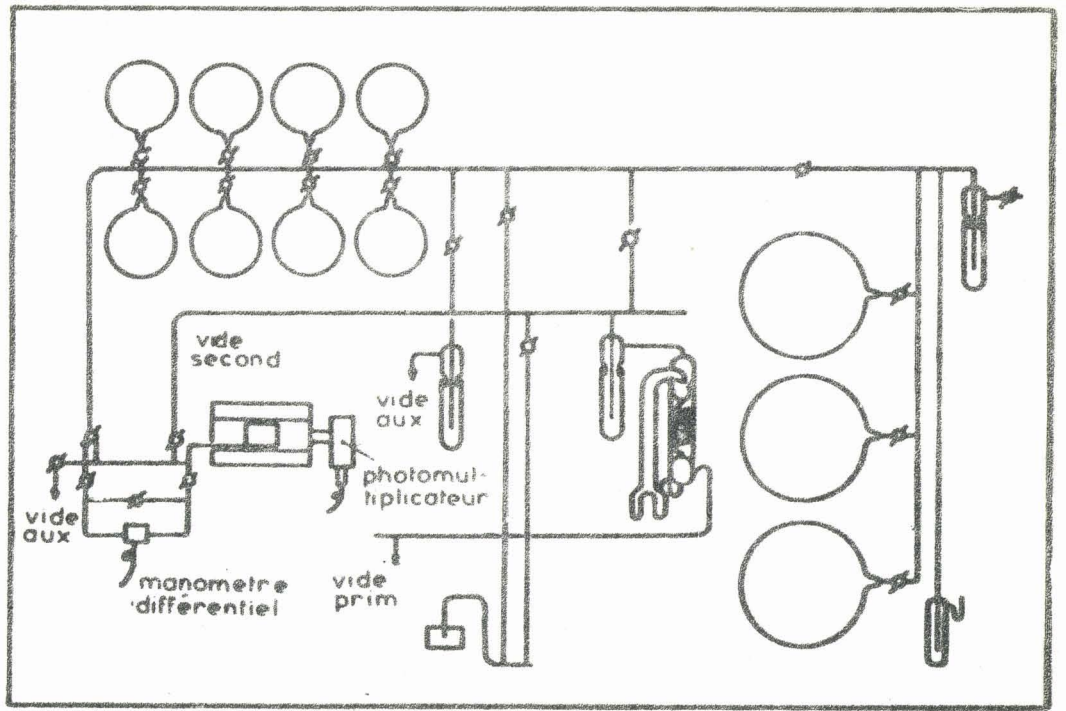


FIGURE 1

Schéma de l'appareil

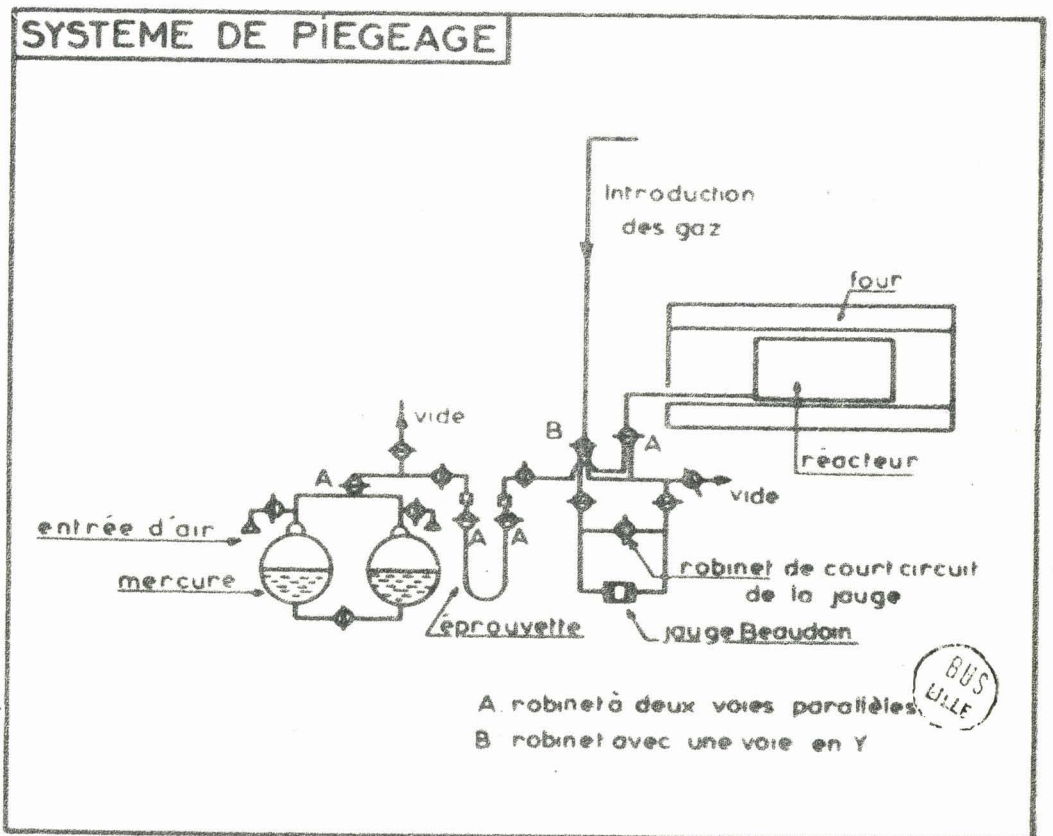


FIGURE 2

Système de piégeage

Pour mesurer l'émission lumineuse, on la transforme en un courant au moyen d'un photomultiplicateur IP. 21 de marque R.C.A. placé dans l'axe du four. Cet appareil a une étendue spectrale allant de 3500 à 5500 angströms. Le courant obtenu est recueilli aux bornes d'une résistance de 220 kilo-ohms, et appliqué à un enregistreur potentiométrique VARIAN G.10, dont le temps de réponse est environ 0,8 seconde. On obtient donc ainsi la courbe de variation d'émission lumineuse en fonction du temps. Ce système est celui qui a été initialement utilisé par OUELLET, LEGER et OUELLET en 1950, puis perfectionné par LUCQUIN (1). Nous avons parfois dû adjoindre à ce montage un système d'amplification supplémentaire, constitué par un amplificateur A.D.C. IOI.

La variation de pression est mesurée par une jauge différentielle. En l'absence de peroxyde d'azote un capteur A.C.B. type 504 H s'est révélé suffisant. Par contre, pour éviter la corrosion, il a fallu utiliser une jauge à membrane en acier inoxydable, type 440 HD, en présence de NO_2 . Un système approprié (2) permet d'obtenir éventuellement le signal dérivé. Les signaux sont également enregistrés sur un appareil VARIAN G.10.

C - METHODES D'ANALYSE.

Les grandeurs physiques ne sont qu'un des aspects de la réaction ; on peut aussi suivre celle-ci en dosant les réactifs initiaux et les produits formés en fonction du temps. Pour cela, on arrête la réaction à un instant déterminé, en piégeant ce qui se trouve dans le réacteur. Il suffit alors de mettre celui-ci en contact avec un volume vide, ou de pomper directement les produits.

Pour les produits gazeux, on procède de la façon suivante : on met au moment choisi le réacteur en communication pendant un temps standard (30 secondes) avec un des deux compartiments d'une pompe TOPPLER d'un litre, représentant un volume au moins dix fois supérieur à celui du réacteur. Entre le TOPPLER et le réacteur, on met un tube en U dans lequel on comprime les produits de la réaction une fois que la détente est faite. Lorsqu'on travaille en présence de NO_2 , il est nécessaire de plonger le tube en U dans de l'azote liquide pour arrêter le peroxyde d'azote, et éviter ainsi l'attaque du mercure du TOPPLER.

Quant aux produits condensables dans l'azote liquide, il suffit de procéder à un pompage direct dans le réacteur pendant un temps standard, en arrêtant les produits ainsi éjectés dans le tube en U refroidi dans l'azote liquide. On procède ainsi pour doser le peroxyde d'azote, les alcools, les aldéhydes et les cétones. Les deux méthodes ont été employées simultanément dans certains cas. Le système utilisé est représenté sur la figure 2. Examinons maintenant les conditions d'analyse.

1°) Analyses chromatographiques :

Nous avons utilisé soit un chromatographe AEROGRAPH modèle 90 P 4 à catharomètre, soit un chromatographe INTERSMAT modèle IGC 12 M, à catharomètre également.

Les produits gazeux recueillis dans le tube en U sont injectés dans l'appareil par une vanne à gaz. Les produits piégés dans l'azote liquide doivent être préchauffés vers 150°C avant l'injection. Toutes ces opérations sont standardisées au maximum.

Les hydrocarbures et l'anhydride carbonique sont séparés sur une colonne à 20% d'hexadécane sur firebrick 42/60, dont la longueur est 2 mètres environ. L'ensemble est à température ambiante. Le gaz porteur utilisé est l'hydrogène, de débit 60 ml/mn. Nous avons placé en même temps en colonne extérieure un tamis moléculaire 13 X de 2 mètres, permettant de doser l'oxygène, le méthane et l'oxyde de carbone. Un exemple du chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 3. Un tamis moléculaire 5 A de même longueur a aussi été utilisé pour doser ces produits, la séparation entre le méthane et l'oxyde de carbone étant alors meilleure.

Le peroxyde d'azote est analysé sur un tamis moléculaire 13 X, avec l'hélium comme gaz porteur, la colonne étant à 150°C.

Les produits carbonylés et les alcools sont analysés sur une colonne à carbowax 1540 sur chromosorb W 45/60 de 3,3 mètres. Le gaz porteur est l'hydrogène, de débit 150 ml/mn. La température de colonne est 65°C, l'injecteur et le détecteur sont à 200°C. La résolution de certains pics n'est pas excellente sur cette colonne, comme on peut le voir sur la figure 4. Malheureusement la température et le débit ne peuvent être diminués, car l'eau sort sur cette colonne avec un temps de rétention assez

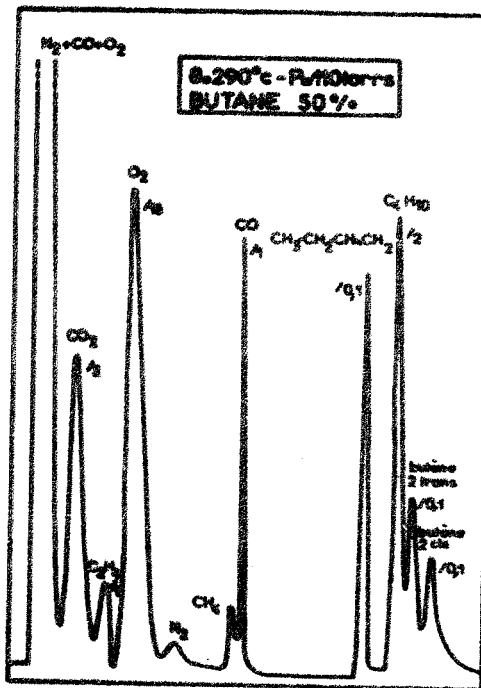


FIGURE 3

Chromatogramme sur tamis moléculaire
13 x .

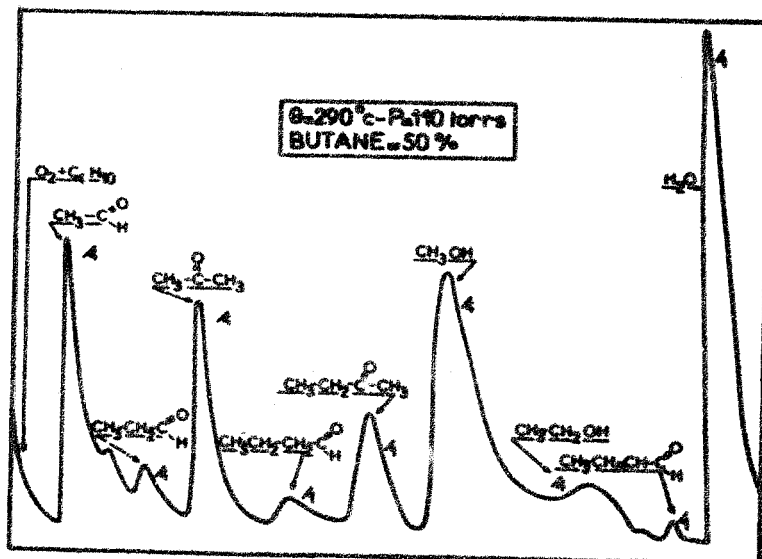


FIGURE 4

Chromatogramme sur colonne à carbowax 1540

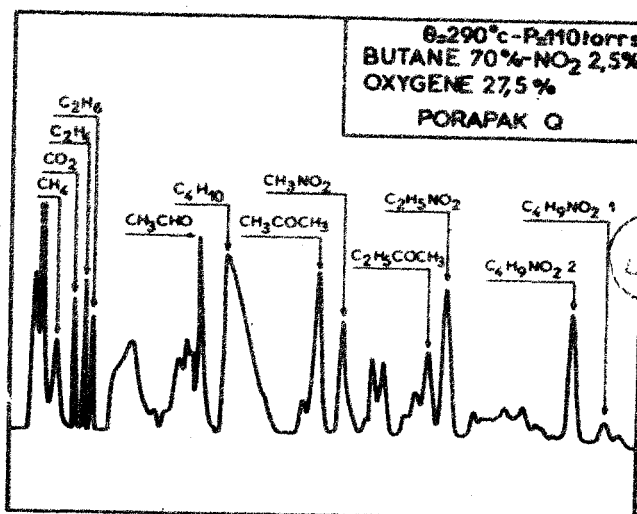


FIGURE 5

Chromatogramme sur colonne à porapak Q

considérable. Des essais de programmation de température nous ont donné des résultats intéressants, mais inutilisables en pratique, car la colonne ne supporte pas alors le traitement imposé et se détériore rapidement.

Nous avons aussi utilisé une colonne à porapak Q de 3,6 mètres ou de 1,65 mètres, selon le chromatographe. Le gaz porteur est alors l'hélium, de débit initial 20 ou 40 ml/mn. La colonne est programmée balistiquement en température de 40 à 215°C pendant l'analyse. Cette dernière dure près de 80 minutes, temps assez long mais compensé par des performances relativement bonnes, et par la possibilité de doser les nitroalcanes, comme en témoigne la figure 5.

L'identification des pics a été faite en mesurant les temps de rétention d'échantillons connus, en comparant des chromatogrammes faits avec des mélanges synthétiques à ceux faits avec les produits de réaction, et par la méthode de renforcement des pics. Nous avons aussi comparé des chromatogrammes obtenus avec et sans NO₂, afin d'identifier les produits azotés. Enfin, en faisant varier les conditions expérimentales au maximum, et en comparant les courbes d'accumulation des mêmes produits obtenus sur des colonnes différentes, nous avons limité au maximum les risques d'erreur que comportent ces méthodes imparfaites. En effet, il serait souhaitable de faire les spectres des produits sortant du chromatographe (par exemple par spectrométrie de masse ou infra-rouge) mais ceux-ci sont très difficiles à obtenir étant donné les très faibles quantités de produits que nous obtenons.

Nous avons utilisé des méthodes d'analyse autres que la chromatographie ; nous allons maintenant les examiner.

2°) Analyses polarographiques :

Dans ce cas, après condensation des produits de combustion dans de l'azote liquide, on ajoute au mélange obtenu 5 cc. d'eau distillée, et on laisse réchauffer à température ambiante pendant 10 minutes. On additionne alors 5 cc. d'hydroxyde de lithium (0,05 M) jouant le rôle d'électrolyte support. L'oxygène dissous dans la solution est éliminé par barbotage d'azote pendant 10 minutes. La courbe intensité-potentiel est ensuite obtenue au moyen d'un polarographe RADIOMETER PO 4. Ceci permet

de doser le peroxyde d'hydrogène ($V_{1/2} = - 1,05$ volt), le formaldéhyde ($V_{1/2} = - 1,72$ volt), et les aldéhydes supérieurs ($V_{1/2} = - 1,95$ volt). L'emploi de solutions étalons permet l'analyse quantitative. En présence présence initiale de NO_2 dans le mélange réactionnel, le dosage du peroxyde d'hydrogène n'est plus possible, car il se forme lors de la réaction des nitroalcanes réductibles par polarographie ; ceci conduit à l'obtention d'une vague polarographique de potentiel de demi-vague égal à -1 volt, incluant le peroxyde d'hydrogène et les nitroalcanes. Il nous a donc fallu doser dans ce cas le peroxyde d'hydrogène par colorimétrie.

3°) Dosages colorimétriques :

Ils nous ont permis de doser les peroxydes totaux, c'est-à-dire la somme : peroxyde d'hydrogène plus peroxydes organiques. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de SCHONN. Celle-ci consiste à oxyder une solution chlorhydrique de titane tétravalent pour obtenir un produit jaune stable qu'on appelle acide pertitanique. La coloration obtenue est plus ou moins intense selon la quantité d'oxydant ajouté (ici les peroxydes). La solution à oxyder se prépare en mélangeant 10 g de TiCl_4 , 50 cc. d'eau distillée et 20 g d'HCl concentré. Après avoir laissé cette solution reposer pendant 24 heures, on la décante et la clarifie. Il suffit alors d'ajouter 5 cc. d'eau distillée aux produits de la réaction de combustion, et d'additionner 3 gouttes de réactif de SCHONN au mélange, pour obtenir une solution jaune dont on mesure la densité optique au moyen d'un spectrophotomètre JOUAN. Ces mesures sont faites à une longueur d'onde de 4850 angströms. Cette méthode, bien que donnant des résultats reproductibles, n'est pas sélective.

D - PRODUITS UTILISES.

Les hydrocarbures gazeux et l'oxygène proviennent de la société l'AIR LIQUIDE. Le butane, à 99% de pureté, renferme un peu d'isobutane. Nous l'avons utilisé tel quel. L'oxygène a été purifié par passage à vitesse lente dans un piège refroidi par de l'azote liquide. Le peroxyde d'azote à 99,5% de pureté contient un peu de chlorure de nitrosyle et d'eau. Cette dernière est retenue par passage sur de l'anhydride phosphorique.

CHAPITRE I

LA REACTION LENTE ET LE PIC D'ARRET DE BASSE TEMPERATURE DU BUTANE.

ooOoo

GENERALITES

A - CARACTERES GENERAUX DE L'OXYDATION DES HYDROCARBURES.

En système statique, les paramètres qui contrôlent l'avancement de la réaction sont: la pression, la température, la concentration du combustible par rapport à celle du comburant, la nature et l'état de la paroi du réacteur, et la présence éventuelle d'additifs homogènes. Lors de nos expériences, l'état de paroi est censé être toujours le même d'une expérience à une autre, ce qui semble exact si l'on en juge par la reproductibilité des expériences. Les divers modes d'oxydation des hydrocarbures peuvent être représentés par des diagrammes à 2 dimensions. Les plus utilisés sont les diagrammes pression-température, où la concentration est constante, et les diagrammes pression-concentration, où la température est constante.

Le premier type, ou diagramme isochore, illustre le mieux les divers modes d'oxydation. Un exemple d'un tel diagramme, tracé dans le cas du butane, est représenté sur la figure 6. Il comporte des limites, définissant des zones déterminées. A l'intérieur de chacune de ces zones existe un mode d'oxydation donné. Ce dernier est précisé par l'allure que présentent les courbes de variation de pression ou d'émission lumineuse obtenues en fonction du temps. On distingue ainsi :

La zone de réaction lente de basse température (R.L.B.T.):

Cette zone, située approximativement dans le cas du butane entre 250 et

et 350°C, semble limitée à basse pression ou basse température par une courbe appelée limite réactionnelle, en-dessous de laquelle la réaction perd son caractère de réaction en chaîne ramifiée. Cette modification correspond à la disparition de l'émission lumineuse et à l'obtention d'une courbe de variation de pression ne présentant plus de point d'inflexion (ce qui est au contraire un des caractères principaux de la réaction à plus hautes pression et température). Vers les hautes pressions la zone de réaction lente de basse température est limitée par la zone de flammes froides.

La zone de flammes froides (F.F.) :

Dans cette zone, qu'on considère toujours comme étant de basse température ont lieu des réactions à caractère explosif et périodique : explosions froides ou flammes froides. Dans le cas du butane, on obtient jusqu'à 4 flammes froides successives, avec un réacteur dont le volume est voisin de 100 cc.

La zone de flammes normales de deuxième stade (F.N.₂):

Il s'agit aussi d'explosions, qui sont caractérisées cette fois par 2 phénomènes successifs, mais dont la nature est différente contrairement à ce qui se passe pour les flammes froides. Il se produit d'abord une flamme froide, et c'est l'élévation de température critique ainsi obtenue qui permet l'apparition d'une flamme normale beaucoup plus intense. Celle-ci consomme à peu près tous les réactifs en présence : la combustion est complète. Ce domaine est limité vers les basses pressions par la limite d'explosion normale comprenant certains "creux" ou minima qu'on appelle des lobes, lesquels peuvent être au nombre de trois, et qu'on désigne selon la terminologie de WALSH (3) par : L_0 , L_1 , L_2 .

La zone de réaction lente de haute température (R.L.H.T.):

Ce domaine possède des caractères morphologiques ayant une certaine analogie macroscopique avec ceux de la zone de réaction lente de basse température.

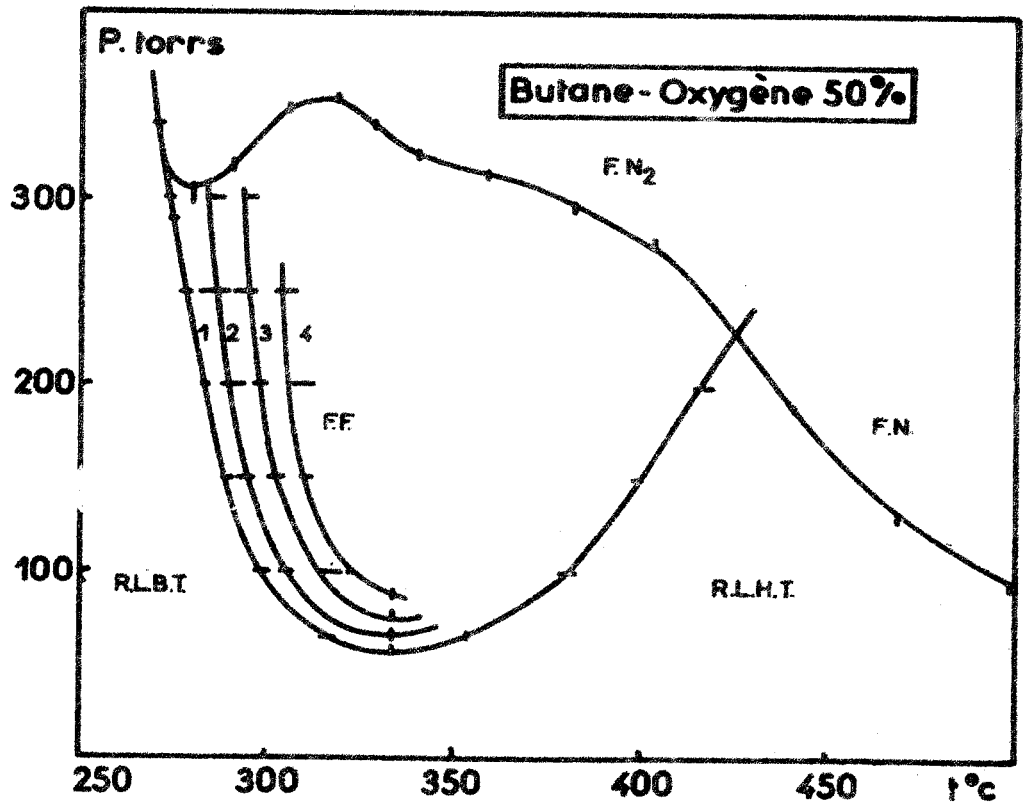


FIGURE 6

Diagramme isochore : 50% de butane - 50% d'oxygène

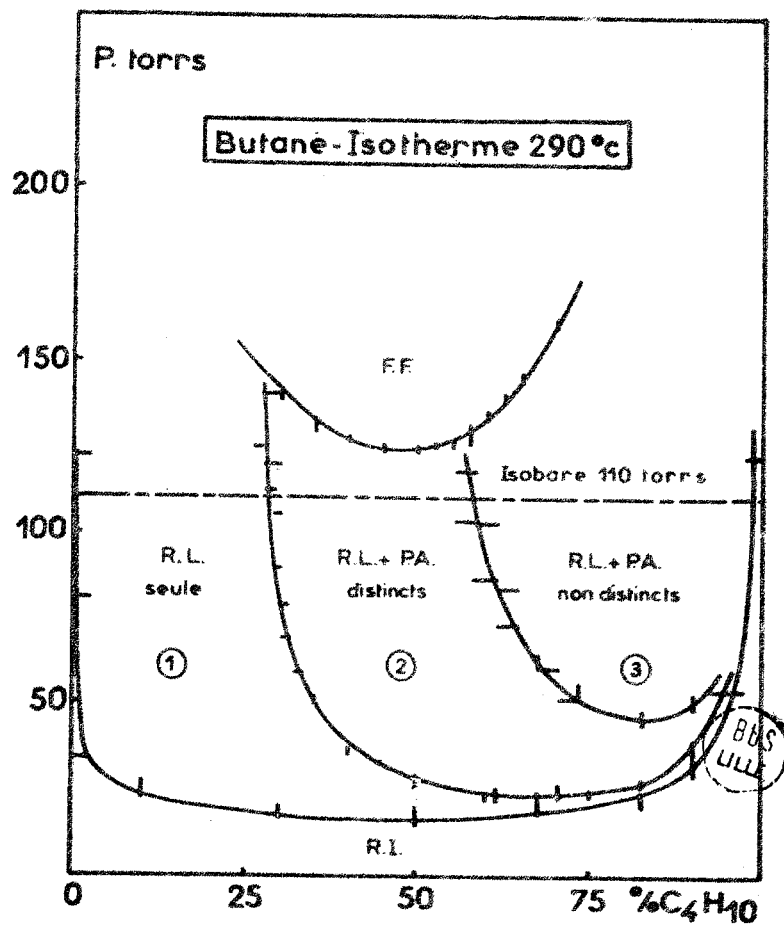


FIGURE 7

Butane : Diagramme isotherme (290°C)

La zone de flammes normales (F.N.) :

Il s'agit encore d'une zone explosive, correspondant à une combustion complète.

Ces caractères généraux ayant été examinés, nous allons maintenant les préciser pour la réaction lente de basse température.

B - MORPHOLOGIE DE LA REACTION LENTE DE BASSE TEMPERATURE :

Elle apparaît dans un diagramme isotherme pression-concentration tel que celui que nous avons tracé pour le butane à 290°C, et qui est représenté sur la figure 7. On trouve dans ces conditions :

- la zone de flammes froides
- la zone de réaction lente, divisée en trois régions distinctes :

* réaction lente seule : domaine (I).

* réaction lente avec pic d'arrêt (P.A.) distinct : domaine (2). Ce dernier phénomène consiste en l'apparition dans les dernières étapes de la réaction d'une pulsation lumineuse, plus ou moins importante selon la température et la concentration du mélange.

* réaction lente et pic d'arrêt non distincts : domaine (3), pour lequel les enregistrements d'effet lumineux ne présentent plus qu'un seul maximum, contrairement à ce qui se passe dans la zone (2).

Les zones (I) et (2) sont séparées par la limite dite d'apparition, les zones (2) et (3) par la limite dite de fusion. De la zone (2) à la zone (3), l'écart entre le pic d'arrêt et le maximum de la réaction lente tend vers zéro quand la concentration en hydrocarbure augmente.

Dans la zone située au-dessous de la limite réactionnelle, cette dernière étant la courbe située vers les pressions les plus basses,

la réaction se manifeste sans émission lumineuse et avec une courbe de variation de pression ne présentant pas de point d'inflexion. Il n'y a donc pas de période d'induction, en effet celle-ci est définie comme

étant le temps qui sépare l'instant initial du maximum de vitesse de la réaction, c'est-à-dire du maximum de pente de la courbe de variation de pression en fonction du temps.

On remarquera sur ce diagramme une très nette courbure des limites à basse pression vers les fortes concentrations en butane. Ceci correspond à l'existence vers les fortes concentrations en hydrocarbure d'une zone où le pic d'arrêt ne se produit pas.

ooOoo

C H A P I T R E II

ETUDE ANALYTIQUE DU PIC D'ARRET
DE BASSE TEMPERATURE : DOSAGE DES REACTIFS INITIAUX

ooOoo

A - HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LE PIC D'ARRET.

Les premières manifestations de ce phénomène semblent avoir été mises en évidence par VANPEE en 1953, lequel constata une chute brutale de la vitesse d'oxydation en fin de réaction pour divers corps combustibles: formaldéhyde, éthane, propane, alcools (4). Il alla jusqu'à émettre l'hypothèse que ce phénomène était lié à la disparition de l'oxygène dans le milieu.

LUCQUIN entrepris ensuite des travaux plus détaillés dans ce domaine en s'aidant d'un photomultiplicateur (5). Cette méthode lui permit de mettre en évidence l'effet lumineux considérable qui caractérise ce phénomène (5). Lors d'une étude systématique, il précisa les conditions paramétriques d'apparition du pic d'arrêt. Les travaux réalisés en collaboration avec CHAMBOUX (6) montrèrent qu'il existait également dans le cas de l'oxydation de l'acétaldéhyde.

LEFEBVRE et LUCQUIN (7) présentèrent ensuite une étude systématique du phénomène à basse température, dans le cas du propane. Les résultats expérimentaux obtenus indiquent que :

- le pic d'arrêt ne se produit que vers les fortes concentrations en hydrocarbure.

- il présente un coefficient négatif de température, ce qui laisse à penser que les peroxydes pourraient y jouer un certain rôle.

- il est suivi d'un arrêt rapide de la réaction, chose qu'on peut interpréter par une disparition des radicaux porteurs de chaîne, au moyen par exemple de ruptures quadratiques.

Ceci conduit ces auteurs à proposer comme réaction caractéristique une recombinaison de radicaux alcoyle et peroxyde conduisant à un peroxyde organique dont la décomposition donnerait des radicaux RO^{\bullet} à l'origine de l'émission lumineuse. La confrontation satisfaisante entre la variation de l'émission lumineuse calculée à partir d'un schéma réactionnel, et la variation observée expérimentalement, semble alors apporter une certaine confirmation à la réaction proposée.

LUCQUIN et coll. (8) essayèrent d'appliquer ce mécanisme au pic d'arrêt de haute température. Leurs résultats mirent en évidence une production accrue d'aldéhydes supérieurs et d'alcools au moment du pic d'arrêt, ce qui semble un argument en faveur de la production de radicaux RO^{\bullet} à partir du peroxyde RO_2R . La formation d'hydrocarbures saturés dégradés met en valeur l'importance des radicaux alcoyle à cet instant de la réaction. Ces résultats sont donc en accord avec le mécanisme proposé précédemment.

Un point important restait donc à préciser à ce stade des recherches : la relation entre le pic d'arrêt et la concentration instantanée en oxygène dans le milieu. Bien qu'on ait émis l'hypothèse que la concentration en oxygène devait alors être très faible, on ne l'avait cependant pas prouvée expérimentalement. Nous allons donc maintenant examiner les résultats que nous avons obtenus à ce propos.

La première série d'expériences que nous avons entreprises concerne donc le dosage des réactifs initiaux et le lien existant entre ceux-ci et le pic d'arrêt (II).

Cette étude s'insère dans une autre étude un peu plus vaste. En effet certaines questions telles que le rapport entre le maximum de vitesse de la réaction et le maximum de vitesse de consommation des réactifs initiaux, le comportement du réactif minoritaire,

l'influence de la consommation sur l'évolution de la vitesse, manquent de bases expérimentales. Par ailleurs il importe de faire le point sur les méthodes utilisées lors des dosages de réactifs initiaux. Comme nous le montrerons, les conditions opératoires retentissent sur la validité des résultats obtenus, chose dont les auteurs semblent s'être peu souciés jusqu'ici.

B - EXAMEN DU SYSTEME D'ANALYSE :

Si on utilise un système dynamique, le problème est relativement facile à résoudre. Il suffit d'incorporer dans le circuit d'évacuation des gaz les analyseurs convenables pour obtenir les indications voulues. Mais ici le problème est plus complexe.

1°) Aspect du problème :

L'inconvénient essentiel est dû à la présence de l'ajutage, conduit qui permet l'introduction des gaz dans le réacteur. En effet lors de la réaction, ce dernier reste en contact direct et permanent avec l'ajutage. Or celui-ci contient une certaine quantité de mélange réactionnel, qui évolue plus ou moins selon le diamètre de l'ajutage et le gradient de température existant entre le réacteur et l'extrémité du four. On peut donc dire que le réacteur est mal défini.

Lors d'une analyse, on détend les gaz du réacteur dans un compartiment d'une pompe TOPPLER où on a fait préalablement le vide. Ce faisant, on entraîne ce qui se trouve dans l'ajutage, et ceci risque de fausser les résultats. Il s'agit donc de préciser l'évolution subie par cette partie. On peut penser qu'il y a eu une réaction plus ou moins importante, accompagnée d'une diffusion entre les gaz du réacteur et ceux de l'ajutage. Nous avons donc entrepris des mesures de l'effet de diffusion.

2°) Mesure des effets de diffusion :

Il est évident, après ce que nous venons de dire, que cet inconvénient du système statique sera d'autant plus marqué que le rapport entre le volume du réacteur et le volume de l'ajutage sera grand. Nous avons étudié un cas assez défavorable : réacteur de 38 cc. avec un ajutage de 16 cc. (rapport des volumes égal à 0,42).

En plaçant à la sortie du four le détecteur d'un analyseur BECKMAN à oxygène modèle 777, nous pouvons suivre en fonction du temps la variation de la pression partielle d'oxygène dans l'ajutage, et la comparer à la variation de pression totale. Nous représentons sur la figure 8 les enregistrements obtenus lors d'une réaction avec un mélange propane-oxygène à 33% de propane, à 400°C et 334 torrs. On voit sur cette figure que la pression partielle de l'oxygène dans l'ajutage ne suit pas les variations de la pression totale, mais qu'il se produit un appauvrissement très net en oxygène, de plus en plus important en fonction du temps. On peut penser qu'il s'agit surtout d'une diffusion, à laquelle on peut ajouter une diminution de concentration due à une réaction chimique se produisant dans cette partie. Pour réduire cette dernière possibilité, il est souhaitable de disposer d'un four possédant un fort gradient de température de part et d'autre du réacteur. Des essais identiques ont été faits en faisant varier la température, la pression et la concentration. Les résultats obtenus sont qualitativement les mêmes.

On peut se demander quelle est l'importance exacte du volume mort en contact avec le réacteur. Nous entendons par là, non seulement l'ajutage, mais aussi le montage contigu permettant les enregistrements d'effet de pression. Pour cela nous avons comparé deux mesures, l'une effectuée avec un volume mort de 80 cc environ, l'autre avec un volume mort de 20 cc environ ; pour faire cette expérience, nous avons interposé un index de mercure entre le réacteur et la jauge, ce qui a permis de suivre la variation de pression, mais a limité la diffusion à un volume donné. Les 2 enregistrements obtenus sont représentés sur la figure 9. On voit que jusqu'au temps $t = 15$ minutes, la pression d'oxygène dans l'ajutage est sensiblement la même dans les deux cas, et ensuite l'écart reste toujours faible. On peut donc en conclure que la partie de l'ajutage la plus gênante est celle qu'on ne peut supprimer, c'est-à-dire la partie comprise entre la sortie du réacteur et le voisinage de la sortie du four. Nous avons d'ailleurs vérifié cette hypothèse en disposant le détecteur à des distances variables de la sortie du four. Les courbes obtenues montrent que plus on s'éloigne du réacteur moins la diminution de pression d'oxygène est forte en fonction du temps, c'est-à-dire plus la diffusion est faible, ce à quoi on pouvait s'attendre à priori.

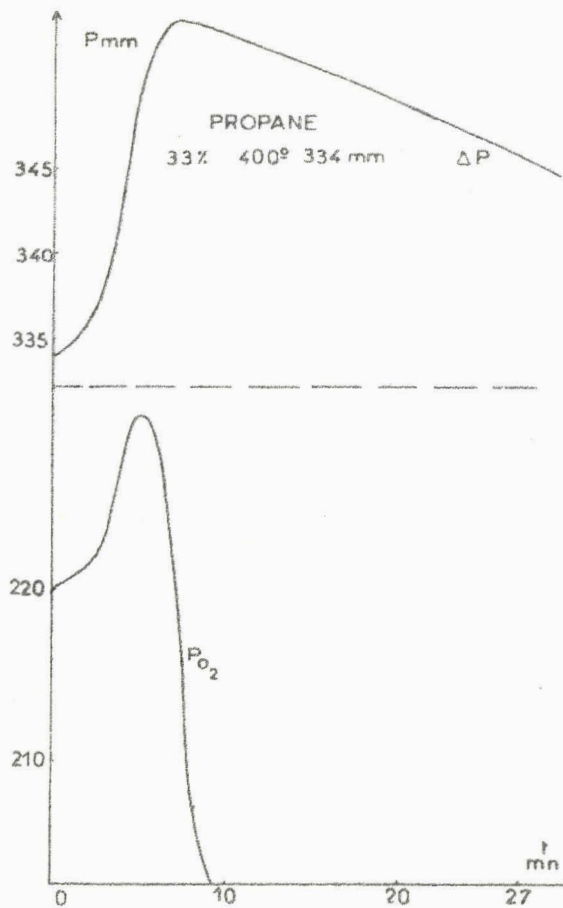


FIGURE 8

Variations comparées de la pression totale et de la pression partielle de l'oxygène dans l'ajutage.

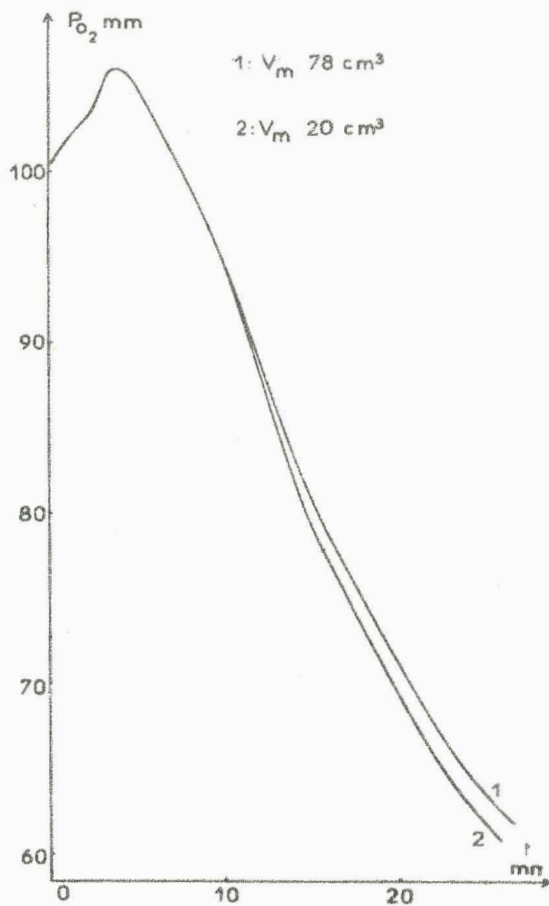


FIGURE 9

Comparaison des courbes de variation de la pression partielle de l'oxygène dans l'ajutage avec deux volumes morts différents.

3°) Technique utilisée :

En fonction de ces résultats, nous aboutissons aux conclusions suivantes :

- le volume de détente doit être grand par rapport au réacteur, sinon lors du piégeage on captera surtout les gaz de l'ajutage, ce qui faussera les résultats.
- si on pose en première approximation que la pression des réactifs initiaux ne varie pas au cours du temps dans l'ajutage, les résultats obtenus seront faux par excès. En effet, le mélange réacteur-ajutage qui s'effectue lors du piégeage, conduit à une composition plus riche en réactifs initiaux que le réacteur seul. Ceci permet de corriger approximativement les résultats.
- une approximation moins grossière voudrait qu'on connaisse la composition de l'ajutage en réactifs initiaux au moment du piégeage. Néanmoins les opérations que cela entraînerait sont hors de proportion avec le but que nous recherchons. La conclusion qu'on peut tirer de ces résultats est d'abord qu'il faille proscrire, pour doser les réactifs initiaux, les réacteurs pour lesquels le rapport entre le volume de l'ajutage et le volume du réacteur est grand. Pour les mesures qui suivent nous avons utilisé un réacteur de 10⁴ cc. pour lequel ce rapport est voisin de 0,09.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Nous avons procédé à des analyses dans les trois zones du domaine de réaction lente.

1°) Dosage des réactifs initiaux :

Nous avons étudié la disparition du butane et de l'oxygène, en fonction du temps, selon l'isobare 110 torrs et à 290°C (figure 7). Nous présentons les résultats relatifs à 3 concentrations : 10, 30 et 70% en butane, ce qui correspond aux trois régions précédemment citées, c'est-à-dire :

- le domaine de réaction lente seule, pour 10% en butane.
- le domaine de réaction lente avec pic d'arrêt séparé du maximum d'émission lumineuse, pour la concentration de 30% en butane.
- le domaine où il y a superposition des deux phénomènes, pour la concentration de 70% en butane.

L'ensemble des résultats est rassemblé sur la figure 10. Pour chaque concentration nous représentons les courbes de vitesse de réaction W (dérivée de la variation de pression par rapport au temps), et d'intensité lumineuse I . On constate d'abord que les courbes de consommation ont toujours une forme en S.

Le mélange à 10% ne présente pas de pic d'arrêt ; on constate qu'en fin de réaction il reste environ 75% de l'oxygène initial et 12% du butane initial, réactif minoritaire.

Quant au mélange à 30%, pour lequel le pic d'arrêt est très nettement séparé du maximum d'émission lumineuse, à la pointe du pic environ 100% de l'oxygène initial a disparu ; il reste environ 15% du butane initial.

De même pour le mélange à 70%, on n'a pratiquement plus d'oxygène à la pointe du pic d'arrêt confondu avec le maximum de vitesse et d'émission lumineuse. Il reste 67,5% du butane initial.

Des expériences analogues effectuées pour les concentrations de 20, 29, 40, 50, 80 et 90% conduisent aux mêmes résultats, à savoir que :

- dans la zone où le pic d'arrêt n'existe pas, il reste en fin de réaction une forte proportion d'oxygène non consommé.
- dès que la concentration en butane devient suffisante pour permettre l'apparition du pic d'arrêt, quand celui-ci s'est produit la concentration en oxygène est pratiquement nulle.
- la concentration en butane au moment du pic d'arrêt n'a aucun rapport direct avec celui-ci ; c'est l'oxygène qui a l'effet déterminant.

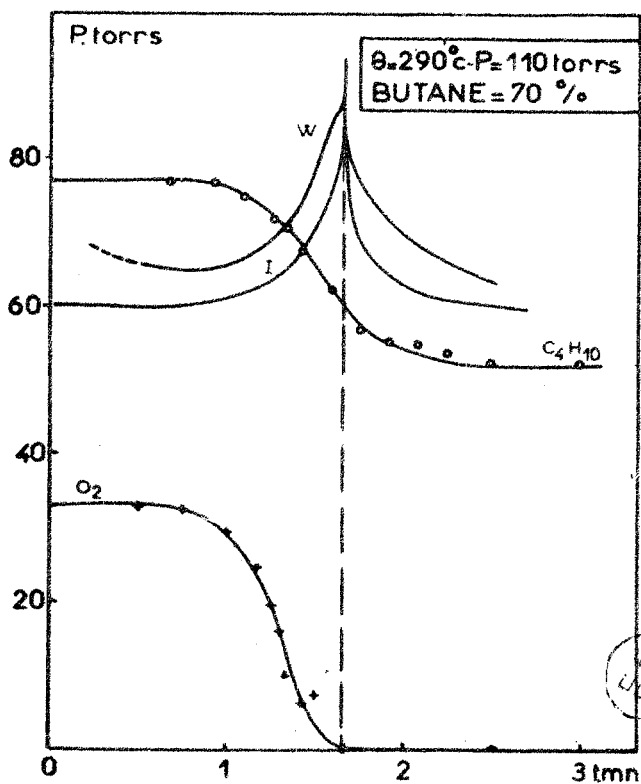
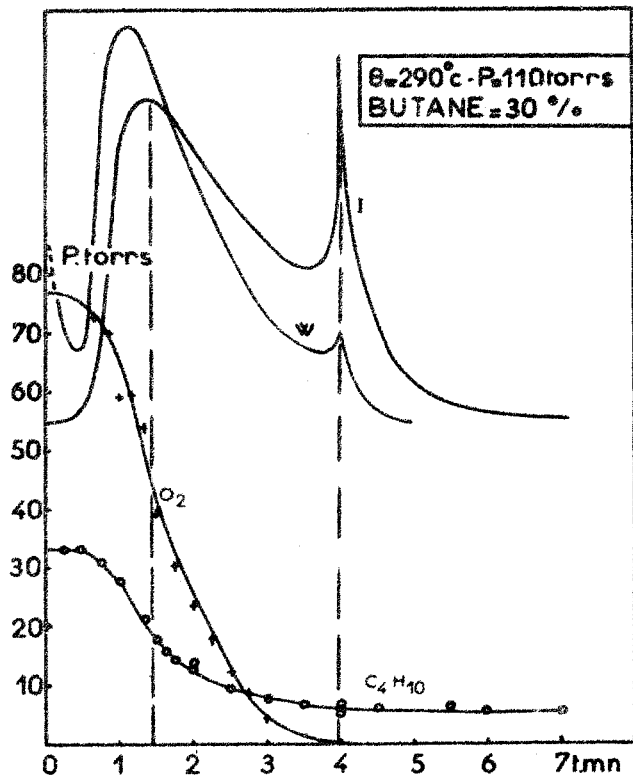
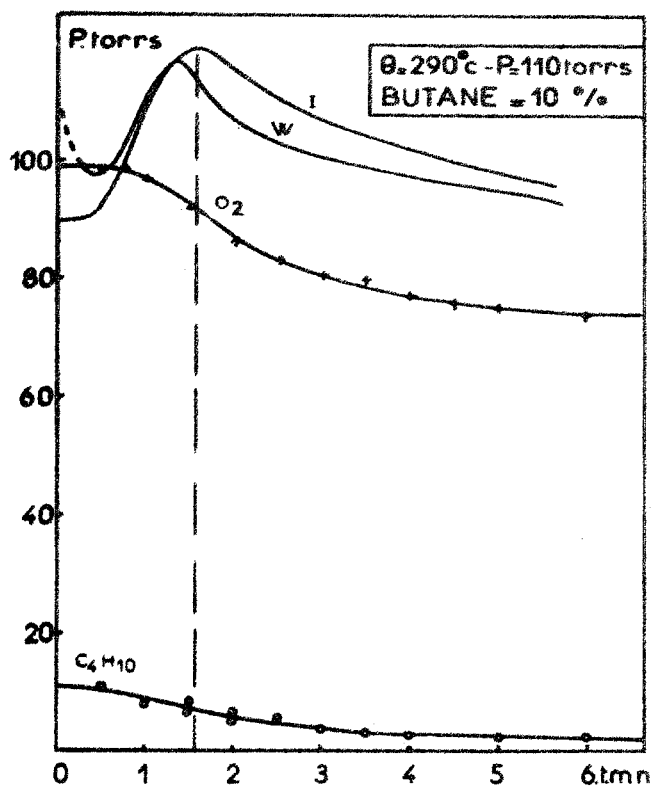


FIGURE 10

Butane 290°C : Consommation des produits initiaux en fonction du temps.

Ces résultats sont donc en accord avec le mécanisme selon lequel l'absence d'oxygène permettrait une relative abondance de radicaux alcoyle, la réaction $R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}$ ne se produisant plus. Ces radicaux pourraient alors avoir plusieurs comportements :

- soit donner lieu à une recombinaison avec les radicaux peroxyde RO_2^{\cdot} qui se sont formés auparavant, ce qui conduit à la formation de peroxydes RO_2R instables. Ces derniers se décomposeraient alors en donnant des radicaux alcoxy à l'origine de l'émission lumineuse.
- soit provoquer une décomposition induite des divers peroxydes existant dans le milieu.
- soit réagir avec des corps donneurs d'hydrogène présents dans le milieu.
- soit enfin se recombinaison entre eux.

2°) Vitesse de réaction et vitesse de consommation :

On peut remarquer que les points d'inflexion des courbes de disparition des réactifs se produisent sensiblement au même instant.

Vers les fortes concentrations en oxygène le maximum de vitesse apparaît à peu près en même temps que le maximum de vitesse de consommation. Ceci n'est plus du tout le cas dans la zone où pic d'arrêt et maximum de vitesse sont confondus. Il est d'ailleurs très surprenant que le maximum de vitesse se produise quand les réactifs initiaux ont atteint l'un une valeur nulle, et l'autre une valeur stationnaire. Néanmoins il semble bien que le maximum de vitesse se produise effectivement à ce moment.

3°) Chemins réactionnels :

Le diagramme isotherme 290°C (figure 7) peut se tracer dans le système de coordonnées: pression d'oxygène en fonction de la pression de butane. On obtient ainsi le diagramme représenté sur la figure II. Les courbes de consommation peuvent aussi se tracer dans le même domaine paramétrique. Il suffit de reporter les pressions instantanées d'oxygène en fonction des pressions correspondantes d'hydrocarbure.

Les chemins réactionnels obtenus, constituant une représentation originale du phénomène de consommation, sont placés sur la figure II. On voit qu'ils possèdent tous une partie linéaire plus ou moins importante. Vers les concentrations extrêmes il y a une courbure initiale ; donc dans ce cas le réactif minoritaire se consomme plus vite que l'autre . Le chemin 30% semble assez particulier. En effet, il est presque linéaire et a une ordonnée à l'origine nulle. C'est aussi à cette concentration que la consommation des deux réactifs initiaux est la plus forte. Ceci est représenté sur la figure 12, où on a tracé la variation de concentration des réactifs non consommés en fin de réaction, et l'ordonnée à l'origine des chemins en fonction de la concentration.

En ce qui concerne le comportement des réactifs résiduels, nos résultats sont en accord avec ceux de KNOX, qui indique une variation à peu près linéaire de l'oxygène résiduel en fonction de la concentration initiale (9). Par contre, cet auteur indique que le propane se consomme plus lentement que l'oxygène dans les étapes initiales de la réaction, à 318°C. Le butane ne semble répondre à ce comportement à 290°C que vers les fortes concentrations en hydrocarbure.

4°) Consommation pour les fortes concentrations en oxygène :

LEFEBVRE et LUCQUIN (7) ont tenté de déterminer le rapport entre la concentration de l'hydrocarbure restant au maximum de vitesse, et celle de l'hydrocarbure au temps zéro. Une telle relation présente un intérêt certain, car lors des calculs cinétiques on pourra utiliser directement les pressions initiales d'hydrocarbure en multipliant celles-ci par un facteur constant. Nous avons cherché à savoir de façon précise ce qui se passait dans notre cas.

A 110 torrs et 290°C, les résultats obtenus montrent que les rapports $(RH)_M / (RH)_0$ et $(O_2)_M / (O_2)_0$ ne sont pas constants et varient régulièrement avec la concentration de 0 à 30%. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 13. On remarque que :

- la variation du rapport est linéaire pour l'hydrocarbure, selon une loi du type :

$$P_M / P_0 = 1,24 \cdot 10^{-2} P_0 + 0,82$$

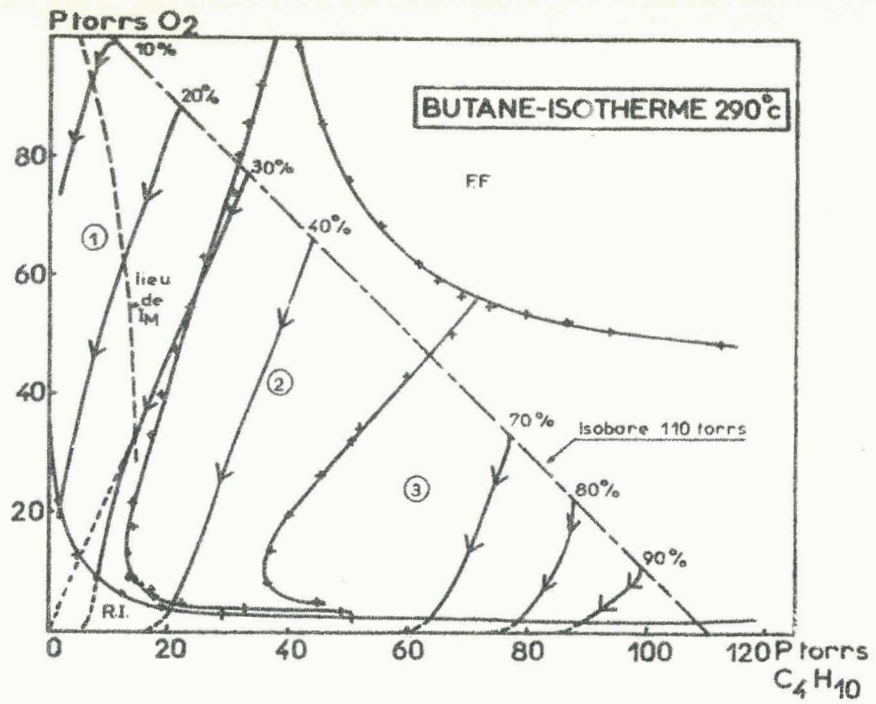


FIGURE 11

Représentation des courbes de consommation
des réactifs initiaux sous forme de "Chemins Réactionnels"

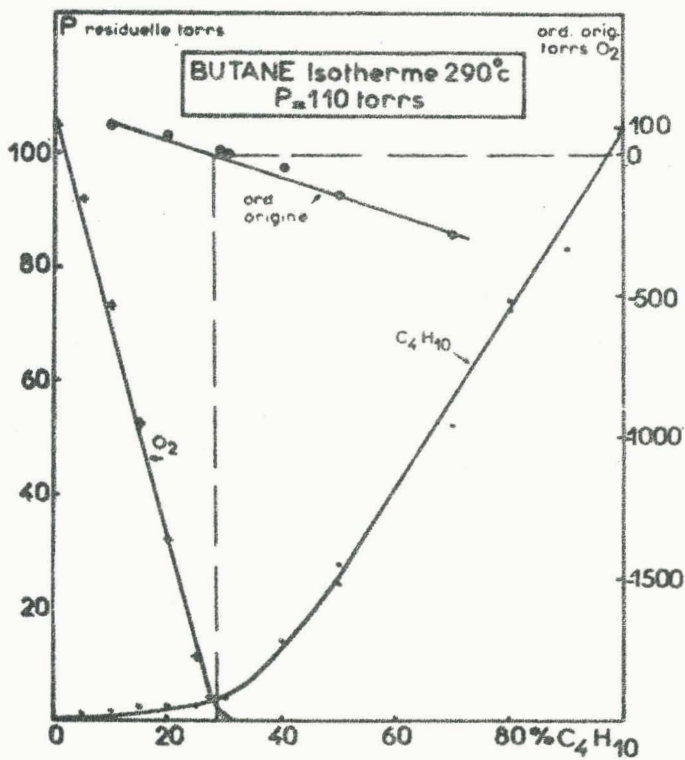


FIGURE 12

Influence de la concentration
sur la consommation des réactifs
initiaux

(fin de réaction)

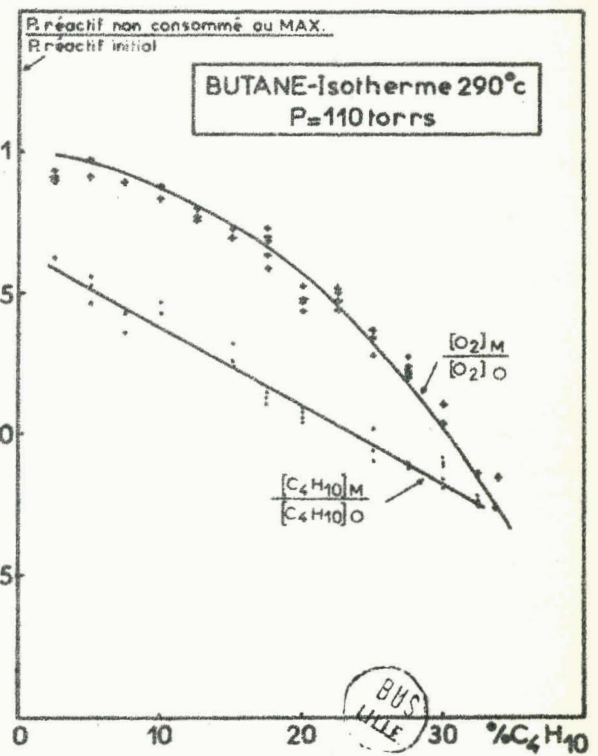


FIGURE 13

Influence de la concentration
sur la consommation des réactifs
initiaux

(maximum de vitesse)

- le rapport suit pour l'oxygène une loi parabolique qui est :

$$P_M/P_0 = 0,54 \cdot 10^{-3} P_0^2 - 0,6 \cdot 10^{-3} P_0 + I$$

Dans ces deux expressions les constantes ont une dimension. Ces mêmes expériences ont été répétées pour des pressions de 80 et 140 torrs.

Dans ces conditions, le rapport suit la même loi pour l'hydrocarbure, avec les mêmes valeurs des paramètres. Par contre, la consommation de l'oxygène est influencée par la pression. Si la loi de variation est toujours parabolique, les paramètres de l'équation varient d'une façon telle que la consommation de l'oxygène soit plus faible quand la pression totale diminue.

Pour préciser l'influence de la pression, nous avons entrepris une série d'expériences à concentration constante (20%), en faisant varier la pression totale, toujours à 290°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I suivant :

P torrs	$P_{(O_2)_M}$	$P_{(RH)_M}$	$(O_2)_M / (O_2)_0$	$(RH)_M / (RH)_0$
152,0	92,5	20,25	0,76	0,66
141,5	88,0	18,5	0,77	0,65
128,5	81,0	16,75	0,78	0,65
118,5	76,0	15,5	0,80	0,65
107,5	71,0	14,25	0,82	0,66
97,5	67,0	13,0	0,85	0,66
87,5	61,5	12,45	0,87	0,71
78,0	58,0	10,25	0,83	0,65
67,0	53,5	9,5	0,88	0,70
47,0	31,0	6,75	0,88	0,68

On voit très nettement que la consommation de l'oxygène diminue quand la pression diminue, alors que celle de l'hydrocarbure n'est pas influencée. Comme nous le verrons en détail au chapitre suivant, ces résultats nous permettront, joints à d'autres, de proposer une explication du phénomène de courbure des limites du pic d'arrêt à basse pression, dont nous avons parlé précédemment.

D - CONCLUSION.

De cette étude, il ressort d'abord que le dosage des réactifs initiaux est à effectuer avec certaines précautions expérimentales, si l'on tient à avoir des résultats exploitables. LUCQUIN et ses collaborateurs (10) ont d'ailleurs mis au point un réacteur à ajustage bouché empêchant toute diffusion. Un tel dispositif permet évidemment d'obtenir des résultats plus précis qui ont d'ailleurs confirmé les nôtres, bien que l'appareillage utilisé soit d'un emploi assez délicat.

L'absence d'oxygène au moment du pic d'arrêt est donc un argument très important en faveur du mécanisme proposé, à savoir le rôle déterminant des radicaux alcoyle en fin de réaction. La notion de chemin réactionnel introduite a permis de représenter de manière originale la consommation des réactifs initiaux. Nos résultats relatifs à l'influence de la pression ont montré que la consommation de l'oxygène était influencée par la pression, alors que celle de l'hydrocarbure n'en dépendait pas. Ceci va nous conduire à proposer une explication de la courbure des limites du pic d'arrêt à basse pression.

A ce stade de nos travaux, il reste à étudier le comportement des produits réactionnels en fin de réaction, afin d'apporter des arguments supplémentaires au mécanisme proposé pour le pic d'arrêt. Nous allons examiner les résultats obtenus dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE II

ETUDE ANALYTIQUE DU PIC D'ARRÊT DE BASSE TEMPERATURE

DOSAGE DES PRODUITS DE REACTION

ooOoo

L'analogie morphologique entre les pics d'arrêt de basse et de haute température, et les résultats analytiques obtenus à haute température par LUCQUIN et coll. (8) nous ont poussé à entreprendre le dosage des produits de la réaction à basse température. En effet les études de consommation des réactifs initiaux, bien que satisfaisantes, sont insuffisantes car elles ne concernent qu'un aspect du problème. Rappelons que certains produits formés peuvent être considérés comme des traceurs de radicaux alcoyle et alcoxy. L'analyse de ces produits permettra donc de mettre indirectement en évidence l'importance de tels radicaux. Nous avons cherché à détecter les alcanes, provenant des radicaux alcoyle, ainsi que les aldéhydes dont la source semble être les radicaux alcoxy. De plus, à partir de résultats expérimentaux relatifs à l'influence de la pression sur la formation de divers produits, et en reprenant les dosages d'oxygène que nous venons d'examiner, nous proposons une interprétation du phénomène de courbure des limites du pic d'arrêt à basse pression.

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Les résultats que nous allons exposer ici ont été obtenus dans des conditions identiques à celles utilisées pour réaliser les dosages d'oxygène.

1°) Incidence du pic d'arrêt sur la formation des alcanes dégradés :

Nous avons étudié en fonction du temps la formation de divers hydrocarbures, en nous plaçant successivement dans les 3 domaines de la zone de réaction lente, toujours suivant l'isobare 110 torrs et à

290°C. Nous présentons les résultats relatifs à 3 concentrations : 10, 30 et 70% en butane, correspondant aux trois domaines de la zone de réaction lente. Les courbes d'évolution des produits, accompagnées des courbes de variation d'intensité lumineuse I et de vitesse de réaction W, sont représentées sur la figure 14.

A 10%, (sans pic d'arrêt, figure 14-a), on constate une accumulation d'éthylène et on détecte du propylène en faible quantité. Le butène-I et l'isobutène non séparables sur la colonne utilisée (il se forme sans doute très peu d'isobutène) passent par un maximum voisin du maximum de vitesse. Les alcanes n'existent qu'en très faible quantité à cette concentration, contrairement à ce qui se passe à haute température dans le cas du propane (8).

Par contre à 30% (figure 14-b) existe un pic d'arrêt nettement séparé du maximum de vitesse. On voit qu'alors, en plus des oléfines qui évoluent comme à 10%, il y a accumulation d'alcanes, semblant liée à la formation du pic d'arrêt.

A 70% l'évolution de ces composés est la même. Des expériences analogues faites à d'autres concentrations donnent les mêmes résultats, à savoir que :

- dans la zone de réaction lente on ne détecte que très peu d'alcanes .
- quand le pic d'arrêt apparaît, il s'accompagne d'une formation d'alcanes. Le plus important de ceux-ci est le méthane, viennent ensuite l'éthane et le propane.
- la formation d'alcanes est maximale vers 50%, zone où le pic d'arrêt est le plus intense. Le rendement en nombre de moles, exprimé par rapport au butane consommé pendant toute la réaction, est voisin de 12%.

Si on l'exprime par rapport au butane consommé à partir du moment où on commence à détecter notablement des alcanes, il est voisin de 35% pour la concentration de 50% en butane.

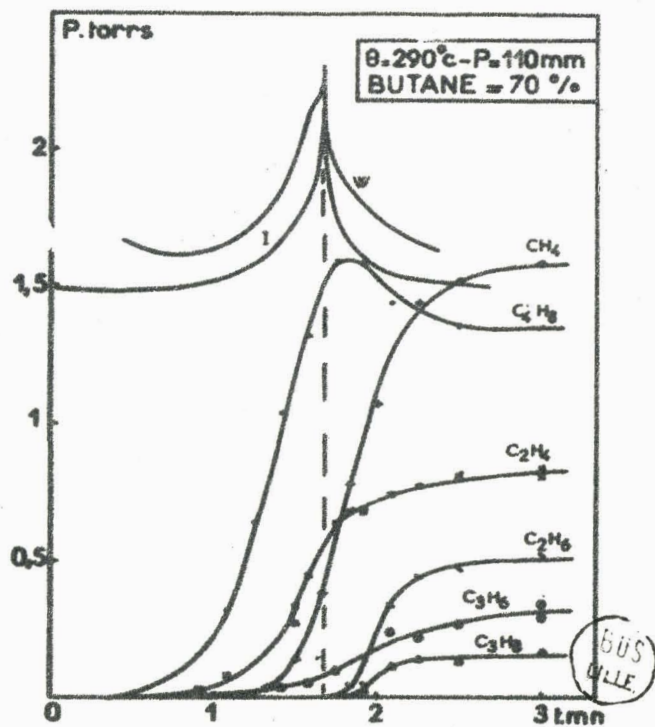
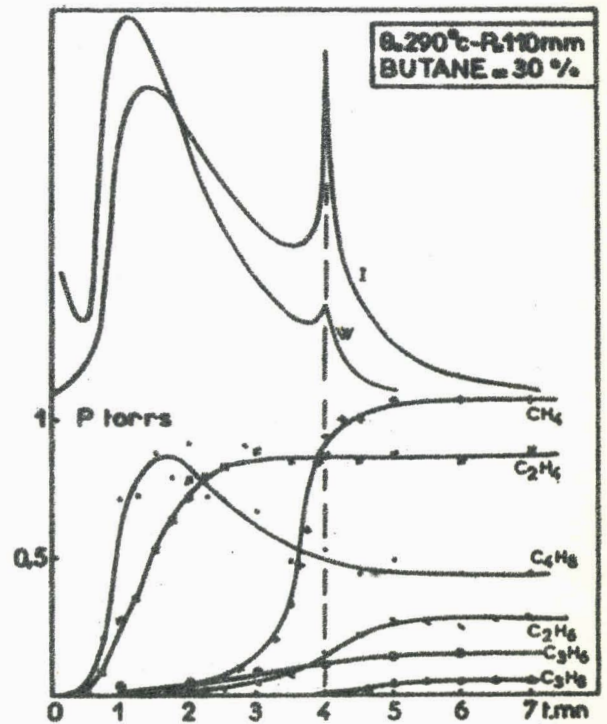
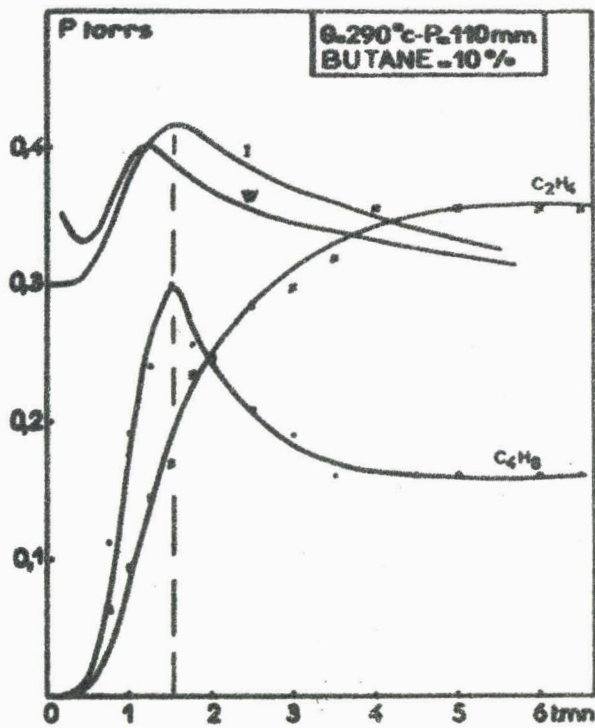


FIGURE 14

Butane, 290°C : évolution des alcanes formés
 en fonction du temps.

- la présence du pic d'arrêt ne perturbe pas le comportement des oléfines. Notons cependant que le butène continue ensuite à décroître, bien qu'il n'y ait pratiquement plus d'oxygène dans le milieu.

2°) Evolution des produits oxygénés :

Nos analyses nous ont permis de suivre en particulier l'évolution des produits oxygénés.

Nous avons toujours effectué des dosages dans les trois régions de la zone de réaction lente. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 15.

A 20% en butane (réaction lente seule), on voit que l'acétone et la butanone se comportent comme des produits finals. L'acétaldéhyde par contre passe par un maximum voisin du maximum de vitesse (fig. 15-a).

Pour la concentration de 30% (réaction lente et pic d'arrêt distincts) (fig. 15-b), il y a aussi accumulation d'acétone et de butanone. La présence du pic d'arrêt se manifeste sur la courbe de formation de l'acétaldéhyde par une assez brusque augmentation.

A 70% (fig. 15-c), tous les corps dosés sont des produits finals. On remarque une croissance nette, mais faible, de l'acétaldéhyde après le pic d'arrêt. On peut penser qu'à 30% la nette augmentation liée au pic d'arrêt soit facile à mettre en évidence du fait que l'acétaldéhyde passe par un premier maximum.

3°) Résultats expérimentaux à basse pression :

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la consommation globale de l'oxygène diminuait nettement à basse pression, alors que celle de l'hydrocarbure n'était pas influencée. Ceci semble indiquer un changement de mécanisme. Pour le préciser nous avons fait des dosages à pression variable.

Les premiers dosages sont relatifs à la formation des oléfines. Les résultats d'analyses chromatographiques à 290°C et 35% en

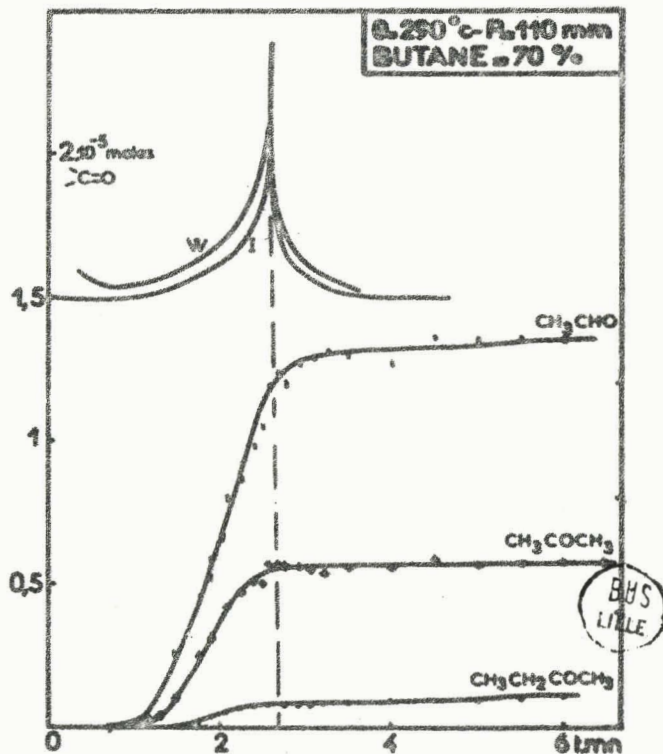
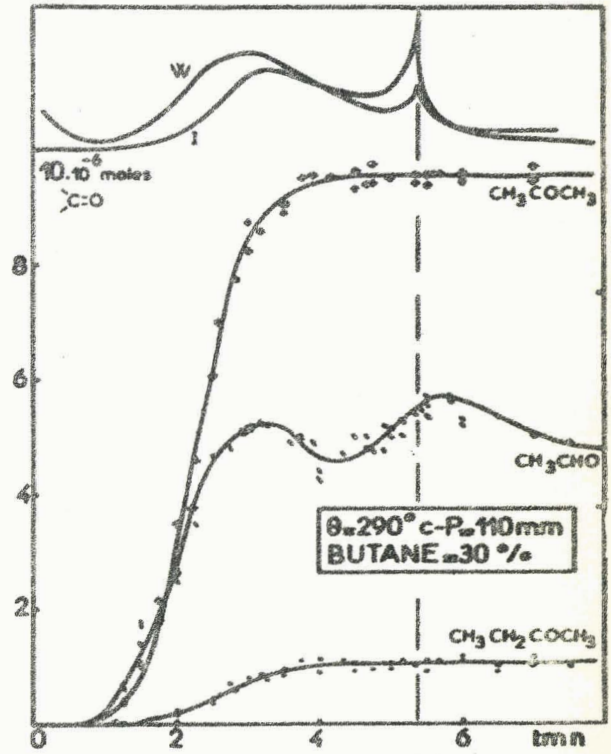
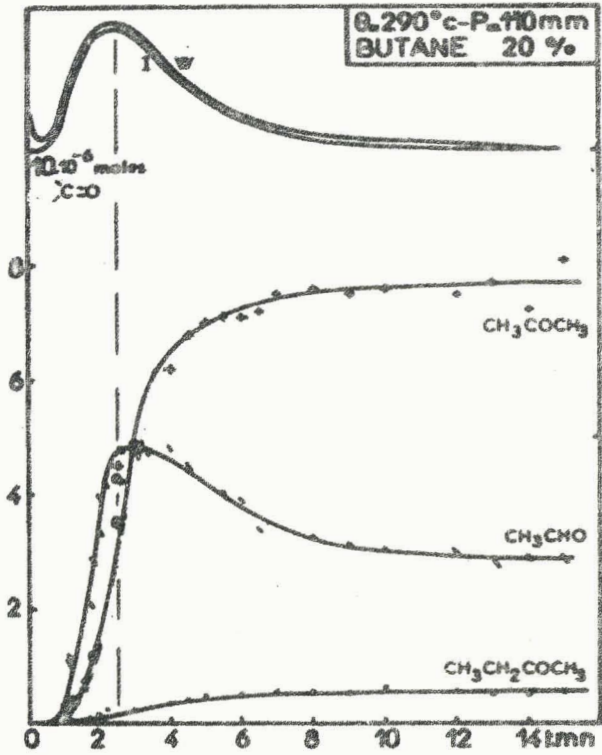


FIGURE 15

Butane, 290°C : évolution des produits oxygénés formés en fonction du temps.

butane, en fin de réaction, sont représentés dans le tableau II suivant ; celui-ci donne la variation du rapport $\frac{\text{pression d'oléfines formées}}{\text{pression de butane consommé}}$ en fonction de la pression initiale :

P initiale, torrs	$\frac{P_{C_2H_4} \text{ formé}}{P_{C_4H_{10}} \text{ consommé}}$	$\frac{P \text{ butène 1 formé}}{P_{C_4H_{10}} \text{ consommé}}$
133,5	0,0270	0,0123
101	0,0369	0,0183
75	0,0472	0,0234
52,5	0,0592	0,0329

Ces mêmes dosages faits au maximum d'émission lumineuse et en fin de réaction donnent, aussi bien à 20% qu'à 35%, le même résultat : à savoir que l'abaissement de la pression favorise la formation des éthyléniques. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec ceux obtenus précédemment par d'autres auteurs (12,13,14). D'après de nombreux travaux, la formation des éthyléniques s'accompagnerait de la formation d'un radical HO_2^{\bullet} . Nous avons donc examiné la formation du peroxyde d'hydrogène en fonction de la pression. Les résultats sont indiqués dans le tableau III suivant (290°C, 20% en butane, piégeages pour le maximum d'émission lumineuse).

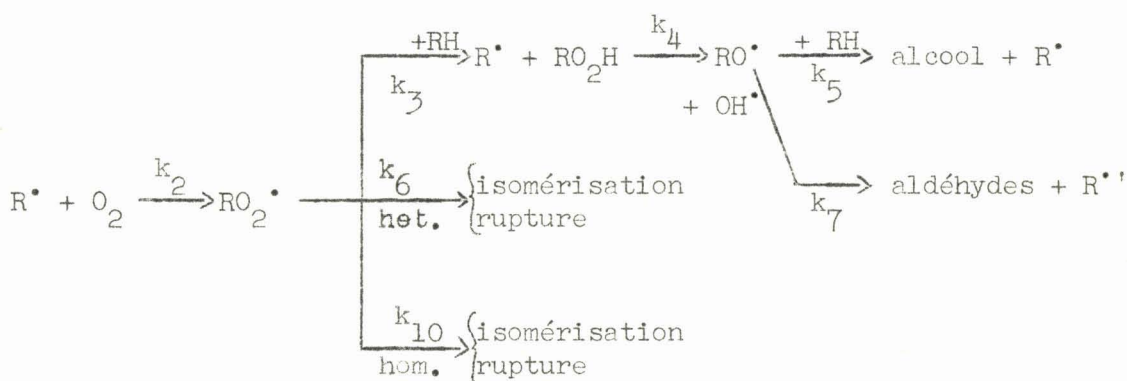
P initiale, torrs	$P_{C_4H_{10}} \text{ consommé, torrs}$	$\frac{H_2O_2 \text{ formé}}{\text{butane consommé}} \times k$
168	11,1	0,090
155	10,2	0,095
137	9,05	0,120
116,5	7,7	0,135
102	6,75	0,150
80	5,3	0,152
58	3,9	0,185

En résumé, à basse pression, conjointement à une plus faible consommation d'oxygène, la formation des oléfines et du peroxyde d'hydrogène est favorisée.

B - INTERPRETATION DES RESULTATS .

1°) Réactivité du milieu au moment du pic d'arrêt :

Avant de nous intéresser aux derniers stades de la réaction, considérons l'ensemble de cette réaction, au moyen d'un schéma simplifié d'hydroperoxydation. Les réactions principales sont :



Suivant le domaine de concentration étudié, la peroxydation aldéhydique (se produisant à partir de l'isomérisation) et la co-oxydation aldéhyde-hydrocarbure peuvent prendre une grande importance (15). Mais ici, dans un but de simplification, nous identifions les radicaux alcoyle et acyle.

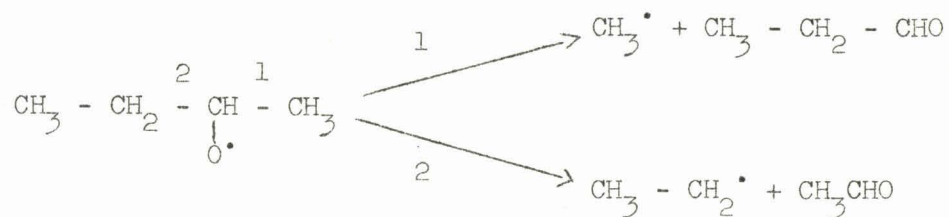
Les radicaux alcoyle, précurseurs des alcanes, se forment par les réactions 3, 5 et 7. Contrairement à ce qui se passe à haute température, il est peu vraisemblable d'envisager une pyrolyse de l'hydrocarbure initial. Les radicaux alcoyle obtenus par la réaction 3, conduisent par la réaction 7 à des radicaux plus petits. Il y a donc dégradation par coupure jusqu'au radical le plus petit : CH_3^{\bullet} . Quand le milieu est riche en oxygène, la réaction la plus importante de ces radicaux est la combinaison avec l'oxygène : $R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet}$. Si la quantité d'oxygène diminue, cette réaction perd de son importance, et alors les radicaux alcoyle donneront lieu à d'autres réactions. C'est ce qui se produit au moment du pic d'arrêt. Ceci entraîne donc l'apparition, ou l'accélération de l'accumulation de certains produits, ainsi que la disparition, ou l'accélération de la disparition, de certains autres.

a) Réactions de recombinaison radicalaire :

- Recombinaison avec les radicaux peroxyde : (R^\bullet) augmentant et (RO_2^\bullet) diminuant, on pourra atteindre l'état ($R^\bullet \simeq RO_2^\bullet$), et c'est à ce moment que la probabilité de formation d'un peroxyde organique est la plus grande, selon la réaction :



Ce peroxyde, par décomposition, donne des radicaux RO^\bullet conduisant à la formation d'aldéhydes. Exemple :



Notons qu'à haute température (8) on a pu mettre en évidence une formation d'alcools au moment du pic d'arrêt. Les dosages effectués ici montrent que les alcools formés, méthanol et un peu d'éthanol, se comportent en produits finaux, et de ce fait une pulsation de formation est difficile à mettre en évidence.

- Recombinaison des radicaux alcoyle entre eux : cette réaction peut se produire avant le pic d'arrêt, et est alors compétitive de la réaction $R^\bullet + O_2$. Elle peut aussi se produire après, car on obtient des radicaux alcoyle par la décomposition des radicaux alcoxy. Ceci explique la formation d'alcanes dégradés qu'on observe. Par exemple pour l'éthane on a :



Il s'agit en fait d'un choc triple, la réaction étant très exothermique. Les réactions de dismutation du type :



sont à éliminer. En effet la dismutation n'a lieu notablement que pour des radicaux ramifiés (16,17,18), ce qui n'est pas le cas. Ceci est d'ailleurs en accord avec nos résultats, car l'apparition des alcanes ne s'accompagne d'aucune accélération dans la formation des oléfines.

b) Réactions d'abstraction d'hydrogène :

La diminution assez sensible de l'hydrocarbure initial, observée après le pic d'arrêt, peut s'expliquer par une réaction du type :

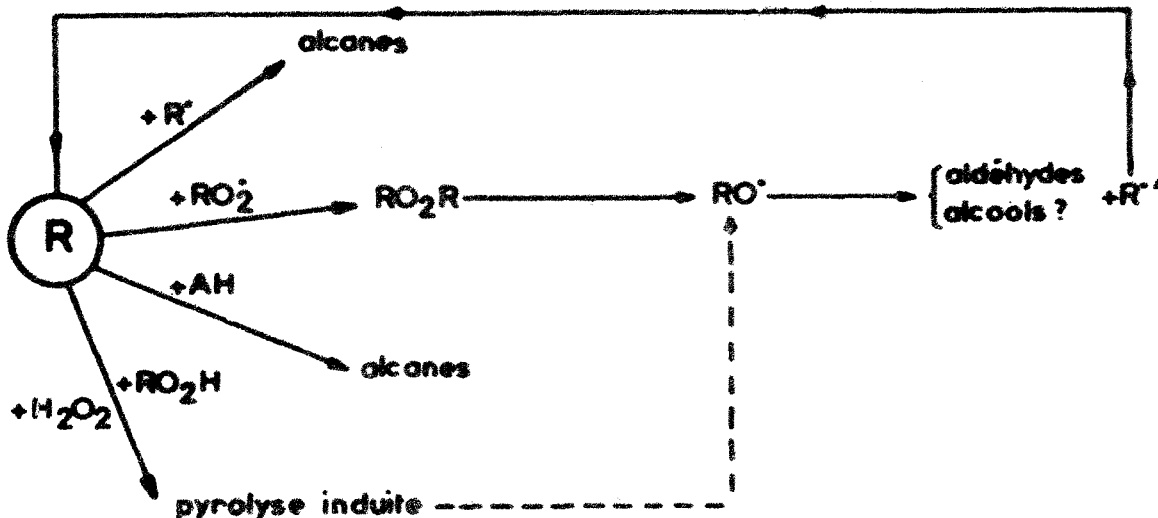


Ceci est évidemment favorisé sur les carbones secondaires, l'énergie d'activation variant de 8 à 10 Kcal/mole (19,20,21).

c) Réactions de décomposition induite :

L'étude du pic d'arrêt du butane montre qu'à 80% en hydrocarbure le pic d'arrêt se manifeste par une forte pulsation de pression. Les enregistrements représentés sur la figure 16 montrent qu'il y a par effet de pression une continuité morphologique apparente entre la zone de réaction lente et la zone de flamme froide. Par contre l'effet lumineux indique une discontinuité. Le dosage du peroxyde d'hydrogène, effectué pour la concentration de 70% en butane, à 290°C et 110 torrs, montre une chute brutale de ce composé à l'apparition du pic d'arrêt. (figure 17). En l'absence de pic d'arrêt, on a simplement une décroissance légère et régulière après le maximum d'émission lumineuse. Par ailleurs les résultats de SCACHE (22) puis SAWERYSYN (23) mettent aussi en évidence des chutes analogues pour H_2O_2 et les hydroperoxydes au moment du pic d'arrêt. Ceci indique probablement une décomposition induite par des radicaux alcoyle, étant donné l'importance de ces derniers. Une telle réaction a d'ailleurs déjà été envisagée par divers auteurs (24,25,26).

La réactivité du milieu au moment du pic d'arrêt est donc fortement tributaire du comportement des radicaux alcoyle à cet instant, et peut être représentée à l'aide du schéma suivant :

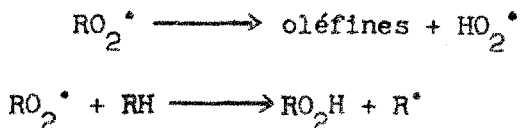


2°) Courbure des limites du pic d'arrêt à basse pression :

La courbure des limites entraîne l'existence d'une péninsule où le pic d'arrêt n'existe pas malgré la présence d'une quantité d'oxygène de plus en plus faible.

Ce phénomène est très certainement tributaire de la diffusion de l'oxygène de l'ajutage vers le réacteur que nous avons observé auparavant. Cependant, ce n'est probablement pas là la cause unique du phénomène. En effet, si l'oxygène diffuse, l'hydrocarbure diffuse également, bien que moins vite, la molécule étant plus grosse. De plus on voit mal comment la diffusion pourrait rendre compte des faits relatifs à l'influence de la pression sur la formation de divers produits dont nous venons de parler.

L'augmentation du rendement en oléfines a été interprétée par MEDLEY et COOLEY (27) au moyen de la compétition des deux réactions :



La première étant favorisée vis-à-vis de la deuxième par l'abaissement de la pression. Nous pensons que si la réaction $RO_2^* \longrightarrow \text{oléfine} + HO_2^*$ prend de l'importance à basse pression, c'est qu'elle a probablement

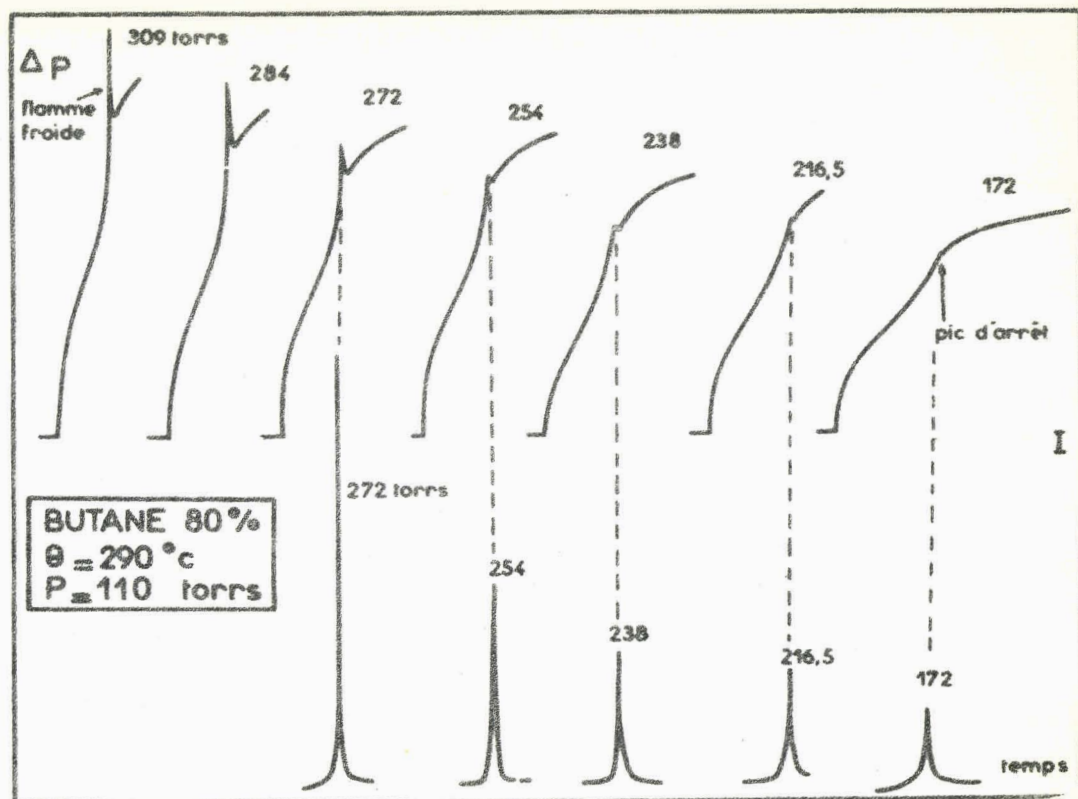


FIGURE 16

Enregistrements de variation de pression et d'effet lumineux au voisinage de la zone d'explosions froides.

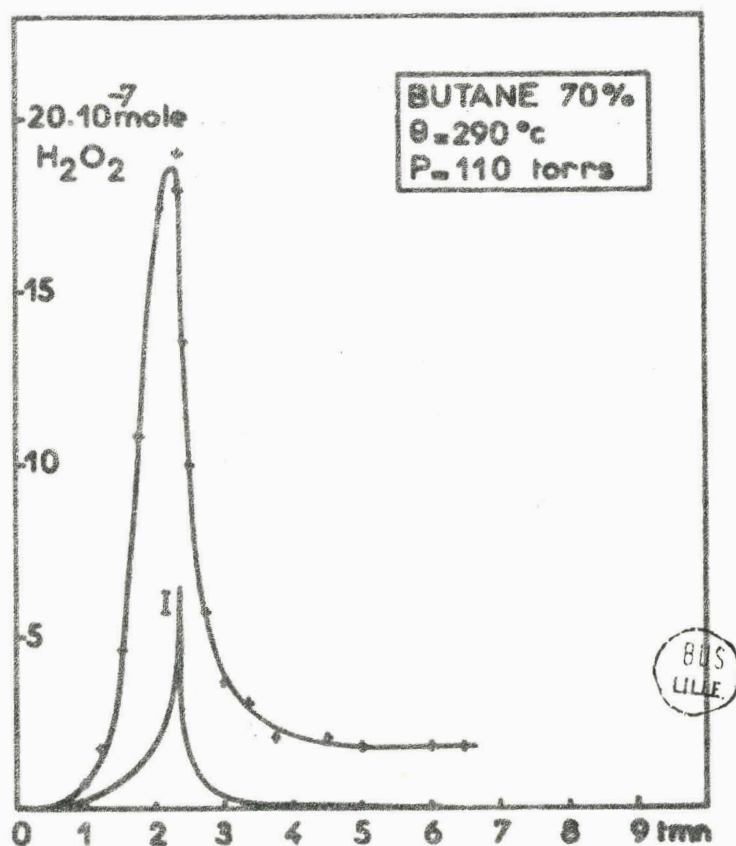


FIGURE 17

Comportement du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps dans la zone d'existence du pic d'arrêt.

un caractère hétérogène marqué, caractère favorisé par une plus grande possibilité de diffusion à la paroi. Ce processus lui confère une énergie d'activation plus faible que celle du même processus homogène qui est de 20 Kcal/mole environ. Ceci tend donc à la rendre compétitive de la réaction $RO_2^\bullet + RH \longrightarrow RO_2H + R^\bullet$, dont l'énergie d'activation est de 7 à 10 Kcal/mole environ. Cette réaction d'isomérisation, permettant la formation accrue d'oléfines, rend compte également de la production plus importante de peroxyde d'hydrogène. En effet les radicaux HO_2^\bullet peuvent se recombinaer selon les réactions suivantes, indiscutablement favorisées à la paroi comme en témoignent les travaux de nombreux auteurs (29 à 36) :

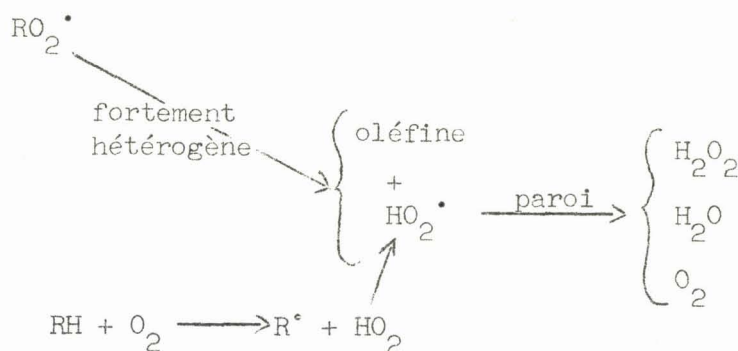


La formation accrue d'eau à basse pression est confirmée par les résultats de COOLEY et WALKER (28). On voit donc que la formation d'oxygène par ces deux réactions peut expliquer, au moins en partie, l'absence du pic d'arrêt à basse pression.

De plus, quand on diminue la pression, on se rapproche de la limite réactionnelle, et la réaction d'initiation :



prend de l'importance. Les radicaux HO_2^\bullet ainsi formés, très peu réactifs en phase homogène, auront toute facilité pour diffuser à la paroi, étant donné la faible pression, et réagiront comme les radicaux HO_2^\bullet provenant de l'isomérisation de RO_2^\bullet . Le mécanisme proposé, qui rend compte des faits expérimentaux, peut se schématiser comme suit :



Des calculs cinétiques (37,38), donnant l'expression mathématique de la limite d'apparition du pic d'arrêt, arrivent à un résultat allant dans le même sens que nos considérations.

C - CONCLUSION.

Le fait fondamental que nous avons mis en évidence est le changement de réactivité du milieu, basé sur la disparition de l'oxygène, et entraînant en particulier une modification du comportement des radicaux alcoyle. Ce changement de comportement permet l'apparition du pic d'arrêt.

Les radicaux alcoyle n'étant plus oxydés donnent alors lieu à un vaste éventail de réactions. D'une part on peut grouper les réactions de recombinaison radicalaire, conduisant à la formation d'alcanes, ainsi qu'à celle de produits oxygénés par l'intermédiaire de peroxydes organiques. D'autre part existent des réactions du type radical + molécule, responsables de la formation du méthane, et expliquant aussi la chute d'hydroperoxydes et de peroxyde d'hydrogène qui s'observe alors.

Par ailleurs un certain nombre de faits expérimentaux trouvés dans la littérature, et qui jusqu'ici n'avaient pas été mis en relation avec le pic d'arrêt, nous ont permis, ajoutés à nos propres résultats, d'interpréter le phénomène de courbure des limites du pic d'arrêt à basse pression. Ce phénomène est dû d'une part à des phénomènes de diffusion, et d'autre part à une régénération d'oxygène par suite d'une recombinaison hétérogène de radicaux HO_2^\cdot . Ces radicaux semblent provenir essentiellement de l'isomérisation de RO_2^\cdot , réaction qui prend à basse pression un fort caractère hétérogène, et également de la réaction d'initiation favorisée dans les mêmes conditions.

C H A P I T R E IV

LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE DANS L'OXYDATION
DES HYDROCARBURES : CAS DU BUTANE ET ESSAI DE GENERALISATION

ooOoo

A - INTRODUCTION.

Un des faits expérimentaux les plus surprenants que l'on observe dans les phénomènes d'oxydation des hydrocarbures est l'existence d'un domaine de température dans lequel la vitesse de la réaction diminue quand la température augmente. Cette région est appelée zone du coefficient négatif de température. Si la température augmente encore, la réaction se produit à nouveau : mécanisme de haute température. Ce phénomène pourrait sembler en contradiction avec la loi d'Arrhénius, mais il ne faut pas oublier que cette loi ne s'applique qu'aux réactions élémentaires, alors qu'il s'agit ici d'une réaction complexe.

Ce comportement particulier n'est d'ailleurs pas limité à l'oxydation des hydrocarbures, mais semble avoir un certain caractère de généralité.

Il existe par exemple pour la réaction entre l'oxyde azotique NO et l'oxygène, comme l'ont montré les travaux anciens de LUNGE en 1906 (39) et de BODENSTEIN en 1918 (40). L'explication donnée par BODENSTEIN (41) est la suivante : on a une dimérisation équilibrée de NO en N_2O_2 :



puis le dimère réagit avec l'oxygène :



Si la température augmente, la forme monomère de NO est favorisée ; la concentration de N_2O_2 , qu'on peut considérer comme le centre actif, diminue donc, et la vitesse globale de la réaction va donc également diminuer. On peut donc dire formellement que l'augmentation de la température entraîne une importance croissante de la réaction de rupture.

L'oxydation du carbone à haute température présente également un comportement analogue. D'après les travaux de DUVAL (42), la vitesse de la réaction diminue fortement de 1400 à 2000°K. La théorie qui semble admise (43) consiste finalement en une compétition de 2 réactions : une réaction d'apparition à vitesse v_1 des centres actifs sous l'influence de la combustion (l'attaque de la surface engendrant des atomes de carbone moins liés au réseau et aptes à réagir facilement), et une réaction de désactivation à vitesse v_2 qui consiste, pour un centre actif, à retrouver par migration superficielle une position plus stable dans le réseau. Au-dessous de 1200°K la vitesse de réorganisation est pratiquement nulle, et la vitesse globale varie selon la loi imposée par la vitesse d'apparition des centres actifs ; par contre au-dessus de 1900°K, la vitesse de réorganisation des centres actifs est grande par rapport à leur vitesse d'apparition, et ne participent à la combustion que des centres actifs existant dans la structure originelle du carbone. Aux températures intermédiaires, la diminution de la vitesse globale traduit la compétition entre les vitesses des 2 modes de disparition des atomes de carbone, dont l'un favorise l'oxydation et l'autre la réduit. Très schématiquement car il s'agit de phénomènes hétérogènes, il semble qu'on puisse résumer la théorie en admettant la compétition de 2 réactions :

- 1 - apparition des centres actifs $v_1 = k_1^0 e^{-E_1/RT}$

- 2 - désactivation des centres actifs $v_2 = k_2^0 e^{-E_2/RT}$

Si $E_2 > E_1$ la réaction 2 tend à supplanter la réaction 1 quand la température augmente, d'où coefficient négatif de température. On peut donc dire qu'il s'agit d'une compétition entre une rupture et une propagation. Il faut d'ailleurs signaler que le carbone présente également de tels phénomènes lors de réactions avec le gaz carbonique, la vapeur d'eau (43) et le soufre (44).

Pour retourner à des réactions plus proches de nos préoccupations, bien qu'une analogie formelle soit séduisante, signalons qu'un coefficient négatif de température a été mis en évidence par FENIMORE et KELSO pour la réaction entre N_2O et H_2 (45). D'après une étude de NAVAILLES et DESTRIAU (46) il serait dû à l'apparition vers $700^\circ C$ de réactions de rupture négligeables à plus basse température.

Notons que lors de la nitration d'hydrocarbures aromatiques par NO_3H en solution dans CCl_4 , BONNER, HANCOCK et ROLLE ont mis en évidence un coefficient négatif de température (48), qui pourrait être dû à une dissociation plus faible de NO_3H quand la température augmente, ce qui réduit la concentration du centre actif qu'est l'ion nitronium NO_2^+ .

Lors de la nitration du propane par le peroxyde d'azote NO_2 en phase gazeuse, TAYLOR, FRANKLIN, RUDY, MYERSON et FAUNCE (47) ont montré l'existence d'un domaine de flammes froides ; on peut donc penser qu'il existe aussi un coefficient négatif de température, qui va de pair avec le relèvement de la limite de flammes froides. Cependant ces auteurs n'ont fait aucune mesure en vue de s'en assurer.

L'examen de ces divers types de coefficient négatif semble indiquer qu'en général on puisse les attribuer à une importance croissante des réactions de rupture vis-à-vis des réactions de propagation quand la température augmente, ce qui réduit évidemment la vitesse globale du phénomène. En ce qui concerne l'oxydation des hydrocarbures, on peut se demander à priori si un tel formalisme est satisfaisant. La solution de ce problème est très importante. En effet toute proposition d'un mécanisme général d'oxydation doit, si elle est exacte, pouvoir en rendre compte au même titre que des phénomènes de flammes froides ou de lobes d'inflammation en deux stades ; réciproquement une explication satisfaisante du phénomène ne pourra que renforcer les théories générales où elle viendra s'insérer. Comme nous le verrons, de nombreux auteurs ont proposé une explication de ce comportement ; mais il faut reconnaître que la littérature ne renferme que peu d'études systématiques, et que les hypothèses émises même si elles doivent se révéler partiellement exactes, ne s'appuient que sur des faits d'expérience assez succincts. En vue d'essayer de résoudre ce problème nous nous sommes tout d'abord livré à une étude bibliographique des travaux publiés à ce jour .

B - HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE DES HYDROCARBURES.

1°) Etude systématique des principaux résultats expérimentaux:

La découverte du phénomène revient à PEASE et MUNRO (49,50) en 1929. Ces auteurs, en étudiant dans un réacteur dynamique le mélange $C_3H_8 + O_2 + N_2$ ont mis en évidence entre 350 et 450°C une zone où la vitesse de la réaction diminuait avec l'accroissement de la température. POPE, DYKSTRA et EDGAR à la même date (51) en étudiant l'oxydation en dynamique des isomères du n-octane, ont constaté que la conversion de l'oxygène ne variait plus avec l'accroissement de la température de 350 à 400°C. Une seconde étude de ces mêmes auteurs sur le n-heptane (52) a donné des résultats analogues.

Examinons l'influence de divers paramètres sur l'importance du phénomène.

a) Influence de la nature du corps étudié :

Tous les hydrocarbures saturés gazeux à température ambiante présentent ce phénomène ; dans le cas du méthane il s'identifie à la zone dite de ralentissement (76). Il a aussi été découvert pour l'éthane (77), le propane (49,50), le butane (63), le pentane (54), l'hexane (78), l'heptane (79), l'octane (51), le cyclohexane (80), les hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale tels que l'éthyl benzène (81). SALOOJA prétend l'avoir observé jusqu'au dodécane (72), mais ne présente aucun résultat et ne précise pas la méthode employée, ce qui est gênant car les méthodes d'oxydation des hydrocarbures lourds sont délicates et variées (82). Une étude du coefficient négatif des hydrocarbures lourds a d'ailleurs été entreprise au laboratoire par DELFOSSE, au moyen d'un appareillage approprié (82,196).

Les oléfines possèdent également un coefficient négatif de température. Le propylène a été le plus étudié, depuis les travaux de SHTERN et POLYAK (83) ; le coefficient négatif est moins marqué que pour le propane (84) ; il serait même complètement absent vers 80% en propylène (85).

Le coefficient négatif de température existe de même dans l'oxydation des aldéhydes, ce qui a été mis en évidence par les travaux déjà anciens de TOWNEND, CHAMBERLAIN, MAC CORMAC et MANDLEKAR (86). Les cétones, telles que la butanone (62), l'acétone et la pentanone (87) ont le même comportement. Les éther -oxydes, si l'on en juge par les travaux de CHAMBERLAIN et WALSH en 1948 (58), auraient deux coefficients négatifs de température, dont les maxima respectifs se situeraient vers 270 et 390°C; cependant ce résultat n'a pas été confirmé depuis. Notons enfin que les esters ayant un nombre de carbones assez grand ont également un coefficient négatif de température (88).

On peut donc conclure que ce phénomène est une des caractéristiques du comportement des composés hydrocarbonés. De plus, tous les composés mis en cause pouvant aussi donner naissance à des flammes froides, il semble bien que ces deux phénomènes aillent de pair.

b) Influence de la pression :

L'augmentation de la pression décale le coefficient négatif vers des températures plus élevées ; d'après les travaux de MITCHELL (89) relatifs au butane, il se produit vers 375°C à la pression atmosphérique et vers 600°C sous 6,6 atmosphères.

c) Influence de divers additifs :

D'après SALOOJA (72) l'addition de peroxyde de di-tertiobutyle réduit fortement l'importance du coefficient négatif ; l'addition d'oléfines entraîne un effet variable, selon que l'oléfine ajoutée est réactive ou non dans cette zone.

d) Influence de la paroi :

On peut retenir des travaux de KING, SANDLER et STROM (66,67), que la nature du réacteur a un effet notable sur l'importance du coefficient négatif : avec un réacteur en aluminium ou magnésium il y a réduction du coefficient négatif, alors qu'une surface de graphite l'accroît très fortement. D'après les résultats récents de KAO et ALBRIGHT (192) ;

le coefficient négatif est complètement supprimé dans un réacteur en métal.

Les travaux de MAC GOWAN et TIPPER sur le cyclopentane (90) ont mis en évidence une action notable des recouvrements de paroi effectués avec KCl, NaOH et l'acide borique.

VAN DE STEENE (193) a entrepris une étude analogue, mettant en évidence un élargissement du domaine du coefficient négatif de température quand on passe d'un recouvrement de B_2O_3 à un recouvrement de KCl.

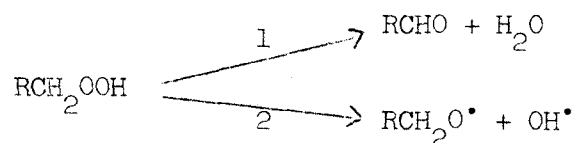
e) Evolution des produits réactionnels :

Une étude sérieuse a été faite par CHUNG et SANDLER (68) ; malheureusement elle a été effectuée dans un réacteur dynamique, et les auteurs travaillant à temps de contact constant, il est malaisé d'en tirer des conclusions. D'après ROBERTSON (91), l'apparition du coefficient négatif se traduit par une forte accumulation d'éthyléniques.

Ces résultats essentiels étant acquis, nous allons examiner en détail les diverses explications que renferme la littérature.

2°) Revue des théories proposées :

UBBELHODE en 1935 (53) fut le premier à proposer une interprétation, basée sur la formation de peroxydes moléculaires dont le comportement serait fonction de la température ; on aurait la compétition :



Une augmentation de la température susceptible de favoriser la réaction 1 diminuera l'importance de la réaction 2. Celle-ci entraînant la ramification, la vitesse globale de la réaction sera plus faible.

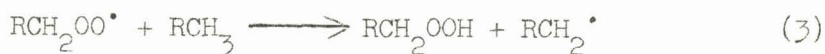
A la même époque AIVAZOV et NEIMAN détectèrent ce phénomène dans l'oxydation du pentane (54) et proposèrent une explication formelle (55) au moyen d'un schéma comprenant deux réactions successives :



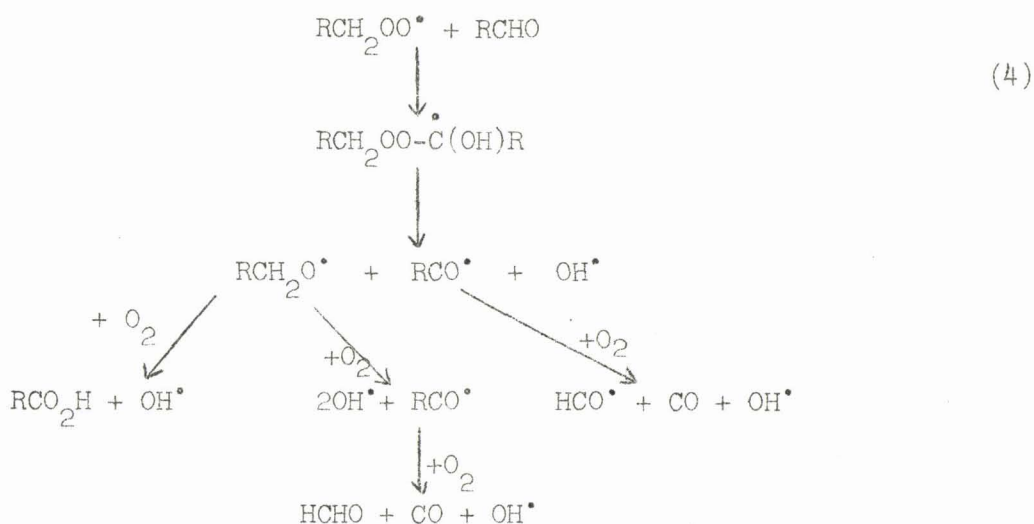
La vitesse v_1 varie avec la température selon la loi d'Arrhénius : $v_1 = k_1^0 e^{-E_1/RT}$; la vitesse v_2 est fonction de (x) , qui a un rôle de "catalyseur" : $v_2 = k_2^0(x) e^{-E_2/RT}$. La valeur du rapport k_1/k_2 va conditionner la concentration maximale de x ; (x) peut augmenter d'abord avec la température jusqu'à une valeur $(x)_M$, puis diminuer ensuite, car sa vitesse de conversion en B devient supérieure à sa vitesse de formation; v_2 sera faible à basse température (car alors $e^{-E_2/RT}$ est faible) et faible à haute température, car alors (x) est petit; dans le domaine intermédiaire v_2 pourra passer par un maximum. La vitesse globale $V = v_1 + v_2$ augmentera d'abord, puis diminuera avec l'élévation de la température. Si la température augmente encore, V pourra croître à nouveau, à cause des grands accroissements de v_1 . Il est bien évident qu'une telle explication n'a qu'un intérêt très limité, étant donné son caractère purement formel.

LEWIS et VON ELBE en 1937 (56) proposèrent une explication assez analogue à celle de UBBELHODE, mais reposant sur l'hypothèse de la condensation entre aldéhyde et peroxyde radicalaire. Les radicaux RCH_2OO^{\bullet} seraient susceptibles de réagir par deux voies compétitives :

- réaction avec l'hydrocarbure :



- condensation avec un aldéhyde donnant $5 OH^{\bullet}$, d'où ramification :



Les auteurs supposent que quand la température augmente, la vitesse de la réaction 3 augmente vis-à-vis de celle de la réaction 4, d'où coefficient négatif. Un tel schéma n'a plus qu'un intérêt historique. Il faut néanmoins remarquer qu'il contient l'idée des réactions compétitives, comme celui de UBBELHODE.

La première proposition qui nous semble la plus marquante est celle de WALSH (57,58), qui, en 1947, envisageait le mécanisme suivant, basé cette fois sur une modification de la réactivité du radical RO_2^\bullet avec la température :

Zone de basse température : RO_2^\bullet conduit à la formation d'un hydroperoxyde



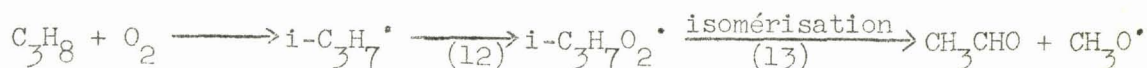
Zone de haute température : RO_2^\bullet se décompose plus vite qu'il ne réagit avec l'hydrocarbure :



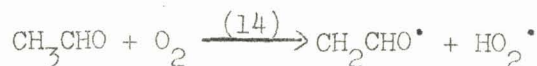
Entre ces deux domaines réactionnels se trouverait la zone du coefficient négatif, où le deuxième mécanisme n'a pas encore pris la relève du premier. Comme nous allons le voir par la suite, cet auteur a jeté des bases très importantes pour la compréhension du phénomène.

SHTERN, TCHERNIAK et ANTONOVSKI en 1951 (59,60) ont proposé un mécanisme dont le fondement est une compétition entre une chaîne linéaire et une chaîne ramifiée (cas du propane). Ces auteurs considèrent qu'il y a deux voies essentielles dans l'oxydation des hydrocarbures: le "cracking oxydant" (chaîne linéaire), et la "ramification oxydante" (chaîne ramifiée).

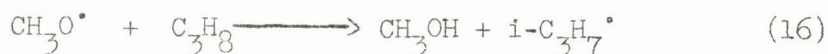
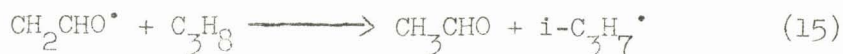
A basse température l'attaque de l'oxygène sur l'hydrocarbure se fait surtout en position secondaire, la liaison C-H correspondante étant la plus faible. On obtient donc surtout le radical $i-C_3H_7\cdot$, dont l'oxydation conduit à CH_3CHO qui est l'agent de ramification :



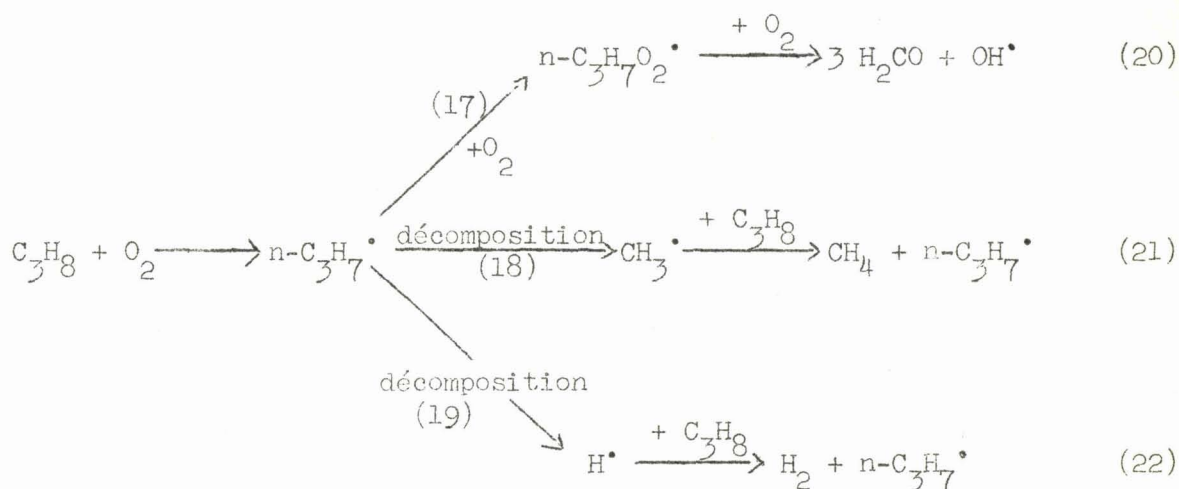
puis



les radicaux $CH_3O\cdot$ et $CH_2CHO\cdot$ étant, selon les auteurs, assez peu preneurs d'hydrogène, attaquent préférentiellement C_3H_8 à nouveau sur le carbone secondaire, ce qui redonne uniquement $i-C_3H_7\cdot$:

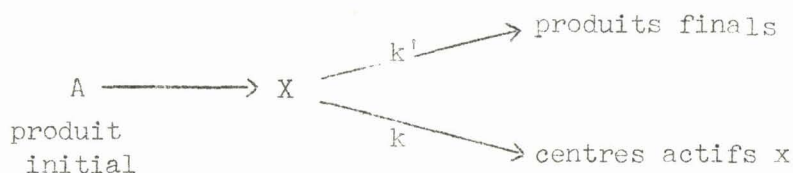


Si la température augmente, ces auteurs déclarent que CH_3CHO perd alors son aptitude à ramifier la chaîne (ce fait restant d'ailleurs inexpliqué), et la ramification tend à disparaître, ce qui concorde avec l'apparition du coefficient négatif de température. Si on accroît encore la température, à ce moment l'attaque de l'hydrocarbure par l'oxygène sur les carbones primaires, difficile à basse température, son énergie d'activation étant forte, se fera alors aisément, et il va apparaître le mécanisme de cracking induit en chaîne linéaire :



Les réactions (21) et (22) redonnent préférentiellement $\text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$ plutôt que $\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$, car $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{H}\cdot$ étant très preneurs d'hydrogène attaquent aisément le carbone primaire. Même s'il se forme encore $\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$, ce radical ne conduit plus à la ramification à cause de l'inefficacité de CH_3CHO . Tout ceci revient donc à une différence de réactivité des carbones selon la température. Ce schéma nous semble criticable sur plusieurs points. Tout d'abord, la raison profonde du coefficient négatif de température, qui serait l'incapacité de CH_3CHO à ramifier la chaîne au-delà d'une certaine température, n'est pas élucidée. Cette incapacité est d'ailleurs douteuse. Ensuite, la grosse différence de réactivité entre $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot$ et $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot$ nous semble peu vraisemblable (réactions 20 et 13). De plus si le mécanisme de haute température est un cracking (réaction endothermique), on comprend mal qu'il puisse conduire à des flammes normales ; les auteurs le remarquent d'ailleurs, et pensent que c'est quand même la partie "oxydante" du mécanisme qui conduit à l'inflammation à haute température, ce qui semble plutôt en contradiction avec leurs idées mêmes. Il faut aussi remarquer que SHTERN déclare que l'importance croissante des réactions de rupture quand la température augmente n'est pas admissible (61). Nous verrons plus loin que ce point de vue est incompatible avec nos résultats.

BARDWELL et HINSHELWOOD (62) à la même époque que SHTERN, ont proposé une explication basée sur le système suivant :



dans lequel, ce qui est très important, x pourrait être le radical RO_2^\bullet . Si la réaction de constante k donne \bar{V} molécules de x il y a ramification; la vitesse de formation de x est donc $v_0 + k\bar{V}x$, v_0 étant la vitesse de la réaction initiale ; la vitesse de destruction de x est $kx + k'x$. On a donc :

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{dt} &= v_0 + k\bar{V}x - (k + k')x \\
 &= v_0 + x \left[k(\bar{V}-1) - k' \right]
 \end{aligned}$$

en intégrant, il vient :

$$x = \frac{v_0}{k(\bar{V}-1)-k'} \left[e^{\left[k(\bar{V}-1) - k' \right] t} - 1 \right]$$

La vitesse d'oxydation est proportionnelle à x, le facteur déterminant étant $e^{k(\bar{V}-1) - k'}$ qu'on peut mettre en rapport avec l'expression du facteur de ramification, dont nous parlerons plus loin. Lorsque la température augmente, si k' croît beaucoup par rapport à k, il arrivera à une température donnée que $k(\bar{V}-1) = k'$, soit $k(\bar{V}-1) - k' = 0$, et il n'y aura plus ramification, d'où l'existence du coefficient négatif de température. Un accroissement ultérieur de la température pourra mettre en jeu d'autres radicaux, ce qui fera à nouveau augmenter la vitesse. Il s'agit là d'une théorie qui continue et précise celle de WALSH, bien qu'elle reste assez formelle.

BARDWELL et WU-SHU ont par la suite proposé une explication à caractère plus élaboré (63), basée sur la théorie de SEMENOV (64). Lors de la ramification, l'accroissement du nombre de centres actifs en fonction du temps suit la loi :

$$\frac{dx}{dt} = B' + dx$$

où B' est la vitesse d'initiation et A le facteur de ramification. Si A et B' sont constants dans les premiers stades de la réaction, l'équation s'intègre et conduit à :

$$x = \frac{B'}{A} (e^{At} - 1)$$

Il y a donc multiplication exponentielle des centres actifs. Si la dérivée de la variation de pression $\frac{dP}{dt}$ mesure la vitesse, la variation de pression ΔP sera proportionnelle à $\int x dt$, c'est-à-dire à :

$$\int \frac{B'}{A} (e^{At} - 1) dt = \frac{B'}{A^2} (e^{At} - At - 1)$$

Ceci conduit à :

$$\Delta P = k \frac{B'}{A^2} (e^{At} - At - 1) = \frac{B}{A^2} (e^{At} - At - 1) \quad (I)$$

Quand $At \gg 1$, le terme e^{At} domine, et $\log \Delta P = f(t)$ doit être une fonction linéaire (tant que la consommation des réactifs est négligeable). L'équation simplifiée sera donc :

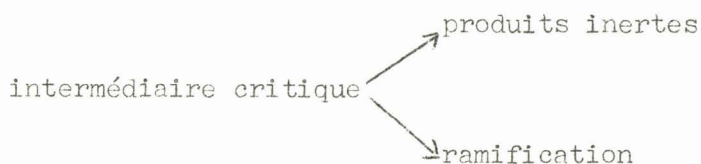
$$\Delta P = \frac{B}{A^2} e^{At} \quad (II)$$

ce qui donne en passant aux log : $\log \Delta P = At + \log \frac{B}{A^2}$.

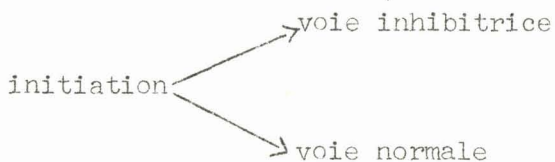
Si on trace la courbe $\log \Delta P = f(t)$ on a sensiblement une droite de pente égale à A (min.^{-1}), l'ordonnée à l'origine étant $\log B/A^2$ (B en mm. min^{-2}). D'après ces auteurs l'utilisation de l'équation (II) au lieu de l'équation (I) introduit une erreur voisine de 3% sur A et de 10% sur B . On aurait donc là un moyen expérimental d'atteindre A et B .

A basse température les résultats sont les suivants : par exemple de 260 à 270°C, B est multiplié par 30 millions, alors que A double, et l'inverse de la période d'induction est multiplié par 5. L'absence de réaction à basse température serait donc due au fait que la vitesse d'initiation est nulle. Une telle conclusion est en contradiction

avec la théorie de MALHERBE et WALSH (65), qui attribue la limite réactionnelle à la décroissance de A ; elle contredit aussi des théories émises par la suite (5). D'ailleurs ce traitement néglige la consommation des réactifs initiaux, ce qui est très gênant, car les grandeurs mesurées (période d'induction et vitesse maximale), le sont justement à un moment où on n'a pas le droit de faire cette approximation ; de plus on comprend mal comment le phénomène puisse être essentiellement régi par l'initiation, car celle-ci devient très vite négligeable, dès qu'un nombre limité de centres actifs est obtenu. Ces mêmes calculs dans la zone du coefficient négatif conduisent à la conclusion que celui-ci est dû à la décroissance simultanée de A et B quand la température augmente ; la décroissance de A s'expliquerait par une compétition du type :



ce qui peut s'admettre. Par contre, il semble difficile d'admettre qu'un schéma analogue puisse expliquer la décroissance de B :



car il n'y a à notre avis aucune raison pour que la vitesse de la réaction d'initiation $RH + O_2 \longrightarrow R^\cdot + HO_2^\cdot$ diminue quand la température augmente.

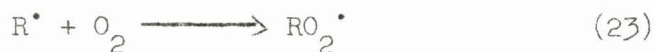
KING, SANDLER et STROM en 1953 (66) et 1957 (67) ont publié des travaux tendant à montrer que le coefficient négatif de température est un effet de paroi, lié à la diffusion. Les auteurs considèrent qu'il se produit dans le réacteur un courant de convection, lorsqu'on opère en dynamique. A basse température, l'oxydation commencerait par un processus hétérogène, et la réaction globale dépendrait de la vitesse de diffusion des aldéhydes dans le courant central. Quand la température augmente, il se produit à la surface une réaction détruisant les aldéhydes, d'où l'apparition du coefficient négatif. Ces conclusions, se

rapportant uniquement à un système dynamique, nous semblent très hasardeuses, et elles ne peuvent s'appliquer à un système statique. Un système dynamique est d'ailleurs mal adapté à une telle étude, car la réaction est difficile à suivre et les expériences sont longues. Ces auteurs ont d'ailleurs par la suite abandonné ces idées. A la suite d'une publication parue en 1962 (68), mettant en évidence une production accrue d'oléfines dans la zone du coefficient négatif, ils ont attribué ce dernier à une compétition entre les deux réactions (cas du pentane) :



la première étant une rupture tant que la température n'est pas trop élevée.

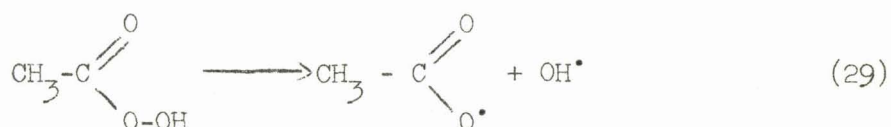
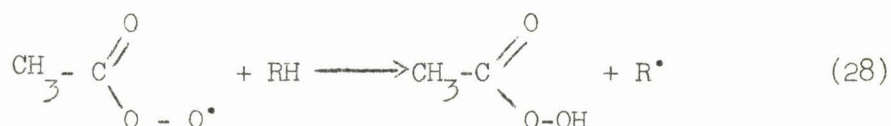
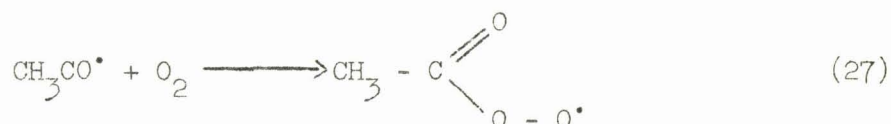
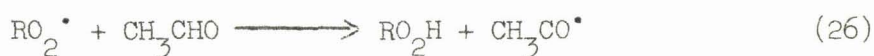
Puis YENIKOLOPYAN en 1958 (69), proposa une explication qui se rapproche également de l'idée première de WALSH : un élément déterminant de la réactivité serait le comportement de RO_2^{\bullet} . Considérons les trois réactions :



YENIKOLOPYAN adopte les valeurs suivantes : $E_{23} = 2$ à 4 Kcal/mole. $E_{25} = 20$ Kcal/mole, et $\Delta H_{24} = -10$ Kcal/mole (exothermique). Si on augmente la température, la majorité des radicaux RO_2^{\bullet} va réagir selon la réaction (25), car $E_{25} > E_{24}$. Un accroissement ultérieur de la température entraînera une nouvelle augmentation de la vitesse par des réactions du type $RCHO + O_2 \longrightarrow RCO^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$. A partir de ce schéma simple, l'auteur a obtenu une expression mathématique de la vitesse de réaction en fonction de la température, conduisant à un maximum de vitesse vers $330^{\circ}C$. Ce résultat assez satisfaisant ne doit pas faire oublier que la réaction (24) n'est pas en fait une réaction élémentaire, et qu'elle renferme de plus l'étape lente du mécanisme (contrairement à ce que dit YENIKOLOPYAN, lequel avance qu'il s'agit de la réaction (23)) :



Remarquons que cette théorie a repris, en l'améliorant, l'hypothèse de la réaction $\text{RO}_2^\bullet + \text{aldéhyde}$ de LEWIS et VON ELBE. YENIKOLOPYAN a ensuite modifié son schéma, en reprenant l'idée des peracides proposée par BAWN, MULLEN et SKIRROW dans l'oxydation du propylène (70) ; les réactions proposées par YENIKOLOPYAN sont :

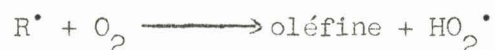


Si on admet qu'avec l'augmentation de la température les radicaux RO_2^\bullet , $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ et $\text{CH}_3\text{CO}_3^\bullet$ sont plus vite décomposés qu'ils ne réagissent selon les réactions (27), (28) et (29), il s'ensuit une décroissance de la vitesse de réaction. Cette dernière proposition nous semble intéressante ; son défaut est d'être trop restrictive, n'accordant aucun rôle aux hydroperoxydes.

BOSE en 1959 (71) a suggéré de tenir compte de l'instabilité de RO_2^\bullet quand la température augmente à cause d'une dissociation en R^\bullet et O_2 :



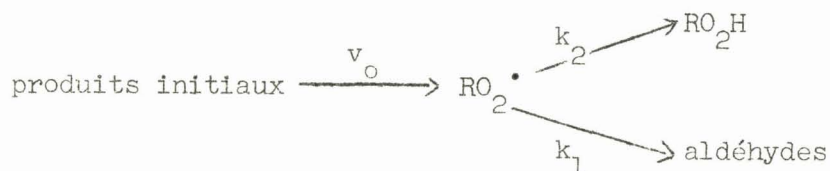
Les radicaux RO_2^\bullet se formant de moins en moins au fur et à mesure que la température augmente, la ramification assurée par le peroxyde va diminuer d'importance, d'où l'apparition du coefficient négatif. A température plus élevée apparaît le mécanisme de haute température, caractérisé par des réactions du type :



Comme nous le verrons une telle théorie a tracé la voie à la théorie oléfinique de KNOX. En ce qui concerne les idées de BOSE, remarquons que ses propositions ne rendent pas compte de la ramification à haute température.

En 1960 SALOOJA (72) émit l'hypothèse que le phénomène considéré pourrait avoir deux causes essentielles : l'action inhibitrice de certaines oléfines formées, et la diminution quand la température augmente de la concentration en radicaux OH^\bullet très actifs, remplacés par des radicaux HO_2^\bullet beaucoup moins actifs. Cette explication, comme la précédente, a été reprise partiellement par KNOX.

BEN AIM et LUCQUIN (5) en 1959 ont développé les idées de MALHERBE et WALSH (65) et de BARDWELL et d'HINSHELWOOD (62), dans le cadre d'une étude sur l'application de la théorie des réactions en chaîne à la combustion de basse température. Ils ont justifié théoriquement l'existence d'une limite réactionnelle ou condition critique de ramification ($\varphi = 0$) encadrant la zone de réaction de basse température. Le schéma proposé repose sur une compétition entre la ramification et la rupture (identifiée à une isomérisation de RO_2^\bullet) :



Le facteur de ramification homogène peut alors se mettre sous la forme $\varphi_h = k_2(\alpha_2 - 1) + k_1(\alpha_1 - 1) = A - B$, avec $\alpha_2 > 1$ et $\alpha_1 < 1$ (facteurs de multiplication). E_1 et E_2 étant les énergies d'activation des réactions, a et b des constantes, n_1 et n_2 les ordres globaux de tous les réactifs

intervenant dans la réaction, on a : $\varphi_h = a p^{n_2} \exp.(-\frac{E_2}{RT}) - b p^{n_1} \exp.(-\frac{E_1}{RT})$. Si on adopte l'expression du facteur de ramification effectif de BURSIAN et SOROKIN $\varphi = \varphi_h - \varphi_d$, il vient finalement :

$$\varphi = a p^{n_2} \exp.(-\frac{E_2}{RT}) - b p^{n_1} \exp.(-\frac{E_1}{RT}) - \varphi_d$$

Si la température varie, on remarque que les termes A et B varient fortement avec la température, selon une loi exponentielle ; par contre le terme φ_d est sensiblement constant sur un isobare traversant le domaine de réaction lente de basse température. En se déplaçant sur cet isobare, on coupe la limite réactionnelle ($\varphi = 0$), en deux points à température T_0 et T_1 ; il vient :

$$\text{pour } T = T_1 \quad : \quad \varphi_1 = A_1 - B_1 - \varphi_d = 0$$

$$\text{pour } T_0 < T < T_1 \quad : \quad \varphi = A - B - \varphi_d > 0$$

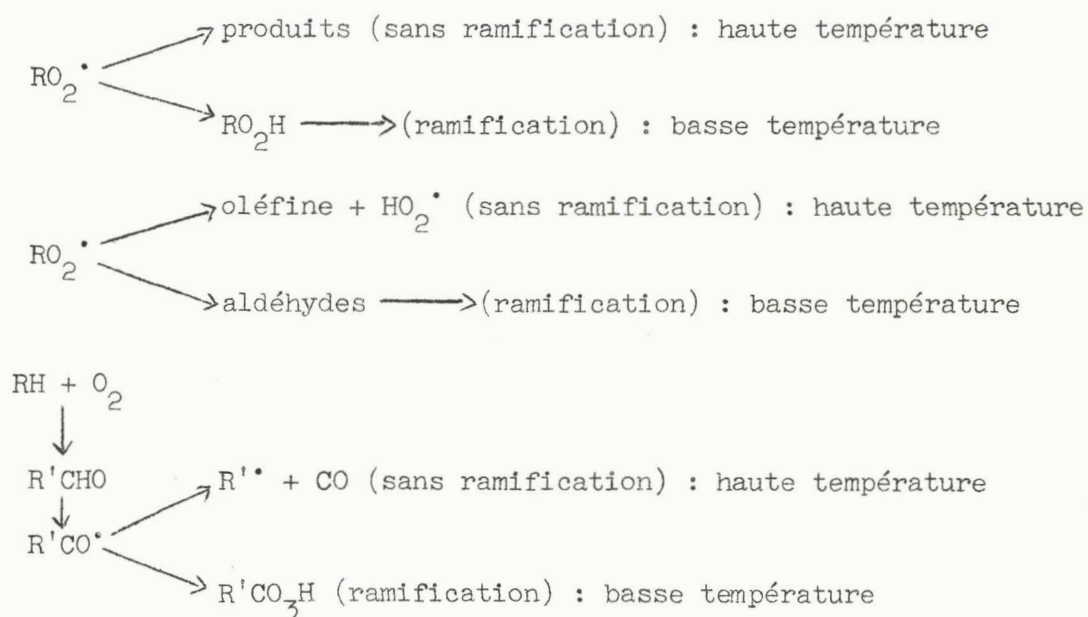
c'est-à-dire $A - A_1 > B - B_1$ pour $T_0 < T < T_1$. Les fonctions A(T) et B(T) étant uniformément croissantes, il faut donc que B(T) soit plus fortement croissante que A(T), c'est donc qu'on a :

$$E_1 > E_2 \quad \text{et} \quad n_2 > n_1$$

Le tracé de φ en fonction de la température montre qu'il passe par un maximum ; il atteint la valeur zéro pour les points de rencontre avec la limite réactionnelle : ceci explique donc l'existence du coefficient négatif de température. Une explication de la périodicité des flammes froides découle de ces résultats : lors de l'apparition d'une flamme froide, l'élévation importante de température déplace le point figuratif du système (coordonnées : pression - température) dans la zone où $\varphi = 0$, la réaction est donc stoppée ; après refroidissement la réaction reprend, d'où périodicité. On voit donc le lien existant entre les flammes froides et le coefficient négatif de température. L'ensemble de ces propositions, comme nous le verrons, se révélera, de façon satisfaisante, en accord avec nos propres résultats.

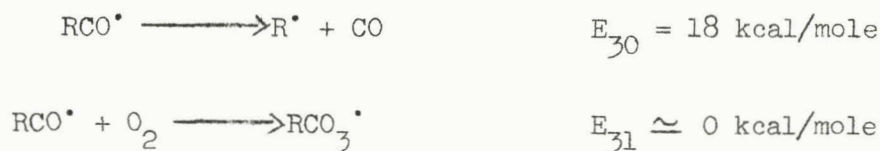
Récemment, PERCHE, PEREZ et LUCQUIN (110) ont traité sur calculateur analogique un schéma en chaîne ramifiée reprenant les idées de BARDWELL et HINSHELWOOD (62) et de BEN AIM et LUCQUIN (73). Ceci leur a permis d'obtenir des diagrammes (pression-température) analogues à une zone d'explosions froides, et présentant donc un coefficient négatif de température. Un tel résultat ne peut évidemment que renforcer ces théories.

Signalons les idées émises par TIPPER et MINKOFF en 1962 (73) et résumées par le schéma suivant qui comporte trois possibilités :



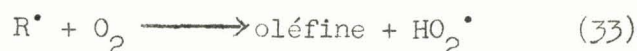
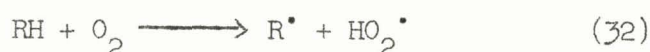
Dans chacune des trois hypothèses il y a compétition entre une ramification et une rupture : cette dernière peut donner des oléfines, des aldéhydes et du CO. Néanmoins, nulle explication n'est fournie quant au caractère ramifié du mécanisme de haute température, aucune des ruptures proposées ne conduisant à une ramification ultérieure.

SEMENOV récemment (74) a proposé d'expliquer le phénomène par une compétition entre les deux réactions :

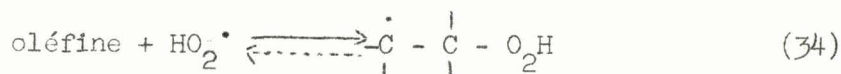


La réaction (31) est suivie à basse température par la formation d'un peracide qui va ensuite ramifier la chaîne en se décomposant. Si la température augmente, la réaction (30) supplante la réaction (31), et la ramification tendant ainsi à disparaître, le coefficient négatif de température se manifeste. Ce mécanisme a le défaut d'être trop restrictif, en ce sens qu'il semble n'accorder aucun rôle à une ramification assurée par un hydroperoxyde.

Avant d'examiner les réactions proposées par KNOX en 1965 (75), étudions le mécanisme général qu'il a introduit. On a essentiellement :



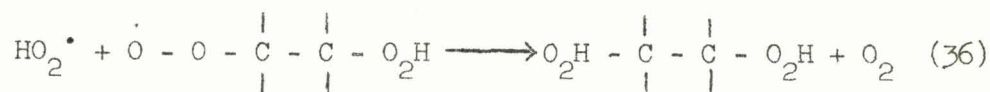
réactions suivies par une addition de HO_2^\bullet sur la double liaison de l'oléfine, ce qui conduit à un hydroperoxyde radicalaire (réaction réversible) :



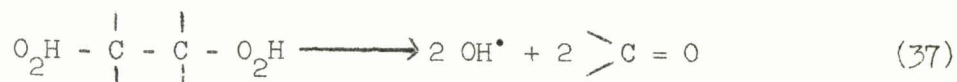
Il y a alors réaction avec l'oxygène :



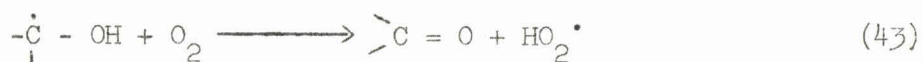
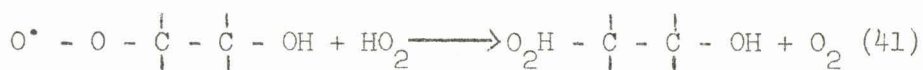
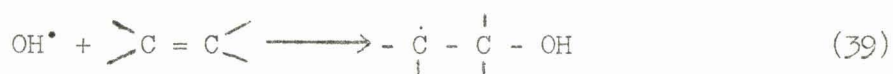
suivie par une nouvelle attaque par HO_2^\bullet :



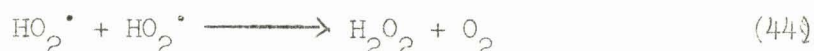
Le dihydroperoxyde formé se décompose alors en donnant deux radicaux OH^\bullet et des dérivés carbonylés :



Les radicaux OH^\bullet ainsi obtenus initient ensuite de nouvelles chaînes :



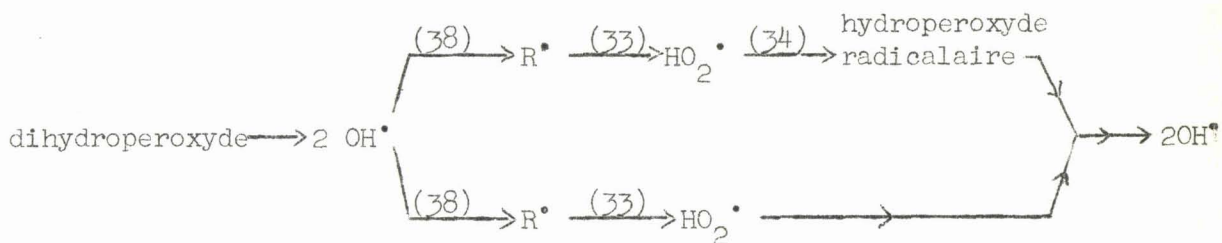
Pour expliquer le coefficient négatif (108), l'auteur considère que lorsque la température augmente, l'hydroperoxyde radicalaire obtenu par la réaction (34) redonne une oléfine + HO₂[•]. La concentration des radicaux HO₂[•] augmente, ce qui conduit à leur rupture quadratique par la réaction :



Une quantité croissante de radicaux HO₂[•] étant ainsi neutralisée, la vitesse de la réaction diminue, d'où le coefficient négatif de température. Un accroissement ultérieur de la température entraînera une décomposition homogène de H₂O₂ : H₂O₂ → 2 OH[•] (45)

et il intervient alors une nouvelle ramification, c'est-à-dire le mécanisme de haute température, à partir de 400°C environ. Ce schéma, qui accorde donc un rôle critique aux oléfines conjuguées dans l'oxydation des alcanes, a un caractère assez original. On peut dès maintenant dire que SEMENOV l'a rejeté (74), ses critiques essentielles étant les suivantes :

- le schéma de KNOX est une chaîne non ramifiée : en effet on a schématiquement :



donc $2 \text{ OH}^\bullet \longrightarrow 2 \text{ OH}^\bullet$, il n'y a pas multiplication des centres actifs.

- la résolution des équations cinétiques conduit à :

$$- \frac{d(\text{C}_3\text{H}_8)}{dt} = 4 n_0 \frac{k_{41}}{k_{34}} \text{ avec } n_0 = k_{32} (\text{RH}) (\text{O}_2)$$

on a donc une vitesse maximale proportionnelle à la vitesse d'initiation, ce qui est en contradiction avec toutes les données admises.

- un calcul des temps de réaction basé sur ce schéma conduit à des valeurs de 10^4 à 10^6 secondes, ce qui est beaucoup trop grand par rapport aux valeurs expérimentales (résultats obtenus sur ordinateur).

Suivant SEMENOV, et ajoutant à ses arguments des faits liés au phénomène du coefficient négatif de température, nous verrons que ce schéma est en contradiction formelle avec plusieurs faits expérimentaux importants.

La conclusion obtenue par MASAI, ECHIGOYA et MORIKAWA (109) est la même que celle de SHTERN, TCHERNIAK et ANTONOVSKI (59,60) : le coefficient négatif de température est dû à l'inactivité de CH_3CHO en tant qu'agent de ramification au-delà d'une certaine température.

A la suite de cette revue de la littérature, on remarquera que des divergences très importantes apparaissent entre les auteurs. Il subsiste néanmoins dans la plupart des cas la même idée générale, à savoir une instabilité de l'intermédiaire critique quand la température augmente, ce qui supprime la ramification. De nombreux éléments positifs sont à retenir, mais cependant beaucoup de points restent à préciser.

C - ETUDE MORPHOLOGIQUE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE :

Cette étude porte essentiellement sur la mesure des grandeurs physico-chimiques que sont la période d'induction, l'émission lumineuse, la variation de pression, ainsi que sur la détermination des limites d'explosion. Tous ces éléments seront examinés en fonction de la concentration initiale.

Afin d'éviter d'éventuelles perturbations causées par l'apparition de flammes froides, il est nécessaire de travailler constamment dans la zone de réaction lente. Pour cela, il faut d'abord déterminer la position des limites d'explosion froide. Nous allons voir que ce travail qui n'était à l'origine que préliminaire, nous a conduit à des résultats intéressants.

Toutes les expériences ont été faites dans un réacteur cylindrique en silice de 104 ml.

1°) Morphologie des flammes froides en fonction de la concentration en hydrocarbure :

Nous avons déterminé (par effet de pression et effet lumineux) les limites de flammes froides pour diverses concentrations en butane. Sur la figure 18, sont groupés les résultats obtenus pour les concentrations de 5, 20, 60 et 80% en butane (on a fait subir une translation en pression et température à chacun des diagrammes afin de faire coïncider les minima).

a) Forme des limites :

On observe sur cette figure que pour le passage de 5 à 80% en butane, la zone de flammes froides, d'abord large, se rétrécit et devient étroite à 80%, ce qui semble lié à un changement progressif de mécanisme. Or, d'après les travaux antérieurs d'ANTONIK et LUCQUIN (15,92), vers les concentrations élevées en hydrocarbure, le mécanisme L_1 serait prépondérant. Dans ce cas la réaction à la base de la ramification dégénérée est :

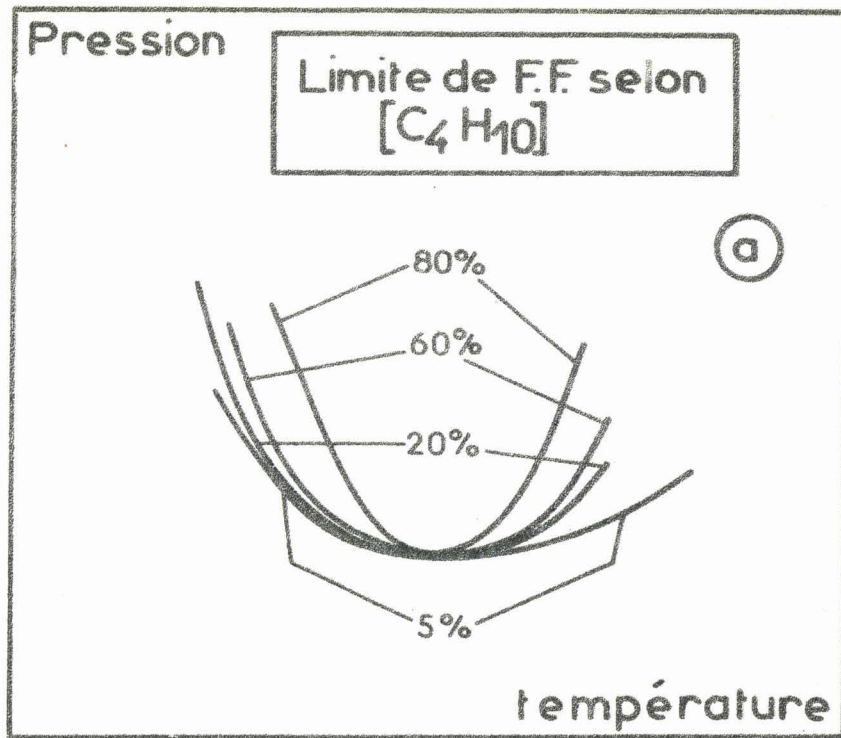


FIGURE 18

Influence de la concentration sur la largeur du domaine d'explosions froides.

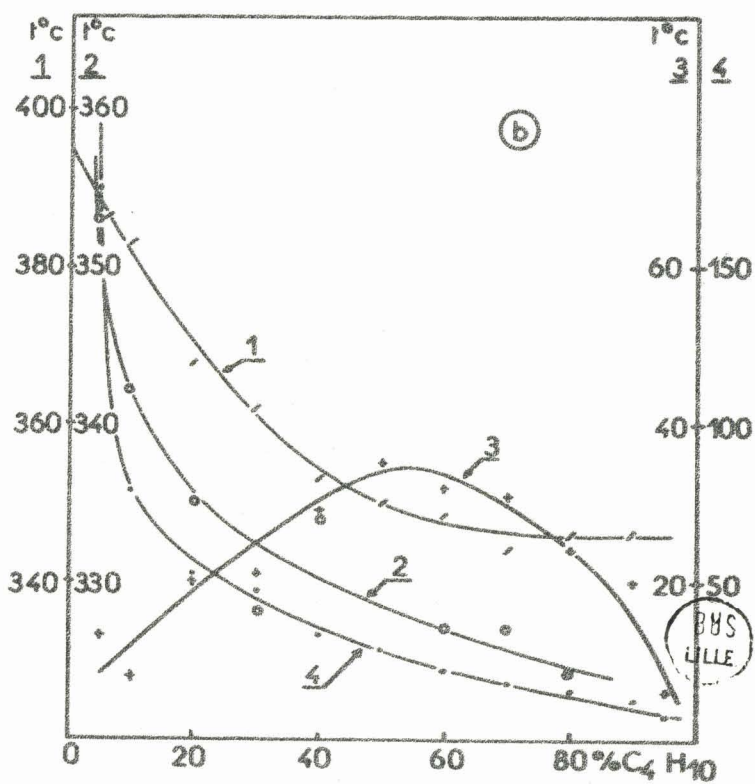
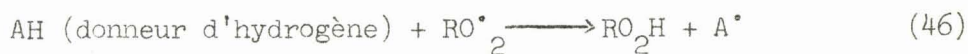


FIGURE 19

Influence de la concentration sur les grandeurs caractéristiques du coefficient négatif de température.



Cette réaction concerne surtout la peroxydation des produits initiaux. Vers les fortes concentrations en oxygène, il y aurait principalement hydroperoxydation des produits intermédiaires (essentiellement aldéhydes).

Il s'agirait alors du mécanisme L_2 :



et la réaction serait représentée en première approximation par l'oxydation des aldéhydes (et produits voisins) formés par isomérisation de RO_2^\bullet .

On sait par ailleurs que les domaines de flammes froides des aldéhydes sont très larges, en particulier pour CH_3CHO (93) qui est l'aldéhyde formé en quantité la plus grande dans l'oxydation du butane (38). Les hydrocarbures ayant un mécanisme L_2 important, tel que le néopentane (15,92), ont un domaine large. Par contre ceux pour lesquels le mécanisme L_2 est peu marqué (15,92) ont un domaine étroit : cas du propane avec un petit réacteur (94). Il faut aussi remarquer que les additifs accentuant le lobe L_1 et donc le mécanisme correspondant, réduisent également la largeur du domaine surtout vers la haute température : HBr avec le néopentane (15), NO_2 et nitrométhane pour le butane (95). Ceci concorde avec les anciens travaux de LUCQUIN sur le pentane (96), qui ont mis en évidence un élargissement du domaine de flammes froides allant de pair avec de plus fortes concentrations en oxygène ; il apparaît alors aussi un lobe L'_2 de flammes froides, correspondant au lobe L_2 des flammes normales. BARNARD (97) a d'ailleurs trouvé ces lobes pour l'acétone, et ses travaux indiquent qu'ils se prolongent dans la zone de réaction lente.

Nos résultats montrent qu'un mécanisme L_2 important s'accompagne d'un domaine de flammes froides large, alors qu'un mécanisme L_1 marqué est lié à un domaine étroit. Le domaine large est probablement lié, comme nous le verrons, d'une part à la réactivité vers la partie supérieure (en température) de la zone de flammes froides, de produits tels que cétones alcools et éthyléniques, qui se comportent au contraire comme des produits

finals en l'absence d'une quantité suffisante d'oxygène. Cette deuxième hypothèse concorde d'ailleurs avec le fait que l'élargissement du domaine est plus marqué vers la limite de haute température que vers celle de basse température.

b) Température correspondant à l'extrémité du domaine de flammes froides.

L'examen de l'ensemble des diagrammes montre que la température correspondant à l'extrémité du domaine est plus faible quand la concentration en hydrocarbure est élevée (passage de 324° à 80% à 353° à 5% : figure 19, courbe 2. Ceci veut dire que la zone de flammes froides se déplace vers les basses températures quand le mécanisme L_1 est favorisé, ce qui s'accorde avec le fait que ce dernier se produise à plus basse température que L_2 (15,92).

2°) Etude particulière du coefficient négatif de température à 20% en butane :

Dans le domaine de température allant de 230 à 450°C nous avons enregistré les variations de la période d'induction τ , (temps séparant l'introduction des gaz du maximum d'émission lumineuse), de l'intensité lumineuse maximale I_M , et de la pression en fin de réaction ΔP_∞ , pour l'isobare 52 torrs. Ces résultats sont rassemblés sur la figure 20 : la période d'induction augmente à partir de 350° , alors que l'intensité lumineuse I_M et la variation de pression maximale ΔP_∞ décroissent à partir de 335 et 325°C respectivement. Il n'y a donc pas de critère morphologique absolu pour définir l'endroit où commence le coefficient négatif. Cependant dans ce qui suit nous nous attacherons surtout à la période d'induction qui semble le critère le plus valable, car sa variation est liée à des faits analytiques critiques.

3°) Etude du coefficient négatif de température à concentration variable :

Nous avons mesuré les variations de la période d'induction τ à concentration variable en butane (nombre de moles introduit constant

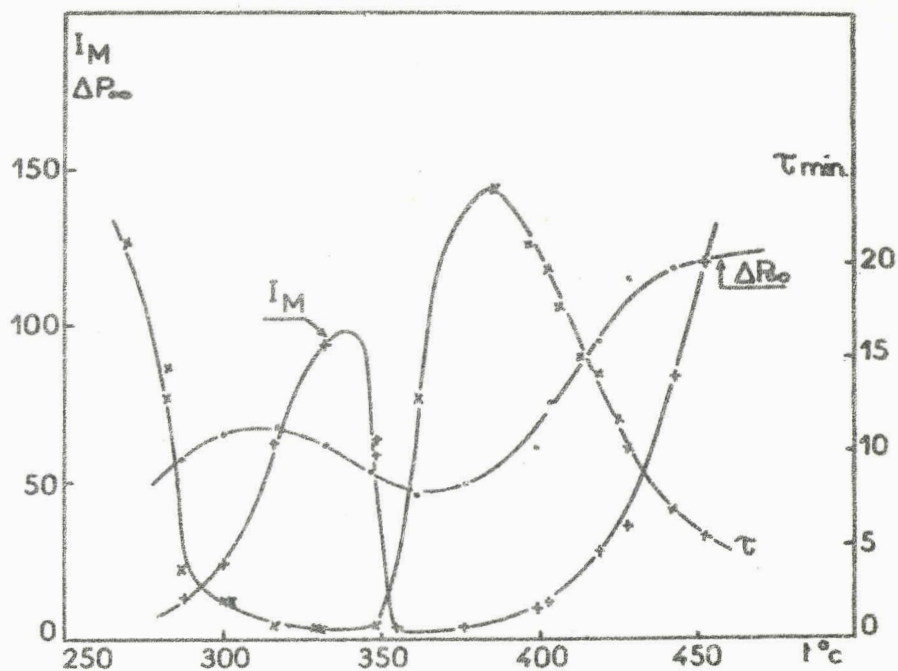


FIGURE 20

Variation des grandeurs physico-chimiques en fonction de la température à 20% en butane (isobare 52 torrs)

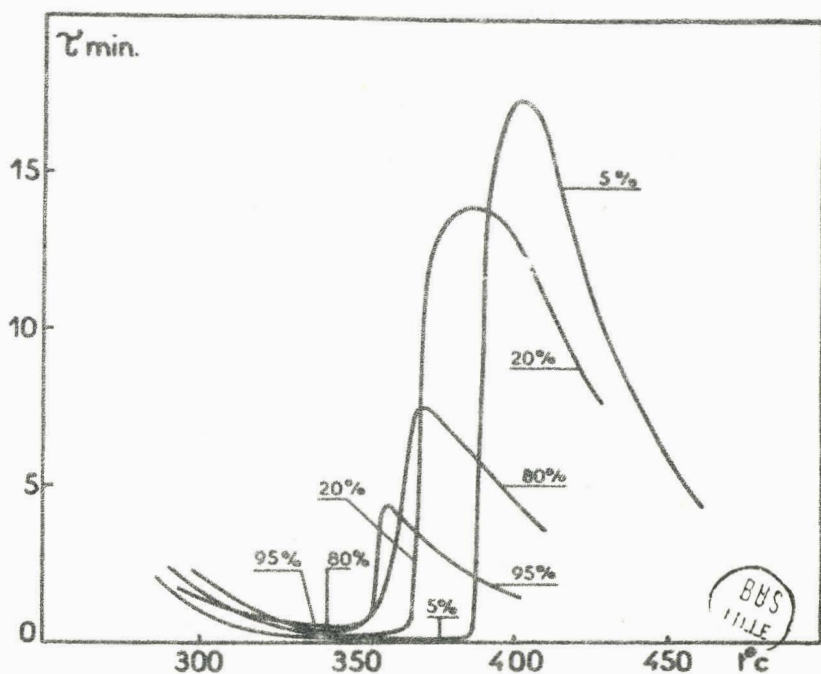


FIGURE 21

fluence de la concentration en butane sur la variation de la période d'induction en fonction de la température

$$: \frac{P}{T} = \frac{85}{623} \text{ torr.degré}^{-1} - 20\%: \frac{P}{T} = \frac{54}{600} - 80\%: \frac{P}{T} = \frac{75}{600} - 95\%: \frac{P}{T} = \frac{150}{600}$$

en fonction de la température). Sur la figure 21 sont tracées les courbes obtenues à 5, 20, 80 et 95% en butane. On constate que si le mélange est riche en oxygène le coefficient négatif se produit à température élevée, alors qu'il a lieu à température plus basse pour des mélanges riches en hydrocarbure (385° à 5% et 354° à 95% : fig. 19, courbe 1).

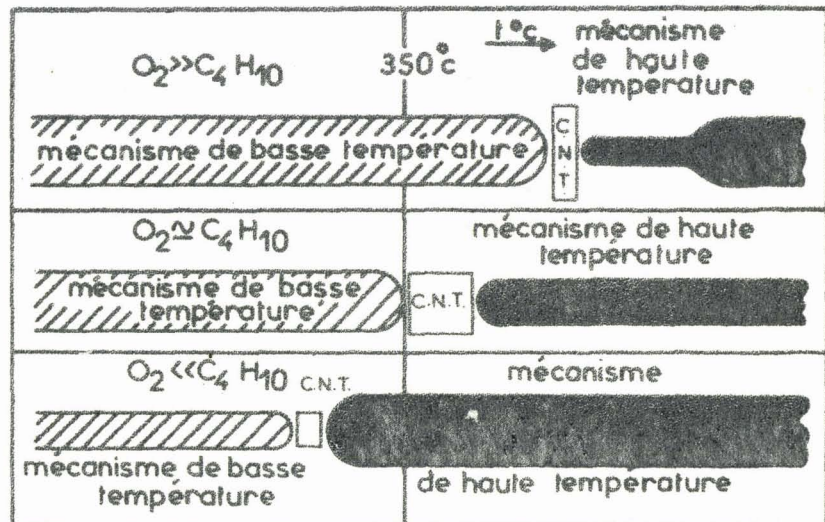
L'importance du coefficient négatif étant définie par le rapport τ_M/τ_m entre la période d'induction maximale et la période d'induction minimale, on voit qu'il est très important pour les fortes concentrations en oxygène, et très peu pour les fortes concentrations en butane ($\tau_M/\tau_m = 173$ à 5% et 7 à 95% : fig. 19, courbe 4).

Sur la figure 19 (courbe 3), nous avons tracé la variation de l'étendue du coefficient négatif en fonction du pourcentage de butane, l'étendue étant définie par l'écart de température entre le maximum et le minimum de τ : cette grandeur est maximale à 50% et diminue vers les concentrations extrêmes.

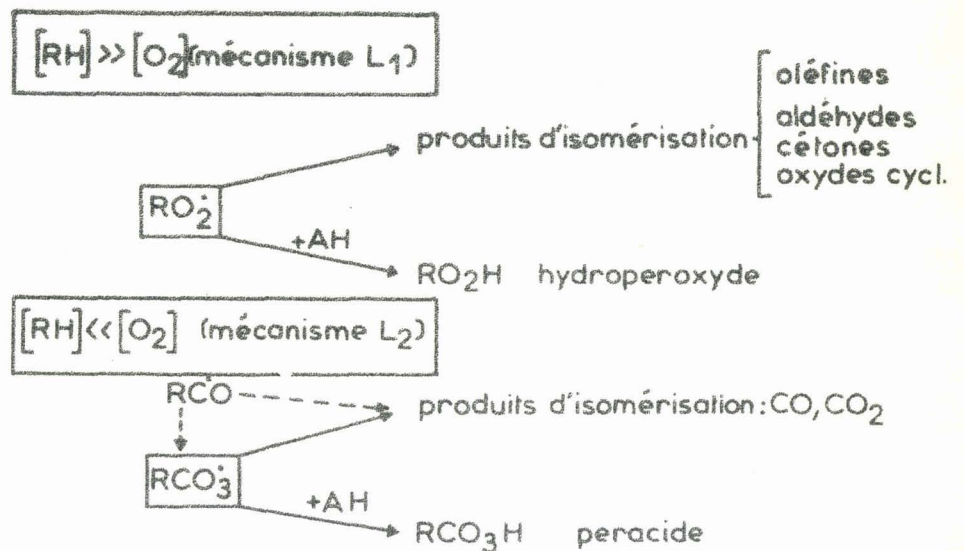
Une remarque très importante est la suivante : à basse température les périodes d'induction augmentent quand on passe de 5 à 95% alors qu'à haute température c'est exactement l'inverse. On pourrait donc penser que :

- pour des concentrations élevées en oxygène, la réactivité correspondant au mécanisme de basse température est forte, alors que dans la partie inférieure (en température) de la zone de haute température, elle est faible.
- pour des concentrations élevées en butane, la réactivité correspondant au mécanisme de basse température est faible, alors que celle du mécanisme de haute température semble assez marquée dans son début, malgré le défaut d'oxygène.
- pour des concentrations médianes, les mécanismes de basse et de haute température semblent d'importance plus voisine.

Si on admet qu'un mécanisme accompagné d'une forte réactivité se produit sur une grande étendue de l'échelle des températures, et vice-versa, on schématisera ces résultats comme suit, l'importance d'un mécanisme étant représentée par l'épaisseur de la tranche correspondante :



Admettons la compétition entre l'isomérisation du radical peroxydé et la propagation de chaîne par son intermédiaire. Suivant la concentration en hydrocarbure on aura schématiquement :



Pour expliquer les faits morphologiques on peut tenir le raisonnement suivant :

- 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 très abstracteurs d'hydrogène (ce qui équivaut dans notre cas à dire qu'ils sont relativement stables en fonction de la température); il est possible aussi que certains produits, qui seraient finals avec une quantité insuffisante d'oxygène, deviennent réactifs vers les températures les plus fortes du mécanisme de basse température, et permettent encore la formation d'un peroxyde. Si le mécanisme de haute température est peu marqué, c'est que les produits d'isomérisation de RCO_3^\bullet (ou de RCO^\bullet) sont peu réactifs, d'où une faible ramification. A température encore plus élevée, ces produits deviendraient réactifs, expliquant ainsi la facilité d'explosion normale.

- pour les mélanges riches en butane, le mécanisme de basse température (L_1) s'arrête tôt en température, car les radicaux peroxydés les plus importants (RO_2^\bullet) sont assez peu abstracteurs d'hydrogène (ce qui équivaut à dire qu'ils sont assez instables en fonction de la température) et empêchent par leur disparition la formation d'un hydroperoxyde. Si le mécanisme de haute température est marqué, c'est que les produits d'isomérisation de RO_2^\bullet sont actifs à haute température. Ce n'est que le défaut d'oxygène qui empêche le développement de la réaction.

Un argument en faveur de nos considérations vient des travaux de ZAIKOV, HOWARD et INGOLD (98) qui ont montré que les radicaux peroxyacyle sont de plus actifs abstracteurs d'hydrogène que les radicaux peroxyalcoyle ; ceci veut également dire que la décomposition de RCO_3^\bullet se fait plus difficilement que celle de RO_2^\bullet , les deux réactions étant compétitives. Dans le cas de concentrations moyennes les deux mécanismes de basse et de haute température sont d'importance voisine : aucun des deux ne s'étale très loin en température, le recouvrement des mécanismes est faible, ce qui explique la grande étendue du coefficient négatif de température.

A ce stade de notre travail, une étude analytique des produits de la réaction en fonction de la température s'impose, afin de vérifier les conclusions obtenues par l'étude de la morphologie.

D - ETUDE ANALYTIQUE DU COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE .

Tous les résultats présentés sont obtenus uniquement dans la zone de réaction lente. Les analyses sont faites par chromatographie en phase gazeuse.

1°) Résultats expérimentaux :

a) Recherche des peroxydes en fonction de la température.

Dans la zone du coefficient négatif de température, nous avons obtenu des courbes de variation de pression en fonction du temps qui ont tendance à perdre la forme en S ; dans certains cas on ne distingue pratiquement plus de point d'inflexion, ce qui peut indiquer une suppression de la ramification. SHTERN a d'ailleurs mentionné ce résultat expérimental depuis longtemps (99). Nous avons cherché à détecter les peroxydes par polarographie : il y a dans la zone du coefficient négatif une forte diminution des peroxydes (potentiel de 1/2 vague : - 0,4 V en milieu LiOH); qui deviennent pratiquement indétectables par cette méthode à des températures supérieures à 370°C environ (20% en butane).

b) Dosage des oxydes de carbone :

Sur la figure 22 sont tracées les courbes de variation des quantités de CO et CO₂ formées au maximum d'émission lumineuse, en fonction de la température, pour l'isobare 52 torrs et à 20% en butane. On voit qu'à basse température les quantités obtenues diminuent jusqu'à 350°C environ, et qu'à partir de cette température on a une brusque remontée. L'allure est analogue à 80% pour l'isobare 72 torrs (figure 22).

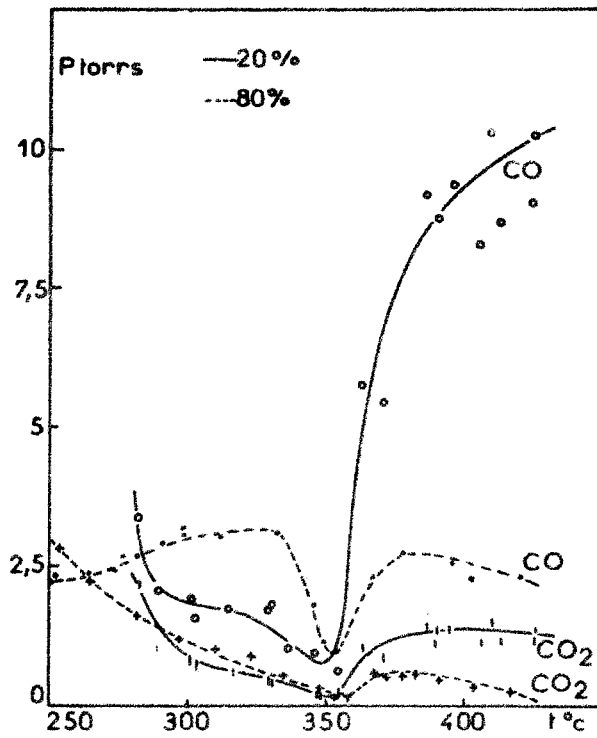


FIGURE 22

Influence de la température sur la formation des oxydes de carbone.

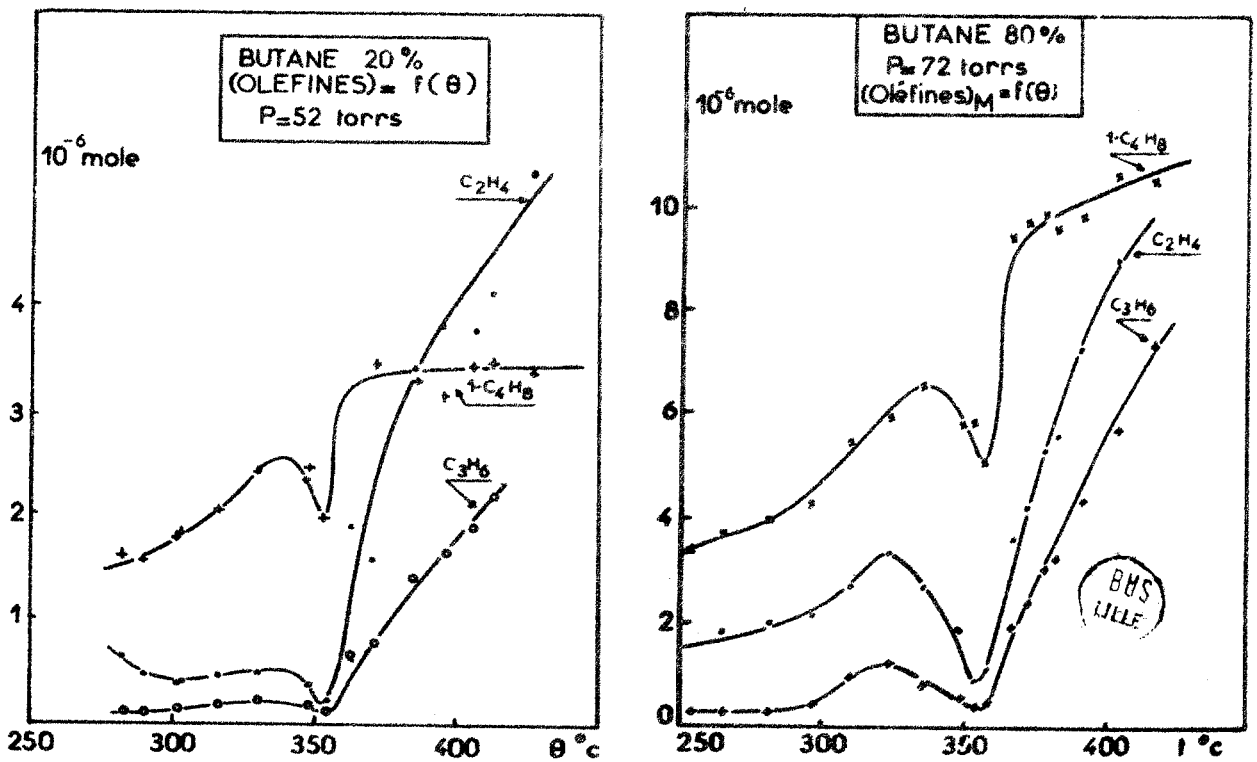


FIGURE 23

Influence de la température sur la formation des oléfines.

Les quantités formées à 20% sont très supérieures à celles obtenues à 80% (6 fois plus de CO et 5 fois plus de CO₂ si on admet une proportionnalité entre la quantité formée et la pression totale). On observe dans les deux cas qu'à partir de 350°C environ, le rapport CO/CO₂ augmente, conformément aux données de la littérature (100). De plus le CO est toujours plus abondant que le CO₂ (6 à 7 fois plus). Des dosages analogues faits en fin de réaction donnent les mêmes résultats.

c) Dosage des éthyléniques et du peroxyde d'hydrogène :

Les éthyléniques essentiels sont le butène I, l'éthylène et le propylène. A 20% en butane (isobare 52 torrs), pour des analyses faites au maximum d'émission lumineuse, on constate une augmentation brutale des oléfines vers 350°C (figure 23-a). On a un léger maximum vers 335°C. A 80% en butane (isobare 72 torrs) les courbes d'accumulation des produits ont la même allure (figure 23-b). Cependant le léger maximum situé vers 335°C a pris de l'importance.

On remarquera qu'on obtient 2 à 2,5 fois plus d'éthyléniques à 80% qu'à 20% dans cette zone (coefficient corrigé de la pression).

Si on admet que la formation des éthyléniques s'accompagne de l'apparition de radicaux HO₂^{*}, ceux-ci étant les précurseurs du peroxyde d'hydrogène, il est intéressant de doser ce dernier en fonction de la température. La courbe obtenue à 80% (isobare 72 torrs) est représentée sur la figure 24-b. On constate que la courbe suit celle d'accumulation des éthyléniques : forte augmentation vers 350°C.

d) Dosage des dérivés carbonylés :

Les dérivés carbonylés essentiels sont : l'acétaldéhyde, le propanal, l'acroléine, l'acétone et la butanone (figures 24 a et b). Les analyses montrent qu'à basse température, de 275 à 350°C, la formation des dérivés carbonylés diminue d'importance quand la température augmente. Par contre, conjointement à l'apparition du coefficient négatif, on enregistre une remontée très nette de ces produits. Il faut remarquer cependant que l'acétaldéhyde a un comportement différent :

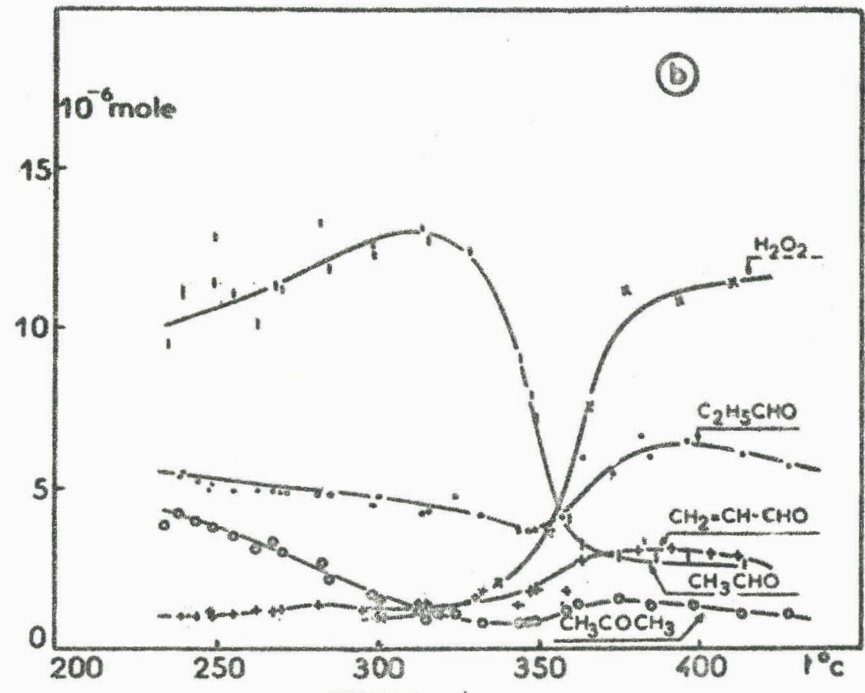
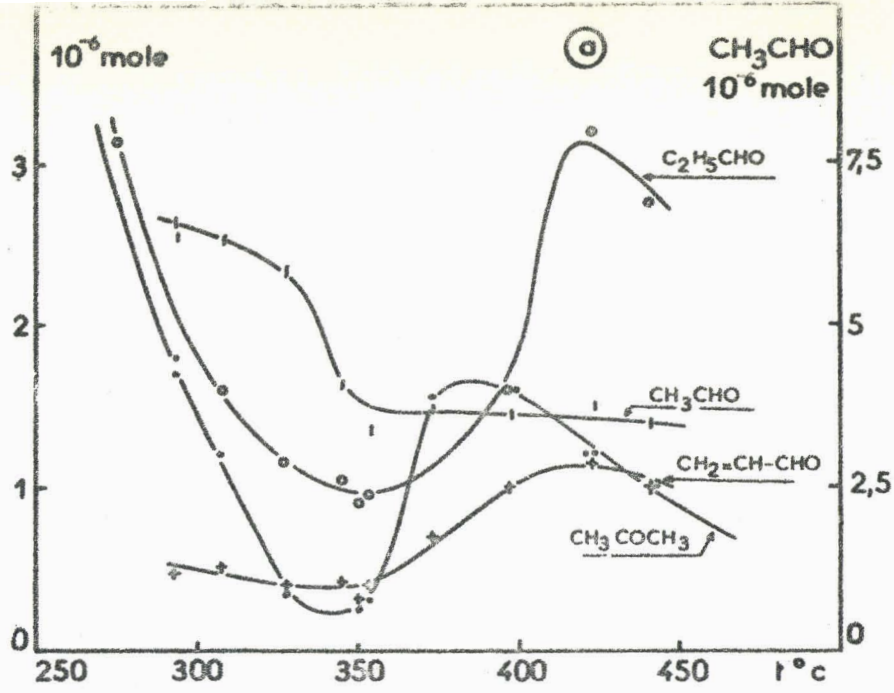


FIGURE 24

Influence de la température sur la formation des dérivés carbonylés.

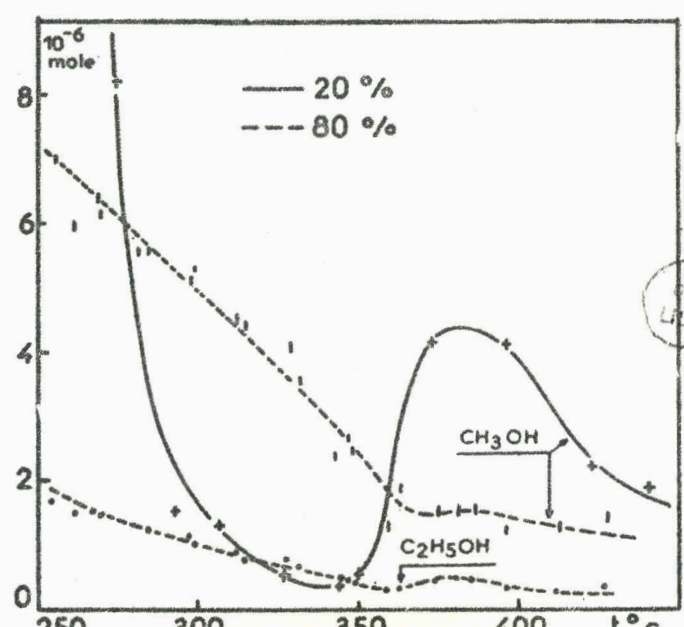


FIGURE 25

Influence de la température sur la formation des alcools.

sa production semble diminuer avec l'apparition du coefficient négatif. La butanone n'est pas représentée sur ces courbes étant donné sa faible concentration, mais son allure est celle de l'acétone.

On notera que les quantités obtenues à 80% sont 2 à 3 fois plus grandes que celles obtenues à 20%. Des courbes identiques tracées pour des analyses faites en fin de réaction donnent lieu à une décroissance continue de 275 à 450°C.

e) Dosage des alcools :

Bien que ces produits ne proviennent pas directement d'une isomérisation, ils peuvent en être issus par l'intermédiaire de radicaux RO^{\cdot} . C'est pourquoi nous les avons dosés. On détecte surtout du méthanol, et très peu d'éthanol. Il n'existe aucun alcool plus lourd. Sur la figure 25 on voit une décroissance continue de 275°C jusque vers 350°C, pour des analyses faites au maximum d'émission lumineuse. Au début de la zone du coefficient négatif, on a une très nette remontée, surtout à 20% en butane. On note qu'il se forme alors environ 3 fois plus d'alcools à 20% qu'à 80%.

2°) Discussion des résultats analytiques :

Comme nous allons le voir, ces résultats s'expliquent aisément si on admet que le radical peroxydé prépondérant est RCO_3^{\cdot} pour des mélanges riches en oxygène, et RO_2^{\cdot} pour des mélanges riches en hydrocarbure. Rappelons que ce sont sensiblement ces mêmes conclusions que nous a apportées l'étude morphologique qui précède.

a) Formation des oxydes de carbone :

Ces corps proviennent de la décomposition de radicaux du type RCO_3^{\cdot} , RCO_2^{\cdot} , et RCO^{\cdot} , eux-mêmes issus des aldéhydes.

- obtention de CO : le radical RCO^{\cdot} a 2 comportements essentiels :



La réaction (49) ayant une énergie d'activation supérieure d'environ 15 Kcal. à la réaction (48), est favorisée quand la température augmente. Elle a son rôle à jouer pour rendre compte de la diminution de la vitesse au-delà de 350°C (car elle réduit la quantité de radicaux RCO_3^\bullet qui sont à l'origine de la ramification), et de l'augmentation de CO à partir de 350°C environ. Ceci vaut surtout pour des mélanges riches en oxygène, et concorde avec le fait qu'il se forme dans la zone du coefficient négatif de température 6 fois plus de CO à 20% qu'à 80%.

- obtention de CO_2 : la transformation en quantité notable de CO en CO_2 par oxydation semble à rejeter à des températures inférieures à 450°C, à la suite des travaux de NEUMAN (101). Le radical RCO_2^\bullet , très instable, provient des peracides. S'il joue un rôle dans la formation de CO_2 au-delà de 350°C, c'est donc un rôle négligeable vis-à-vis de celui du radical RCO_3^\bullet . On a :



L'augmentation du rapport CO/ CO_2 au-delà de 350°C s'explique par cette filiation : la réaction (48) perdant de l'importance, CO augmente et CO_2 diminue. RCO_3^\bullet a deux comportements principaux :

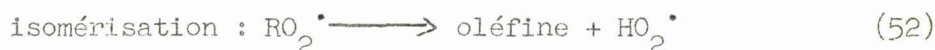


La réaction (51) conduit à la ramification. D'après CALVERT (102) $E_{50} = 17$ kcal/mole et $E_{51} = 7$ kcal/mole : la réaction (50) est donc favorisée à température élevée, ce qui empêche la ramification. On a vu que dans la zone du coefficient négatif il se forme 5 fois plus de CO_2 à 20% qu'à 80%, ce qui confirme la grande quantité de radicaux RCO_3^\bullet présents pour les mélanges riches en oxygène.

La faible importance du mécanisme de haute température à 20%, tant que la température n'est pas trop élevée, est liée à la forte accumulation de CO et CO₂, produits inactifs (tant que la température n'est pas trop forte en ce qui concerne CO).

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

Pour expliquer la formation des oléfines, on trouve dans la littérature deux propositions contradictoires :



KNOX (75) a défendu la réaction (33) dans le contexte de la théorie oléfinique ; la réaction (52) a été proposée par SEMENOV. Nos résultats expérimentaux indiquant une production accrue d'oléfines dans la zone du coefficient négatif de température, nous avons entrepris d'en mesurer l'énergie d'activation apparente de formation. Au moyen de toute une série de dosages, nous avons caractérisé le degré d'avancement de la réaction par la consommation du butane, et la vitesse V_T de la réaction de formation des oléfines par la dérivée de la concentration de celles-ci. Pour des taux de consommation constants du butane en fonction de la température, si on mesure la quantité d'oléfines formées, on a :

$$\log(\text{oléfine})_T = A - E / 2,303 RT$$

C'est là l'équation d'une droite donnant les variations de log (oléfine) en fonction de 1/T. Sa pente est $\text{tg } \varphi = E/2,303 R$. Ces mesures et calculs appliqués à la formation de l'éthylène nous donnent à 80% en butane :

$$\text{de } 270 \text{ à } 350^\circ\text{C} : E_{\text{app.}} = 11,6 \text{ kcal/mole}$$

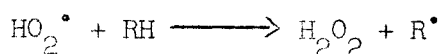
de 350 à 400°C (zone du coefficient négatif) :

$$E_{\text{app.}} = 31 \text{ kcal/mole.}$$

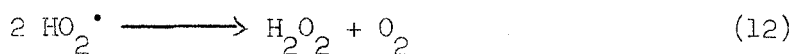
Donc dans chacun de ces deux domaines paramétriques existent deux mécanismes différents, localisés en fonction de leur énergie d'activation. D'après nos résultats précédents (38) il semble qu'à 290°C les oléfines se forment par une isomérisation à caractère hétérogène, favorisée par l'abaissement de la pression. Il est connu que les réactions hétérogènes ont une énergie d'activation qui peut être 2 à 3 fois plus faible que les mêmes réactions en phase homogène. Nous pensons donc que de 270 à 350°C le processus est surtout une isomérisation hétérogène ($E=11,6$ Kcal/mole) qui devient essentiellement homogène dans la zone du coefficient négatif ($E = 31$ Kcal/mole).

Le fait qu'on obtienne 2 à 2,5 fois plus d'oléfines à 80% qu'à 20% indique bien que pour les mélanges riches en hydrocarbure RO_2^\bullet a une concentration prépondérante vis-à-vis de RCO_3^\bullet . Ceci explique l'importance du mécanisme de haute température à 80%, pour lequel les oléfines ont un rôle très important.

L'augmentation des oléfines dans cette zone est suivie par une nette croissance du peroxyde d'hydrogène, dont le précurseur est le radical HO_2^\bullet . On doit avoir alors surtout la réaction :



car la réaction :



est plus favorisée à basse température, étant donné sa très faible énergie d'activation.

c) Formation des dérivés carbonylés :

A basse température il se forme des quantités importantes de dérivés carbonylés, qui diminuent jusqu'à 350°C environ ; lorsqu'on pénètre dans la zone du coefficient négatif, on a une production accrue de ces produits. Le mécanisme de formation est évidemment différent dans les deux cas ; on peut penser, par analogie avec ce qu'on a observé

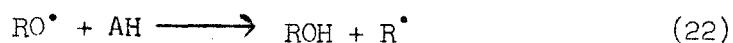
dans le cas de la formation des oléfines, que des réactions hétérogènes ont lieu si la température est assez basse. Il est par exemple connu que la décomposition des peroxydes moléculaires donne des alcools, des produits carbonylés et du CO. Un cas particulier intéressant est celui de C_2H_5OOH pour lequel l'énergie d'activation mesurée entre 250 et 380°C est de 37,7 Kcal/mole selon KIRK et KNOX (103) ; ces mêmes auteurs donnent 18 Kcal/mole pour une réaction hétérogène sur une surface de silice. La faible pression des expériences favorise d'ailleurs la diffusion à la paroi. Par contre, dans la zone du coefficient négatif, le processus homogène est probablement prépondérant avec le type de paroi utilisé.

Les isomérisations en cause seront du modèle proposé par SHTERN et SEMENOV. FISH a systématisé et généralisé les possibilités d'isomérisation de SEMENOV (104). Puisque nous relierons la formation de ces produits à l'isomérisation de RO_2^* , il est très satisfaisant de constater que les concentrations dans la zone du coefficient négatif sont 2 à 3 fois plus grandes à 80% qu'à 20%.

Le comportement différent de CH_3CHO s'explique à notre avis par le fait que la colonne chromatographique utilisée ne sépare pas CH_3CHO et l'oxyde d'éthylène. Or depuis les travaux de BERRY, CULLIS, SAEED et TRIMM (105), et de FISH (106), on sait que les hétérocycles se forment en abondance dans les flammes froides ; lors des expériences, par exemple à 80% et 72 torrs, nous frôlons vers 335°C la zone de flammes froides ; la courbe tracée est sans doute en fait la résultante de deux évolutions différentes : une courbe ayant un fort maximum vers 335°C (oxyde d'éthylène), l'autre une croissance à partir du coefficient négatif (CH_3CHO). Ce maximum vers 335°C se retrouve d'ailleurs sur les courbes d'évolution des oléfines (fig. 23) ainsi que sur la courbe de variation de CH_4 que nous n'avons pas présentée.

d) Formation des alcools :

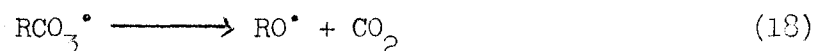
Les alcools sont essentiellement formés par abstraction sur un donneur d'hydrogène à partir de radicaux alcoxy :



Ces radicaux ont surtout les trois provenances suivantes :

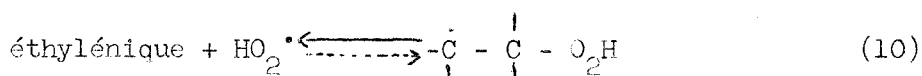
- décomposition des hydroperoxydes
- décomposition de RCO_3^\bullet
- isomérisation de RO_2^\bullet

Si de 280 à 350°C on a plus de méthanol à 80% qu'à 20%, ces proportions s'inversent dans la zone du coefficient négatif. A basse température la décomposition des hydroperoxydes est une source importante de radicaux RO^\bullet , ainsi que les réactions du type $2 \text{RO}_2^\bullet \longrightarrow 2 \text{RO}^\bullet + \text{O}_2$ (ce qui explique la forte concentration vers 80%) ; mais au-delà de 350°C les hydroperoxydes disparaissent, et il semble qu'il faille surtout attribuer la formation de RO^\bullet aux décompositions ou isomérisations de RO_2^\bullet et RCO_3^\bullet . La décomposition de RCO_3^\bullet se fait ainsi :



alors que celle de RO_2^\bullet , au lieu de procéder par une voie unique, apparaît comme très diversifiée, les radicaux libérés pouvant être HO_2^\bullet , OH^\bullet ou RO^\bullet . Il semble donc normal que les quantités de méthanol formées dans la zone du coefficient négatif soit plus faibles à 80% qu'à 20%.

A la suite de cette discussion des résultats analytiques, nous voyons que ceux-ci nous permettent d'aboutir exactement aux mêmes conclusions que celles obtenues par l'étude morphologique : dans la zone du coefficient négatif les réactions d'isomérisation sont prédominantes ; les radicaux concernés sont RCO^\bullet et RCO_3^\bullet surtout pour les faibles concentrations en hydrocarbure, RO_2^\bullet pour les fortes concentrations en hydrocarbure. Si on se reporte aux théories examinées au début de ce chapitre, on peut constater que nous avons repris, synthétisé et justifié un certain nombre de propositions offertes par divers auteurs. Il est néanmoins flagrant que la théorie oléfinique est incompatible avec notre point de vue. Examinons donc cette théorie sur le point précis du coefficient négatif de température (108) : ce phénomène serait dû à l'instabilité de l'hydroperoxyde radicalaire :

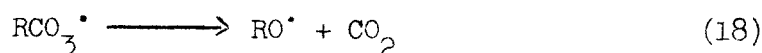


dont la dissociation donne des oléfines et HO_2^\bullet . Jusqu'à cet endroit ceci s'accorde avec l'augmentation des oléfines et du peroxyde d'hydrogène dans la zone du coefficient négatif de température. Mais un examen plus poussé de ce mécanisme montre qu'il est en contradiction avec d'autres faits expérimentaux ; en effet pour obtenir des dérivés carbonylés, et par voie de conséquence des oxydes de carbone, ce schéma rejette toute isomérisation et fait appel uniquement à la chaîne de ramification. Or il se forme dans la zone du coefficient négatif, où la ramification est supprimée, d'importantes quantités de ces produits, que nous expliquons de façon satisfaisante par l'isomérisation ou la décomposition des radicaux peroxydés et de RCO^\bullet . Tout mécanisme général devant pouvoir rendre compte des faits expérimentaux, aussi bien pour le coefficient négatif qu'ailleurs, il semble donc que la théorie oléfinique soit à reconsidérer. L'auteur lui-même semble d'ailleurs aller actuellement dans ce sens (194).

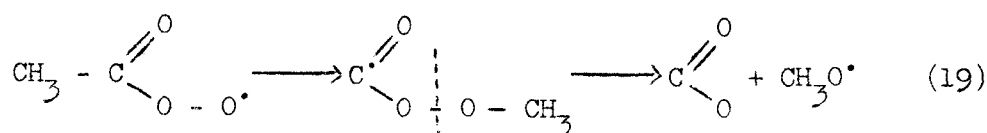
Cette théorie a d'ailleurs été émise en s'appuyant sur l'équilibre proposé par BENSON (107) :



Les considérations de BENSON, si on les admet, devraient être applicables aux radicaux RCO_3^\bullet , ne serait-ce que parce qu'il faut expliquer le coefficient négatif de température des aldéhydes. Or il faut remarquer que jusqu'à présent le seul mode de décomposition de RCO_3^\bullet que la littérature avance est :



qui est une isomérisation du type SHTERN :

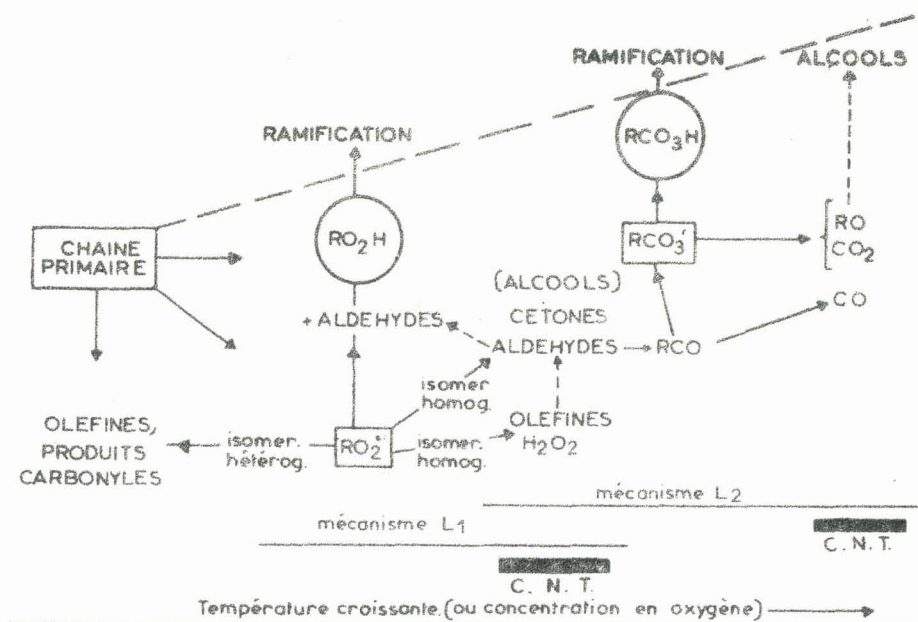


sans considérer aucunement un équilibre du type :



E - CONCLUSION.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux s'explique par la compétition des réactions d'hydroperoxydation et d'isomérisation à partir des radicaux peroxydés RO_2^* ou RCO_3^* . Ceci confirme et précise les idées émises précédemment par ANTONIK et LUCQUIN (15,92) au sujet des mécanismes généraux d'oxydation. Nous pouvons résumer nos propositions par le schéma suivant :



Si la température augmente, la durée de vie du radical peroxydé diminue, et dans la zone du coefficient négatif de température il ne subsiste essentiellement plus qu'une réaction en chaîne linéaire. Ceci conduit à l'importante accumulation des produits que nous avons mis en évidence : éthyléniques, aldéhydes, cétones, alcools et oxydes de carbone. RCO_3^* est le radical peroxydé majoritaire pour les fortes concentrations en oxygène ; RO_2^* est prépondérant pour les fortes concentrations en hydrocarbure. Les proportions relatives des produits obtenus confirment notre interprétation.

Dans le cas où le mélange réactionnel est riche en oxygène, les radicaux RCO_3^\bullet étant de concentration nettement supérieure aux radicaux RO_2^\bullet , et certains produits devenant probablement réactifs alors qu'ils seraient des produits finals si l'oxygène était insuffisant, le coefficient négatif démarre à température élevée. Ceci explique aussi sa grande importance, 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 forte).

Par contre, si le mélange est pauvre en oxygène, le mécanisme de basse température s'arrête très tôt en température, RO_2^\bullet semblant moins abstracteur d'hydrogène que RCO_3^\bullet . Les produits d'isomérisation de RO_2^\bullet sont actifs à haute température, et le mécanisme correspondant étant ainsi renforcé, l'intensité du coefficient négatif est faible. Un tel raisonnement est surtout valable pour les températures les plus basses du mécanisme de haute température.

L'étendue du coefficient négatif est maximale pour la concentration de 50%, car alors les deux mécanismes de basse et de haute température étant d'importance moyenne et voisine, aucun des deux ne s'étale loin dans l'échelle des températures, et leur recouvrement est faible.

Nos conceptions, qui ont l'avantage d'expliquer à la fois les faits morphologiques et analytiques, doivent pouvoir se généraliser. On peut dire que l'importance du coefficient négatif de température d'un hydrocarbure quelconque sera essentiellement fonction de l'activité des produits d'isomérisation du radical peroxydé (ou de son précurseur) vis-à-vis du démarrage du mécanisme de haute température. Quant à l'étendue du coefficient négatif, elle sera fonction du recouvrement des mécanismes de basse et de haute température, et se déplacera donc dans l'échelle des concentrations selon les particularités de chaque hydrocarbure. Nous avons d'ailleurs l'intention, dans la suite de nos travaux, d'entreprendre à ce sujet une étude comparée de tous les hydrocarbures saturés gazeux à température ambiante.

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE

C H A P I T R E I

OXYDATION DU BUTANE EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE : GENERALITES.

ooOoo

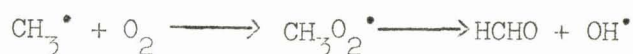
L'influence du peroxyde d'azote sur les réactions d'oxydation et de combustion présente beaucoup d'intérêt. Il s'agit d'abord d'un intérêt théorique considérable, car on peut penser que cette molécule à structure radicalaire va produire des perturbations importantes dans le milieu. En deuxième lieu des applications industrielles sont possibles. Ce sont là les deux raisons essentielles pour lesquelles de nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet.

A - EXAMEN DE LA LITTERATURE .

En vue de procéder à un examen de la bibliographie, nous allons d'abord analyser à part les travaux relatifs à l'oxydation du méthane. En effet, c'est l'hydrocarbure qui a été jusqu'à présent le plus étudié sur ce point, probablement en raison de l'intérêt pratique qu'il présente pour la synthèse du formaldéhyde. DIXON le premier, en 1930 (111), signala que l'addition de NO_2 abaissait fortement la limite d'explosion normale, ce qui fut confirmé plus tard par NORRISH et WALLACE (112). BONE, ALLUM et WALLACE (113), à la même époque, constatèrent que l'addition d'une faible quantité de NO_2 (0,32%) vers 420°C faisait disparaître la période d'induction, ce qui peut caractériser un effet promoteur. Puis aucun travail important n'est paru avant 1954, date à laquelle URIZKO et POLYAKOV (114), constatant aussi un effet promoteur, mirent en évidence l'existence de deux maxima dans la courbe d'évolution de l'effet thermique, le premier d'entre eux s'obtenant presque immédiatement, dès l'introduction des gaz dans le réacteur.

A partir de cette date commencent à paraître des travaux à tendance appliquée, que nous allons passer rapidement en revue.

Ces travaux recherchent des moyens de synthèse du formaldéhyde, chose qui avait été ébauchée en 1932 par BIBB (115), au moyen non pas de NO_2 , mais de NO_3H . Il s'agit alors des recherches de SIDOROV et de ses collaborateurs (116) en 1957, en vue de déterminer la concentration optimale de l'additif lors d'essais réalisés avec NO ; les résultats obtenus concordent avec ceux de YENIKOLOPYAN et KOROLEV (117) pour NO_2 : au delà d'une certaine valeur, la concentration de l'additif est sans effet sur le formaldéhyde ; ceci a été confirmé plus récemment par MAC CONKEY et WILKINSON (118). Signalons un résultat qui semble important, celui de CHNAIDER, IVANOV et NALBANDYAN (120) : l'efficacité des trois corps est comparable, mais est caractérisée par une température optimale différente ; ceci contredit quelque peu les résultats d'OTSUKA et WATANABE (121), qui indiquent que les activités catalytiques décroissent de NO_3H à NO_2 puis à NO , et que la forme active de NO est NO_2 . La seule explication proposée pour l'augmentation du rendement en formaldéhyde, à la fois par NALBANDYAN (121), et par MAC CONKEY et WILKINSON (118), est que l'oxyde d'azote favorise l'initiation et entraîne une augmentation de la concentration des radicaux OH^\bullet ; on explique alors l'augmentation du rendement par les 2 réactions suivantes, qui deviennent plus importantes :



Cette hypothèse est à notre avis assez peu vraisemblable, car si la concentration de OH^\bullet augmente, il en résultera une attaque de OH^\bullet plus forte sur HCHO formé que sur CH_4 , HCHO étant plus donneur d'hydrogène que CH_4 . Il faut d'ailleurs signaler que KOMPANEETS et MOSHKINA en 1965 (191) ont publié certains calculs tendant à montrer qu'une hypothèse analogue pour les radicaux CH_3^\bullet est incompatible avec l'expérience. A l'heure actuelle ce problème est toujours l'objet de nombreuses recherches.

Pour revenir aux recherches fondamentales postérieures à celles d'URIZKO et POLYAKOV, il faut citer les importants travaux de YENIKOLOPYAN et KONOREVA (122), selon lesquels l'addition de NO_2 fait disparaître toute période d'induction; en particulier la courbe de variation de pression en fonction du temps ne présente plus de point d'inflexion. On distingue aussi deux maxima dans la courbe d'évolution thermique; le premier serait la conséquence de la réaction rapide de NO_2 avec CH_4 , conduisant à la formation de nitrométhane, et le second serait dû à l'oxydation du méthane "catalysée" par CH_3NO_2 . Une telle interprétation est supportée par le fait que la réaction $\text{CH}_4 + \text{NO}_2$ ne présente qu'un seul maximum (le premier), que l'addition d'oxygène à ce mélange en fait apparaître un deuxième, et qu'enfin l'oxydation du mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{NO}_2$ ne présente qu'un seul maximum, le deuxième. Ceci reste hypothétique, il faut d'ailleurs remarquer que le mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{NO}_2$ implique la présence d'oxygène venant de la dissociation de NO_2 , toujours importante à la température considérée. Néanmoins ces auteurs considèrent que le rôle essentiel de NO_2 est d'entraîner la formation de CH_3NO_2 ; en effet l'énergie d'activation globale pour l'oxydation en présence de NO_2 ou CH_3NO_2 est sensiblement la même : 25 Kcal/mole, alors que sans additif on a 46 Kcal/mole.

SHTERN et ses collaborateurs (123) ont introduit l'idée supplémentaire que l'effet promoteur de NO_2 pouvait être dû à une action importante sur l'initiation, l'énergie d'activation de la réaction $\text{RH} + \text{NO}_2$ étant moindre que celle de la réaction $\text{RH} + \text{O}_2$; quant à la proposition de YENIKOLOPYAN au sujet de l'action promotrice de CH_3NO_2 due à sa décomposition en radicaux : $\text{CH}_3\text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_2$, SHTERN (124) suggère que celle-ci est probablement hétérogène, l'énergie d'activation du processus homogène étant trop grande.

Examinons maintenant les travaux d'ASHMORE et PRESTON (125) qui ont entrepris en 1967 une étude analytique du système $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{NO}_2$ ou NO . En accord avec les auteurs précédents, ils observent un effet promoteur très net; NO_2 subit une disparition à vitesse maximale dès l'introduction, ce qui serait dû à la réaction $\text{CH}_4 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_2\text{H}$.

Si on remplace NO_2 par NO , ce dernier se transforme en NO_2 , probablement au moyen de la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{NO}_2^\bullet$. Lors de l'apparition des flammes normales il y a une chute brutale de CH_3NO_2 formé. Aucune apparition d'azote n'est décelable dans les réactions lentes, c'est au contraire une caractéristique de toutes les explosions normales (ce qui serait lié à l'existence de radicaux CN ou NH donnant aisément de l'azote). Les auteurs ont aussi remarqué que des quantités croissantes de NO_2 n'augmentent plus, au-delà d'une certaine limite, la quantité de nitrométhane. Comme on le voit le mérite de ce travail est de jeter des bases expérimentales importantes ; les auteurs déclarent qu'il est encore prématuré de proposer un mécanisme détaillé à partir des résultats obtenus.

Des travaux sur le méthane sont actuellement entrepris au laboratoire par MERIAUX en dynamique et par PERCHE et PEREZ en statique. Les premiers résultats montrent également un effet promoteur intense, accompagné de très fortes perturbations morphologiques.

Après cet examen du méthane, nous allons passer à l'examen de tous les autres hydrocarbures.

BONE et ses collaborateurs, dont nous avons mentionné les travaux sur le méthane, ont également étudié l'influence sur l'éthane (126) et l'éthylène (127) : pour des concentrations de NO_2 allant jusqu'à 1% on a un effet promoteur très net (à 316°C).

En 1936, deux auteurs russes, AIVAZOV et NEIMAN (128) entreprirent une investigation dans le cas du pentane, avec les résultats suivants : élargissement du domaine de flammes froides, diminution de la période d'induction de la flamme froide, ceci à basse température (vers 330°C).

KANE et TOWNEND environ à la même époque, étudièrent les cas du propane, du propylène et du butane. Dans le cas du propane (129) de 0,1 à 1% de NO_2 , il y a un fort abaissement de la limite de flammes normales, mais un effet négligeable sur la limite d'inflammation en deux stades ; la limite de flammes froides est peu affectée.

Pour le propylène (129), l'effet est analogue sur les flammes normales et froides pour des pourcentages faibles. Mais au-delà de 1% la limite de flammes normales de deuxième stade est fortement abaissée, et la zone où les flammes froides sont seules n'existe plus. Un travail plus détaillé sur le propane et le butane (130) indique que jusqu'à 3,5% de NO_2 la limite d'inflammation en deux stades est relevée (347 et 372°C). Au delà de cette concentration on a un effet inverse, d'ailleurs accompagné de la disparition des flammes froides proprement dites.

On peut confronter ces résultats avec ceux de MAIZUS et EMANUEL sur le propane, qui sont plus récents (131) ; avec environ 5% de NO_2 à 261°C, la courbe de variation de pression perd son point d'inflexion, ce qui peut faire penser à une suppression de la ramification, donc à une inhibition. Avec un pourcentage de NO_2 un peu plus fort il apparaît deux maxima dans la courbe d'évolution thermique, ce qui rappelle les résultats de YENIKOLOPYAN et KONOREVA sur le méthane (122).

REVZIN et SHTERN (132) se sont livrés à des travaux identiques sur le propane en 1953, à diverses températures. Ces auteurs semblent constater un effet promoteur sur le propane à 300°C, ce qui contredit les résultats de MAIZUS et EMANUEL, selon lesquels il y a inhibition ; REVZIN et SHTERN semblent penser que dans l'ensemble NO_2 n'a que fort peu d'effet.

L'examen de ces travaux, qui sont essentiellement axés sur l'étude des modifications apportées à la morphologie, montre qu'aucune explication complète et satisfaisante des faits expérimentaux n'existe. De plus, il y a des contradictions au sujet des faits expérimentaux eux-mêmes, en particulier en ce qui concerne l'oxydation lente de basse température du propane selon MAIZUS - EMANUEL et selon REVZIN - SHTERN. Néanmoins l'unanimité semble requise pour attribuer un rôle promoteur de NO_2 vis-à-vis des explosions normales ; quant aux explosions froides elles sont en général inhibées et disparaissent même dans certains cas. Ces études manquent parfois d'un certain caractère systématique, et il faut reconnaître qu'étant donné leur ancienneté il manque souvent aux interprétations proposées une base expérimentale solide.

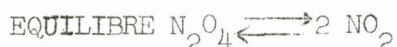
Notons que d'autres auteurs ont étudié l'influence de NO_2 sur la combustion de produits oxygénés. Pour l'acétaldéhyde les travaux les plus connus sont ceux de SPENCE et TOWNEND (133) et de MAC DOWELL et THOMAS (135). CHAMBERLAIN et WALSH (134) ont consacré des recherches au cas de l'éther diéthylique. Ces trois groupes d'auteurs obtiennent des résultats analogues : disparition des flammes froides seules au-delà d'un pourcentage donné de NO_2 et abaissement de la limite de flamme normale.

Un dernier point intéressant à examiner est l'influence sur l'oxydation en phase liquide des hydrocarbures lourds. Les seuls résultats qu'on trouve dans la littérature sont relatifs à des expériences conduites sous forte pression (plusieurs dizaines d'atmosphères). Dans ce cas NO_2 semble avoir toujours un rôle promoteur. Plus précisément les auteurs russes le considèrent comme un initiateur (136,137,138). Toutes ces expériences sont réalisées à basse température mais, étant donné les conditions expérimentales, il est bien difficile de comparer ces résultats avec ceux relatifs à la réaction d'oxydation lente de basse température des hydrocarbures légers, cas où il y a inhibition. Une étude des hydrocarbures lourds en phase gazeuse pure, entreprise au laboratoire par DELFOSSE, permettra une comparaison très utile.

A la suite de cet examen de la littérature, nous avons décidé de faire des recherches dans deux directions essentielles. D'une part nous étudierons l'influence de NO_2 sur la réaction lente et le pic d'arrêt de basse température ; nous avons vu précédemment le rôle déterminant de certains radicaux dans le mécanisme du pic d'arrêt, et on peut donc prévoir une influence de NO_2 sur ce phénomène ; il sera de surcroît très utile de confronter les conclusions alors obtenues avec celles obtenues à partir des travaux effectués sans additif. D'autre part nous avons aussi entrepris une étude dans d'autres domaines paramétriques, c'est-à-dire au voisinage des lobes d'explosions normales. Nous avons préféré rattacher à cette deuxième partie l'influence sur les flammes froides ; en effet ce phénomène s'accompagne d'une forte élévation locale de température, paramètre très important dans ce cas comme nous le verrons. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec HERMANT (139) et FLAMENT (140).

B - EXAMEN DES CONDITIONS EXPERIMENTALES .

Les expériences que nous avons entreprises s'accompagnent d'une variation systématique des paramètres pression, température et concentration. Etant donné que le peroxyde d'azote NO_2 est un produit instable selon les conditions paramétriques, il est nécessaire de savoir comment il va se comporter lors de nos expériences. Nous avons cherché quelques données dans le "Nouveau Traité de Chimie Minérale", de PASCAL.



A température ambiante on a environ 80% de dimère ; ce pourcentage passe environ à 50% à 60°C pour devenir nul à 140°C. L'étude de la cinétique montre que cette réaction est presque instantanée à 25°C : $k = 6.10^4 \text{ sec}^{-1}$, ce qui correspond à un temps de demi-réaction de l'ordre de 10^{-5} seconde . Nos expériences s'effectuant toujours à une température supérieure à 250°C, le dimère n'aura jamais à être considéré.



La dissociation de NO_2 commence à 140°C, et devient complète vers 620°C. Donc plus la température sera élevée, plus on aura de NO dans le milieu réactionnel. Cependant, il s'agit d'un équilibre, et comme nous travaillons avec une forte proportion d'oxygène, l'équilibre est déplacé vers NO_2 . La présence de NO dans le milieu n'est donc à prendre en considération que si on travaille à des concentrations faibles en oxygène, à des températures assez élevées, et aussi à des pressions pas trop fortes.

Notons que les mélanges des trois constituants sont faits avant leur introduction dans le réacteur. Nous avons vérifié que le mélange ternaire butane-oxygène-peroxyde d'azote ne subit aucune évolution appréciable dans les conditions ambiantes. Remarquons enfin que lors de la préparation des mélanges, nous remplaçons toujours de l'oxygène par du peroxyde d'azote, ce qui ne fait pas varier la quantité de butane présente. Par exemple un mélange contenant 50% de butane, et dit à 5% de NO_2 , renferme à température ambiante, en nombre de moles, c'est-à-dire en pressions partielles : 50% de butane, 45% d'oxygène et 5% du mélange ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$).

C H A P I T R E II

INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LA
REACTION D'OXYDATION LENTE DE BASSE TEMPERATURE

ooOoo

Il ressort de l'examen que nous venons de faire que l'unanimité des auteurs n'est pas réalisée au sujet des faits expérimentaux eux-mêmes. Pour préciser ceux-ci, nous avons choisi de conduire un certain nombre d'expériences dans la zone de réaction lente avec pic d'arrêt à 290°C. Cette température a été choisie en vue d'une comparaison avec nos résultats obtenus sans additif. Ce travail a été réalisé en collaboration avec HERMANT (139,141) et présenté au Symposium International sur la Combustion de Salt Lake City en 1970. Nous avons d'abord procédé à une étude morphologique suivie d'analyses.

A - RESULTATS MORPHOLOGIQUES.

A la suite d'un certain nombre d'essais, nous avons constaté que les quantités de peroxyde d'azote à introduire devaient être de l'ordre du centième pour avoir des effets assez importants. En fonction de ceci nous avons adopté la concentration de 5% de NO₂.

1°) Diagramme isotherme 290°C :

Ce diagramme est représenté sur la figure 26-a. Nous y avons adjoint (figure 26-b) le diagramme précédemment tracé sans additif, afin de mettre en évidence les résultats obtenus.

On voit que dans la zone de réaction lente nous retrouvons les mêmes domaines (voir page 8). Cependant, à 110 torrs, la limite d'apparition du pic d'arrêt est décalée, et passe de 28 à 31% en butane ; elle est relevée à basse pression, et passe à 50% de 29 torrs à 44 torrs. La limite de

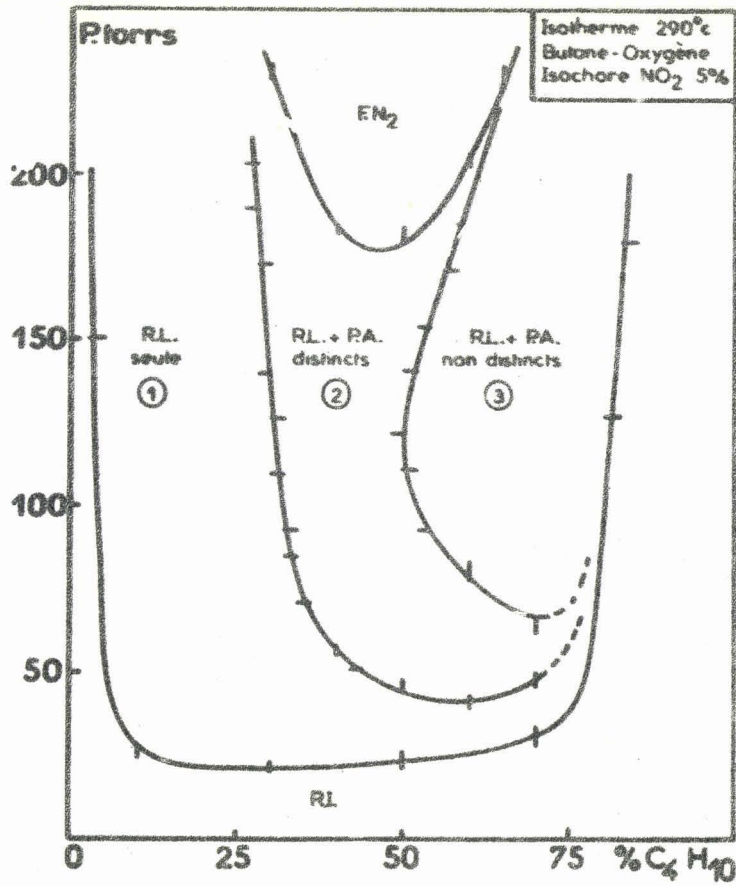


Diagramme
isotherme 290°C
avec 5% de NO₂.

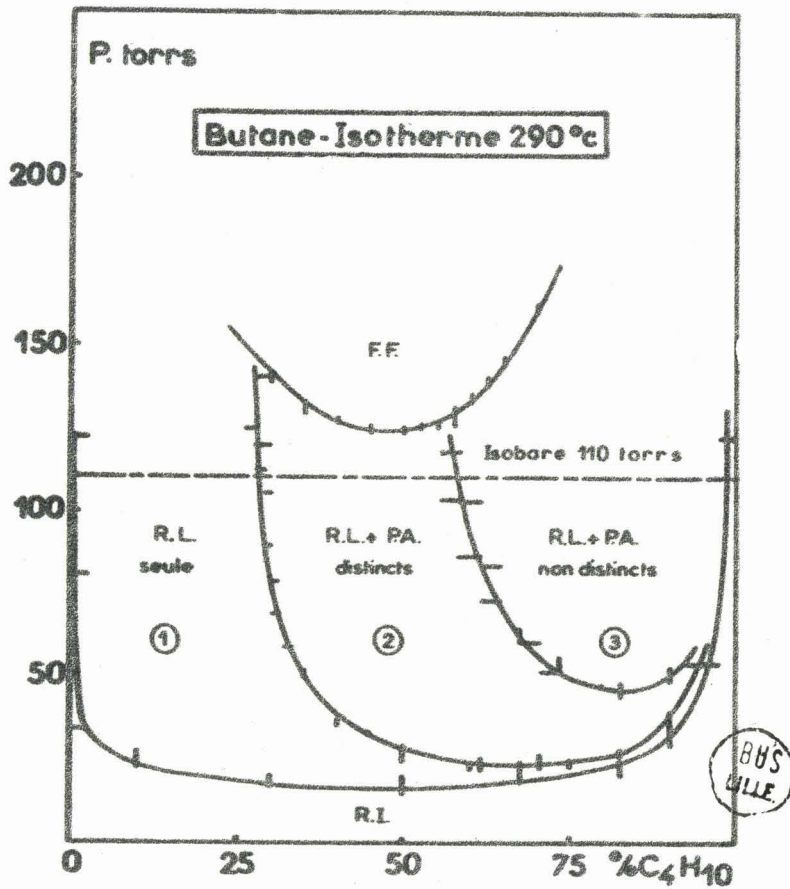


Diagramme
isotherme 290°C
sans NO₂.

FIGURE 26

fusion établie à partir de l'effet lumineux est déplacée vers les fortes pressions en oxygène, et passe à 110 torrs de 57,5 à 50% en butane. Elle prend de plus une allure particulière, avec une concavité maximale à 122 torrs. Par ailleurs, elle se confond vers les hautes pressions avec la limite de flamme normale de deuxième stade. En effet, la zone où les flammes froides sont seules disparaît à cette température, et on passe directement de la zone de réaction lente à la zone de flamme normale de deuxième stade. La limite d'explosion est considérablement relevée, puisqu'elle passe à 50% de 124 à 180 torrs.

Notons que la limite réactionnelle est aussi relevée (de 16 à 22 torrs à 50%) et que vers les fortes concentrations en butane, elle est très déplacée et passe de 98 à 81% à 110 torrs ; cet effet important est sans doute dû au fait que dans cette zone les phénomènes de nitration (qui se font sans émission lumineuse) prennent le pas sur l'oxydation étant donné qu'à 90% par exemple on a autant de peroxyde d'azote que d'oxygène dans le mélange initial.

Cet examen indique que le peroxyde d'azote inhibe la réaction d'oxydation à basse température. En vue de préciser son influence, nous avons entrepris une étude systématique de l'effet obtenu sur chacun des caractères morphologiques.

2°) Etude systématique de l'influence de NO_2 :

Les expériences qui suivent ont toutes été réalisées à la pression de 110 torrs.

a) Influence sur l'émission lumineuse :

Sur la figure 27-a sont reportés des enregistrements montrant l'influence de quantités croissantes de NO_2 (de 0 à 5%) pour une concentration initiale constante de 30% en butane : il y a inhibition progressive de la réaction lente et du pic d'arrêt. L'effet est plus marqué sur ce deuxième phénomène, si bien qu'à 5% de NO_2 il disparaît complètement.

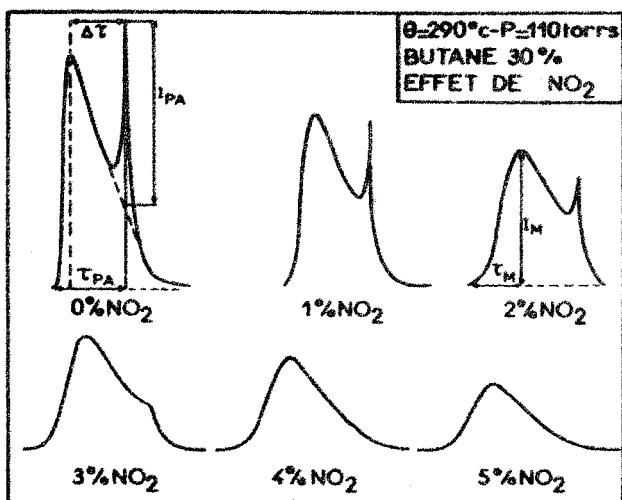


FIGURE 27-a

Influence du peroxyde d'azote sur les variations de l'émission lumineuse.

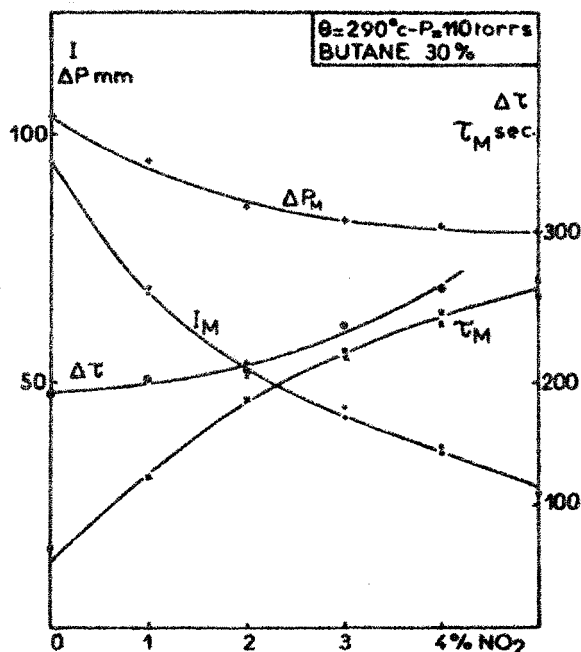


FIGURE 27-b

Influence du peroxyde d'azote sur les caractères physico-chimiques à 30% en butane.

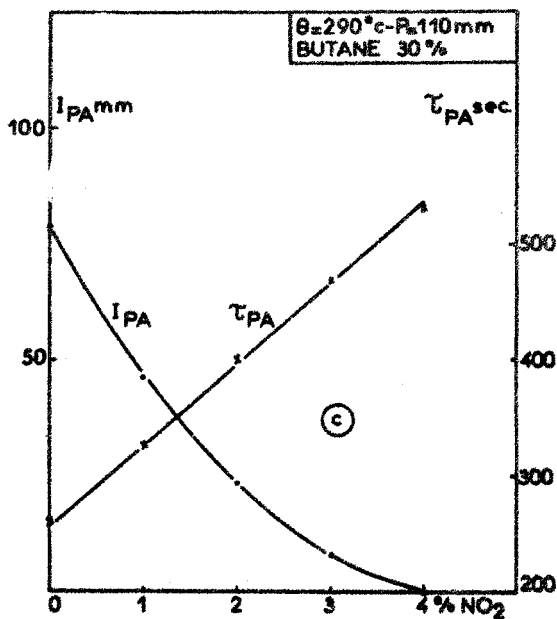


FIGURE 27-c

Influence du peroxyde d'azote sur les caractéristiques du pic d'arrêt à 30% en butane.

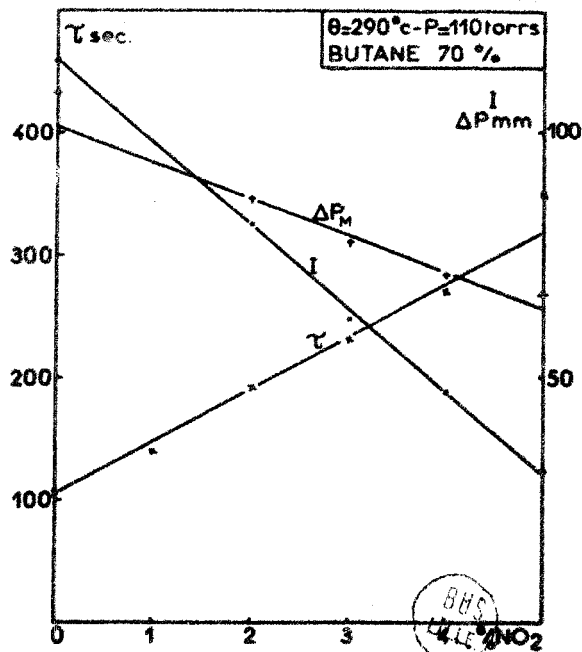


FIGURE 27-d

Influence du peroxyde d'azote sur les caractères physico-chimiques à 70% en butane.

b) Influence sur la variation de pression :

Sur la figure 28 nous avons reporté des enregistrements donnant la variation de pression ΔP en fonction du temps pour des concentrations croissantes de NO_2 (à 30% en butane). On constate également des variations de pression plus faibles, ce qui prouve aussi un effet inhibiteur.

c) Influence sur la période d'induction :

La période d'induction τ_M de la réaction lente, et celle $\tau_{P.A.}$ du pic d'arrêt augmentent en même temps que la concentration de NO_2 .

L'ensemble de ces résultats est représenté graphiquement sur les figures 27-b-c et d où nous avons tracé les variations des grandeurs suivantes en fonction du pourcentage de NO_2 : ΔP_M variation de pression totale ; I_M intensité lumineuse maximale de la réaction lente ; $\Delta \tau$ temps séparant le pic d'arrêt du maximum d'émission lumineuse de la réaction ; $I_{P.A.}$ intensité du pic d'arrêt ; $\tau_{P.A.}$ période d'induction du pic d'arrêt. On constate qu'à 70% les lois de variation sont linéaires. Ce n'est plus le cas à 30% où l'influence relative de NO_2 est plus forte vers les faibles pourcentages de NO_2 .

L'effet inhibiteur est donc très net. Réaction lente et pic d'arrêt sont influencés, ce dernier phénomène l'étant davantage. Nous avons alors cherché à élucider par des dosages le mécanisme de cette inhibition.

B - RESULTATS ANALYTIQUES EN PRESENCE DE PEROXYDE D'AZOTE.

La disparition du pic d'arrêt peut être liée à une modification de la consommation des réactifs initiaux, et en particulier de l'oxygène, puisque l'absence d'oxygène est une condition nécessaire à l'apparition du pic d'arrêt, comme nous l'avons vu. On peut aussi penser que l'effet inhibiteur est la conséquence d'une disparition des radicaux ayant un rôle critique à jouer, par l'intermédiaire de certaines réactions de rupture.

Nous avons donc entrepris des expériences en vue de définir exactement le mécanisme d'inhibition. Dans une première partie nous avons dosé les réactifs initiaux en fonction du temps.

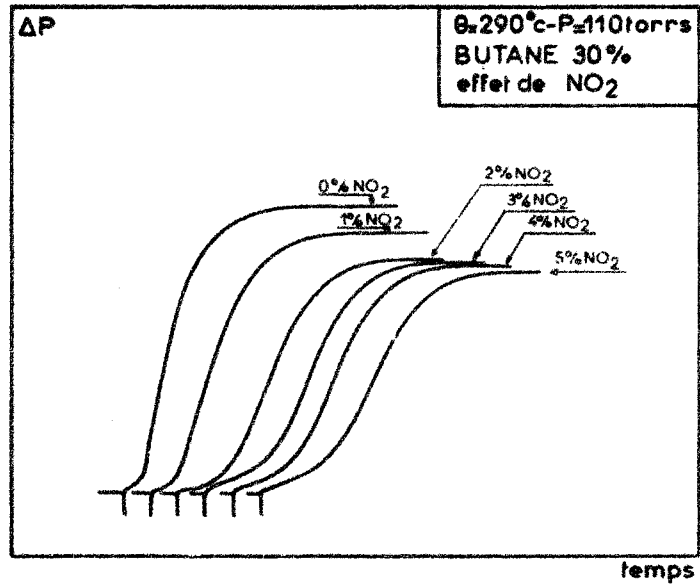


FIGURE 28

Influence du peroxyde d'azote sur les enregistrements de variation de pression en fonction du temps.

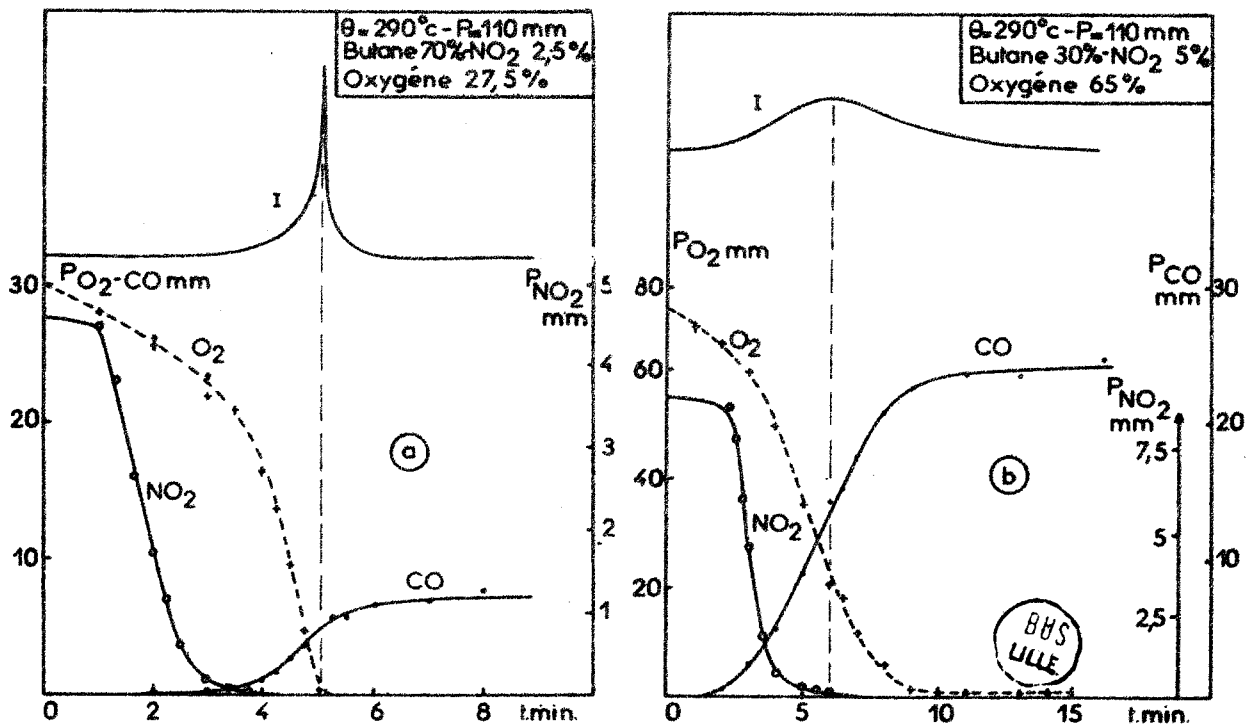


FIGURE 29

Consommation des réactifs initiaux en présence de peroxyde d'azote.

1°) Consommation des réactifs initiaux :

A 30% en butane, si nous remplaçons 5% de l'oxygène par du peroxyde d'azote, le pic d'arrêt disparaît. Les dosages entrepris dans ces conditions sont représentés sur la figure 29-a. On remarque que le peroxyde d'azote se consomme pendant la période d'induction, et qu'au maximum d'émission lumineuse sa concentration est pratiquement nulle. On remarque aussi que la concentration en oxygène en fin de réaction est très faible. Nous sommes donc dans des conditions qui, vis-à-vis de l'oxygène, sont celles permettant l'apparition du pic d'arrêt ; cependant celui-ci ne se produit pas. Ceci met donc en évidence un fait important : l'absence d'oxygène est une condition nécessaire mais non suffisante à l'apparition du pic d'arrêt.

D'après des dosages analogues faits à 70% en hydrocarbure (figure 29-b), on voit que NO_2 se consomme totalement pendant la période d'induction. Le pic d'arrêt, ainsi que la réaction lente qui lui est superposée, diminuent fortement d'intensité ; la concentration finale de l'oxygène est pratiquement nulle.

Afin de préciser la consommation au maximum d'émission lumineuse, nous avons fait une série de dosages systématiques à 30% en hydrocarbure avec une concentration de NO_2 variant de 0 à 5%. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I suivant :

% NO_2	$(\text{O}_2)_M$ mmHg	$(\text{C}_4\text{H}_{10})_M$ mmHg
0	56	21,9
1	41,4	17,0
2	34,8	16,3
3	30,2	16,0
4	28,4	15,75
5	27,5	16,0

On voit donc que la consommation des réactifs initiaux est plus forte au maximum d'émission lumineuse. Cependant, comme nous l'avons vu auparavant, la période d'induction augmente beaucoup. Ceci revient à dire que l'avancement de la réaction est plus fort au maximum d'émission lumineuse : les dernières étapes tendent donc à se rapprocher du maximum de vitesse. On en a d'ailleurs la confirmation en s'intéressant à l'accumulation d'un produit final tel que l'anhydride carbonique : plus on met de NO_2 , plus la quantité de CO_2 formée au maximum d'émission lumineuse est grande, alors que la quantité obtenue en fin de réaction est pratiquement inchangée (figure 30-a). Nous avons aussi tracé sur la figure 30-a la variation du rapport $\Delta\tau/\tau$ en fonction du pourcentage de NO_2 : sa diminution montre bien que les dernières étapes se rapprochent du maximum.

Remarquons enfin que la consommation de l'oxygène est proportionnellement plus accélérée que celle du butane, ce qui devrait concourir à favoriser le pic d'arrêt. Puisqu'on observe le contraire, c'est que des effets antagonistes plus importants se produisent.

2°) Mise en évidence de l'effet inhibiteur par dosage des produits de la réaction :

L'effet inhibiteur, comme nous l'avons dit à priori, peut être la conséquence du caractère radicalaire de NO_2 , caractère entraînant de nouvelles ruptures de chaîne. Les dosages qui suivent nous ont permis de les mettre expérimentalement en évidence.

a) Influence du peroxyde d'azote sur la formation des alcanes dégradés :

Pour le mélange à 30% de butane, 5% de NO_2 et 65% d'oxygène, les seuls hydrocarbures présents en quantités notables sont le butane et l'éthylène. Rappelons qu'en l'absence de NO_2 , et pour la même concentration en butane, on détecte du méthane, de l'éthane et du propane dans les derniers stades de la réaction. Pour le mélange à 70% de butane, on constate que plus on ajoute de NO_2 , moins il se forme d'alcanes.

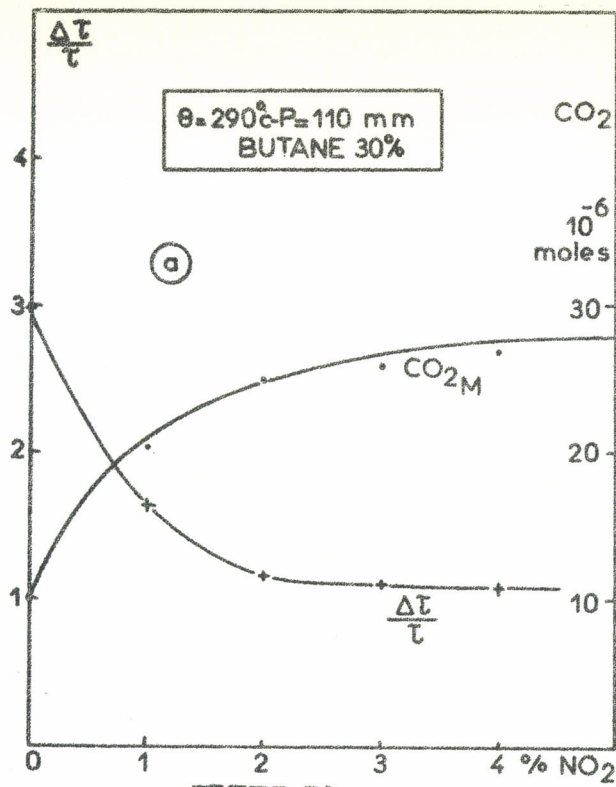


FIGURE 30-a

Influence du peroxyde d'azote sur la formation du CO₂ et sur le rapport $\frac{\Delta T}{\tau}$

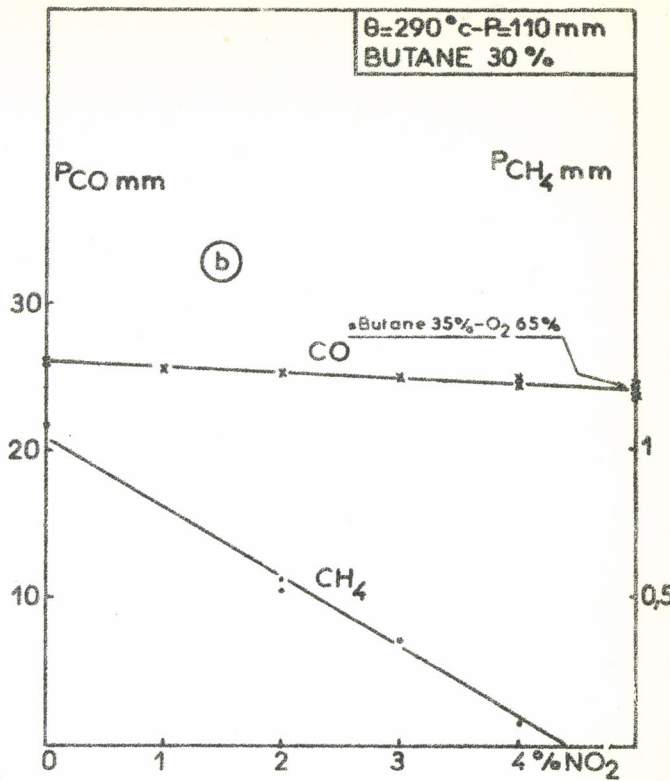


FIGURE 30-b

Influence du peroxyde d'azote sur la formation de CO et CH₄.

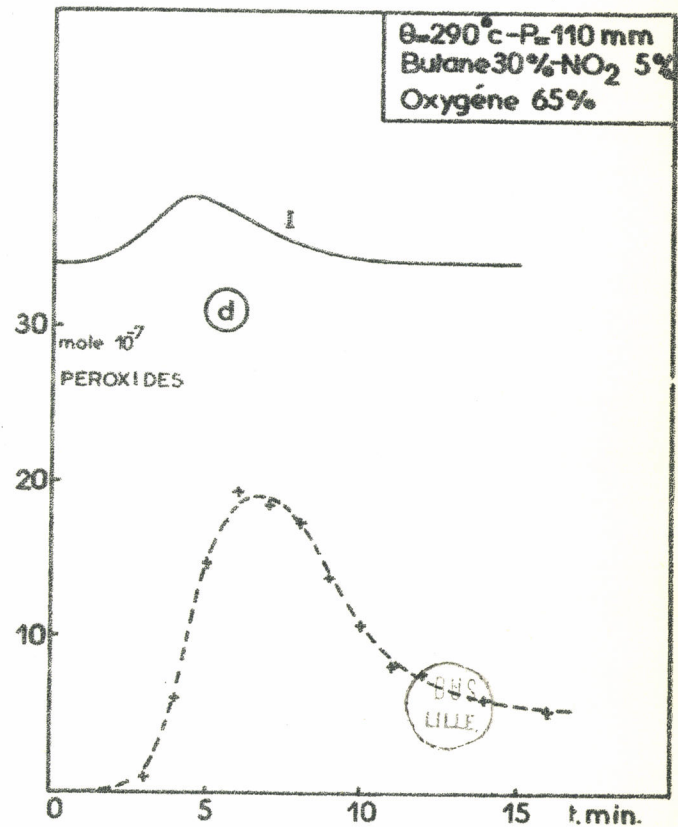
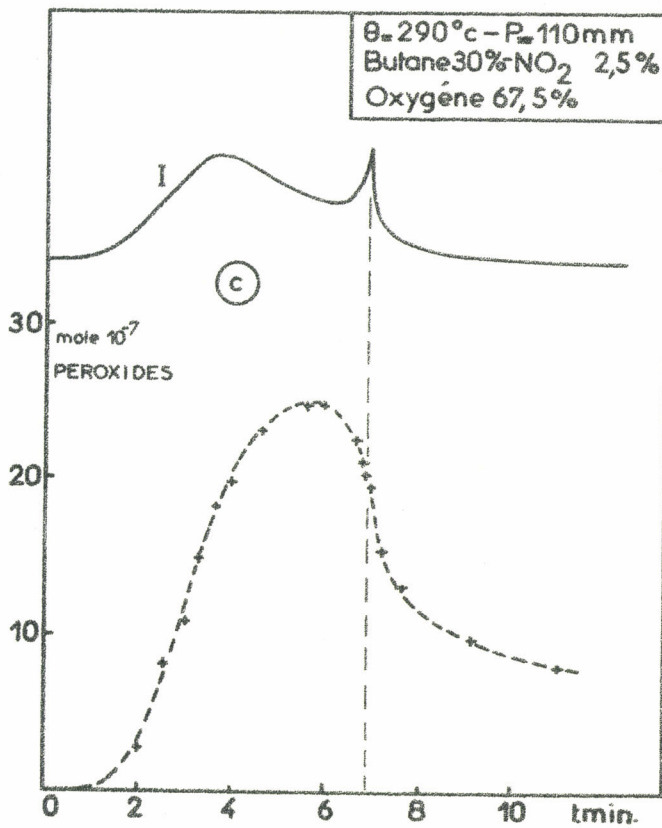


FIGURE 30-c et d

Comportement des peroxydes en fonction du temps en présence de peroxyde d'azote.

Sur la figure 30-b nous avons tracé, pour la concentration de 30% en butane, la courbe traduisant la variation de la quantité de méthane présent en fin de réaction en fonction du pourcentage initial de NO_2 : la quantité de méthane formée diminue en raison inverse de la quantité initiale de NO_2 . L'éthane a le même comportement. Si on se reporte à la figure 27-a, on constate qu'il y a en même temps inhibition progressive du pic d'arrêt. Ces résultats peuvent se schématiser ainsi :

Absence de NO_2 { Réaction lente seule : absence d'alcanes
Zone du pic d'arrêt : formation d'alcanes

Présence de NO_2 { Inhibition du pic d'arrêt
Inhibition des alcanes

b) Influence du peroxyde d'azote sur la formation des peroxydes :

Pour la concentration de 30% en butane, avec 65% d'oxygène et 5% de NO_2 , les peroxydes totaux passent par un maximum décalé par rapport au maximum d'émission lumineuse. D'après les figures 30-c et 30-d on constate que la concentration des peroxydes diminue quand la teneur initiale en NO_2 augmente (mélange 30% en butane) (courbes tracées en étalonnant avec H_2O_2). A 70% on obtient sensiblement la même chose. La chute des peroxydes observée en fin de réaction, chute concomitante à l'apparition du pic d'arrêt, est en même temps plus faible. Sur la figure 30-e nous avons tracé la variation de la densité optique d'une solution réactionnelle, obtenue après traitement par le réactif de SCHONN, en fonction du pourcentage de NO_2 . Cette densité optique, correspondant au maximum d'émission lumineuse, représente, à une constante près, la quantité de peroxydes totaux formés. On constate une forte diminution, linéaire en fonction de la concentration du peroxyde d'azote.

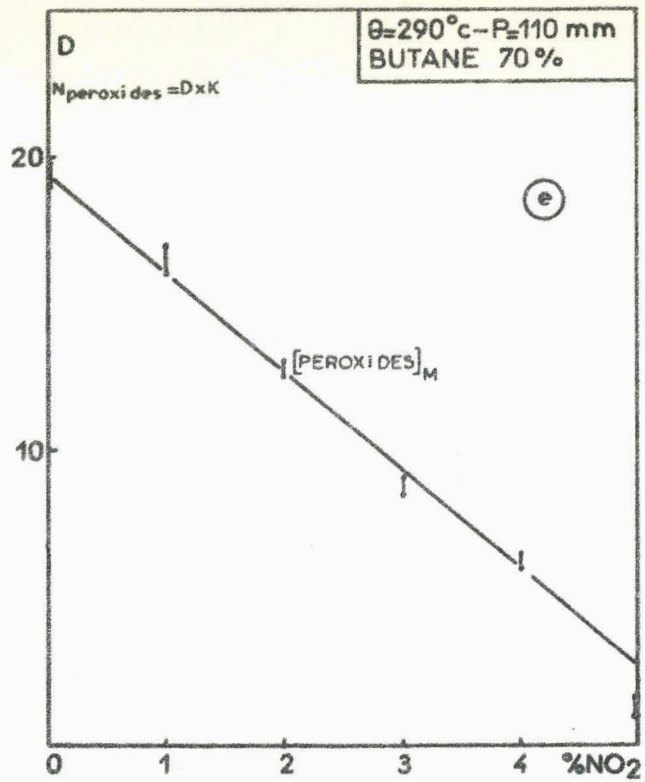


FIGURE 30-e

Influence du peroxyde d'azote sur la formation des peroxydes.

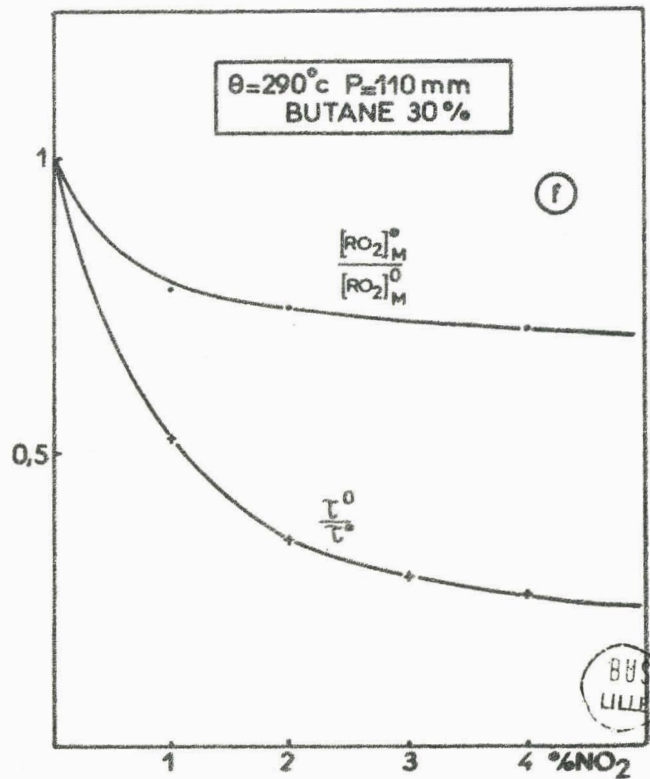


FIGURE 30-f

Influence du peroxyde d'azote sur la période d'induction et sur la concentration maximale des radicaux RO_2 .

c) Dosage des dérivés nitrés :

La présence de NO_2 dans le milieu réactionnel conduit à la formation de nitroalcanes. Dans le domaine de réaction lente ces corps se comportent comme des produits finals.

Pour la zone où l'inhibition du pic d'arrêt conduit à une réaction lente seule (30% C_4H_{10} - 65% O_2 - 5% NO_2 , fig. 31-a) ces produits s'accumulent dès le début. A partir du maximum d'émission lumineuse leur concentration reste constante. Dans le domaine de superposition du pic d'arrêt et de la réaction lente (70% C_4H_{10} - 25% O_2 - 5% NO_2 , fig. 31-b) on a la même allure des courbes : la concentration est invariable à partir du maximum d'émission lumineuse. Rappelons qu'à partir de ce moment la concentration de NO_2 est pratiquement nulle (fig. 29). L'allure des courbes montre bien que les dérivés nitrés sont des produits finals dans nos conditions expérimentales. Ceci est en accord avec toutes les études sur la pyrolyse des nitroalcanes, que nous examinerons en détail dans le chapitre relatif à l'influence de NO_2 sur les lobes d'inflammation froide. L'accord est aussi réalisé avec les travaux de SHTERN sur la nitration du propane (142).

Un autre point important est à signaler : la quantité de nitroalcanes est proportionnelle à la quantité initiale de NO_2 de 0 à 5%. C'est ce qui est représenté sur la figure 32, où nous avons tracé les droites traduisant cette loi.

d) Influence sur les autres produits :

NO_2 réduit la quantité d'éthylène en fin de réaction. Si on note par N_5 la quantité obtenue avec 5% de NO_2 , et $N_{2,5}$ celle obtenue avec 2,5%, on a à 70% : $N_5/N_{2,5} = 0,75$.

L'effet est pratiquement nul pour les oxydes de carbone et le formaldéhyde en fin de réaction. L'acétaldéhyde est très légèrement réduit au maximum de vitesse.

L'effet inhibiteur sur la formation des cétones est par contre très net. Pour l'acétone on a à 30% : $N_5/N_{2,5} = 0,65$ et 0,60 à 70%.

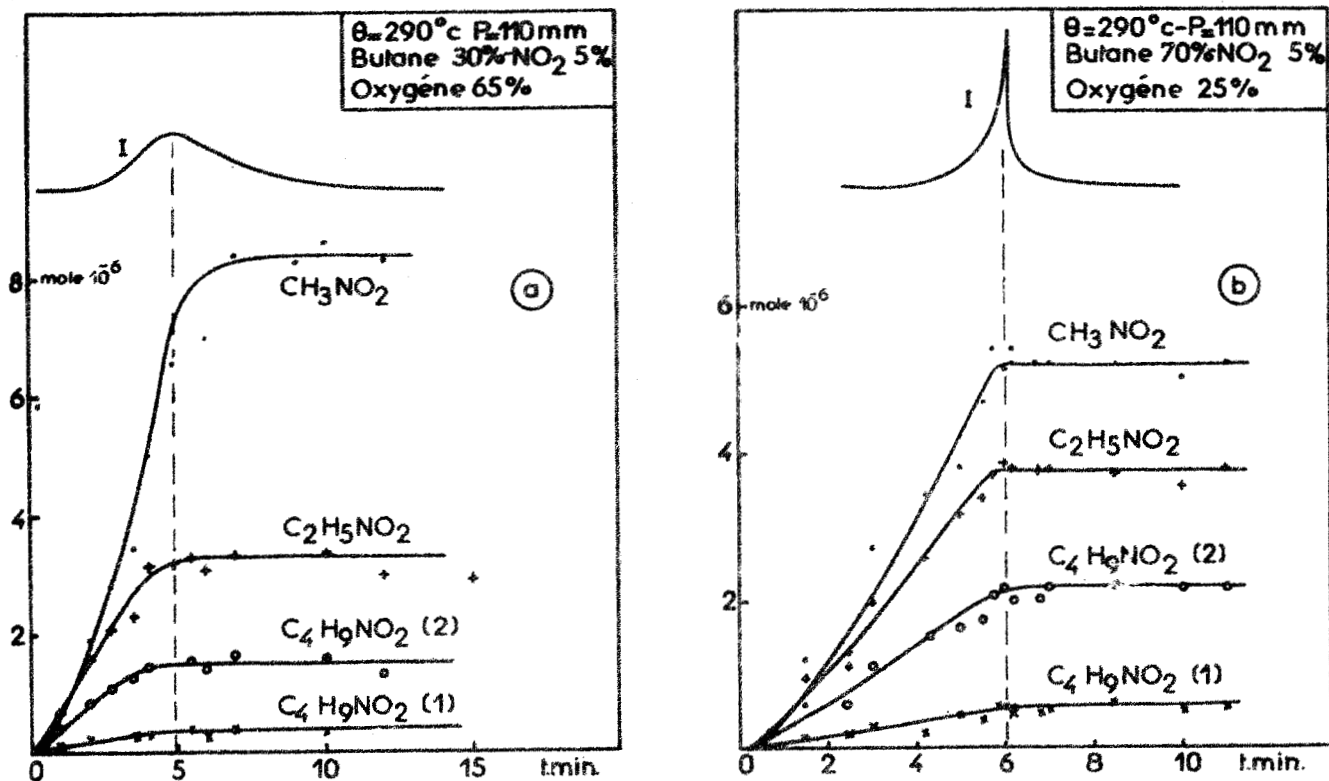


FIGURE 31

Evolution des nitroalcanes formés en fonction du temps.

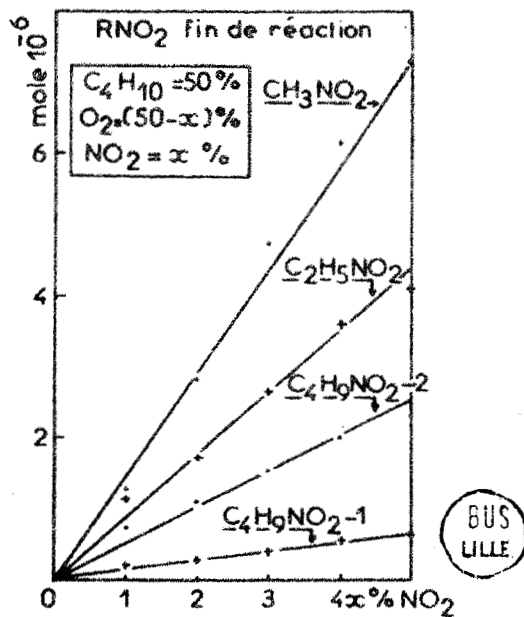


FIGURE 32

Linéarité entre le pourcentage de NO_2 présent et la quantité de nitroalcanes formés.

La butanone a le même comportement : $N_5/N_{2,5} = 0,62$ à 30% et $0,65$ à 70%.

Quant au méthanol, son comportement dépend de la concentration en butane ; à 30% l'effet est faiblement inhibiteur : $N_5/N_{2,5} = 0,92$. Il est beaucoup plus marqué à 70% : $N_5/N_{2,5} = 0,64$.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS .

Nous venons de voir que le peroxyde d'azote possède un caractère inhibiteur marqué sur la réaction lente et le pic d'arrêt de basse température. Comme l'ont prouvé les résultats, la disparition progressive du pic d'arrêt n'est pas la conséquence d'une plus faible consommation de l'oxygène. Ainsi que nous allons le voir, cet effet tient principalement en l'apparition de nouvelles réactions de rupture conduisant à la formation de nitroalcanes inactifs. Examinons successivement les diverses perturbations apportées par le peroxyde d'azote.

1°) Réaction d'initiation :

De nombreux auteurs ont souvent invoqué un effet promoteur de NO_2 vis-à-vis de l'initiation. Deux explications principales ont été envisagées :

- addition de NO_2 sur l'hydrocarbure, suivie par une décomposition donnant plusieurs centres actifs, hypothèse proposée par POLLARD et WYATT (143) en 1949, puis soutenue par WALSH (144), puis TAYLOR, RUDY, FRANKLIN, MYERSON et FAUNCE (145).

- abstraction d'hydrogène du type :



proposée par TITOV (146) en 1937, puis défendue depuis par un grand nombre d'auteurs : SHTERN (142,147), TOPCHIEV (148), LEYSHON (149), HARNSBERGER (150), GAGARINA et EMANUEL (151), YOFFE (152), FROST et PEARSON (195). Dans ce cas la promotion serait due au fait que la réaction proposée a une énergie d'activation voisine de 25 Kcal/mole et une endothermicité de 15,2 Kcal/mole, alors que pour l'oxydation on a respectivement 45 Kcal/mole et 55 Kcal/mole (147, cas du propane).

La deuxième hypothèse semble la plus sérieuse. L'effet promoteur est assez vraisemblable. Néanmoins, s'il existe, il est globalement sans importance, et est neutralisé par un effet inhibiteur beaucoup plus marqué.

2°) Réaction de NO₂ avec les divers radicaux :

a) Action sur les radicaux alcoyle : cas du pic d'arrêt.

On peut avoir deux types de réactions :

- association pour donner des nitroalcanes (N-alcoylation) :

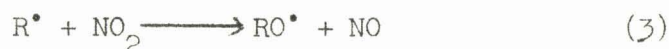


L'énergie d'activation est voisine de zéro, puisqu'il s'agit en fait d'une réaction biradicalaire. Selon GRAY le ΔH est de -58 Kcal/mole environ (153) ; la constante de vitesse est voisine de $3 \cdot 10^{12} \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, si on admet les valeurs proches de SHTERN (142) et de PHILLIPS et SHAW (154). La réaction semble donc un peu plus rapide que la réaction $R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet}$.

- association pour donner des nitrites d'alcoyle (O-alcoylation)



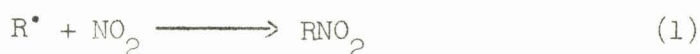
L'énergie d'activation est pratiquement la même que pour la réaction précédente, ainsi que le ΔH . Cependant selon une étude théorique de GRAY (153), la réaction qui se produit en fait est :



car l'énergie libérée est supérieure à l'énergie de dissociation de la liaison la plus faible du nitrite, à savoir la liaison RO-NO, dont l'énergie de dissociation serait de 38 Kcal/mole.

Si on accepte les conclusions de GRAY, c'est donc la réaction (3) qui se produit effectivement, caractérisée par une exothermicité de -20 Kcal/mole, et une constante de vitesse voisine de 3.10^{12} ($\text{mole}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{cm}^3$). Le nitrite semble donc jouer ici plutôt le rôle d'un complexe activé. Les résultats expérimentaux de divers auteurs semblent d'ailleurs confirmer ce comportement : ASHMORE et PRESTON (15) ne trouvent à 544°C dans le cas du méthane que de très faibles quantités de CH_3ONO ; SHTERN (152) pour la nitration du propane à 500°C en trouve 20 à 30 fois moins que de nitroalcanes ; ALLEN et BAGLEY (155) obtiennent les mêmes résultats par une étude de photolyse.

Le problème revient donc à choisir entre les réactions :



Si on accepte les valeurs de GRAY, la réaction (1) beaucoup plus exothermique, sera favorisée à basse température, ce qui est notre cas, et on peut penser que cette réaction doit être de beaucoup prépondérante. Nos résultats expérimentaux confirment cette hypothèse : en effet plus de 70% de l'azote initial se retrouve sous forme de dérivés nitrés.

Ces considérations peuvent expliquer la disparition progressive du pic d'arrêt quand on ajoute du NO_2 . On sait que ce phénomène est la conséquence d'un changement de réactivité des radicaux alcoyle (première partie, chapitre III). Nos résultats montrent que, lors de l'inhibition du pic d'arrêt, les quantités d'alcanes formées à cet instant diminuent en raison inverse du pourcentage initial de peroxyde d'azote. L'importance du pic d'arrêt suit la même loi. En même temps il se forme des dérivés nitrés, en quantité proportionnelle à la quantité initiale de NO_2 . Parallèlement la quantité de peroxydes diminue, et la chute correspondant à l'apparition du pic d'arrêt est plus faible. Ceci montre qu'il y a tout au long de la réaction, et jusqu'au maximum de vitesse, disparition des radicaux alcoyle par la réaction :



qui est donc la cause principale de l'inhibition.

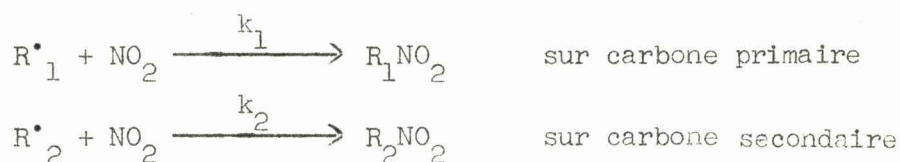
On constate par ailleurs (fig. 31) qu'il se forme dès le début de la réaction des quantités de nitroalcanes en C_1 et C_2 très supérieures à celles trouvées pour les nitrobutanes. Ceci indique que la formation de radicaux alcoyle à nombre de carbones inférieur à celui de l'hydrocarbure initial se fait très rapidement ; le processus mis en cause est du type :



La mesure des quantités de nitro-1 et nitro-2 butane semble un moyen d'évaluer les concentrations relatives des radicaux butyle primaire et secondaire présents dans le milieu. La valeur moyenne déterminée à 30% est :

$$\frac{R_2NO_2}{R_1NO_2} = 3,9$$

Ce rapport est d'ailleurs indépendant de la concentration en butane et en NO_2 (jusqu'à 5% de NO_2). Les nitro-1 et nitro-2 butane se forment par les réactions suivantes :



On a :

$$\frac{d(R_1NO_2)}{dt} = k_1 (R_1^{\bullet}) (NO_2)$$

$$\frac{d(R_2NO_2)}{dt} = k_2 (R_2^{\bullet}) (NO_2)$$

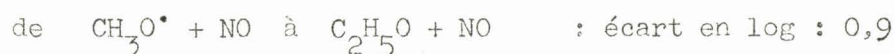
Les courbes d'accumulation des nitrobutanes étant sensiblement linéaires on peut écrire :

$$\frac{d(R_2NO_2)}{d(R_1NO_2)} = \frac{\Delta (R_2NO_2)}{\Delta (R_1NO_2)} = \frac{(R_2NO_2)}{(R_1NO_2)} = \frac{k_1 (R_1^{\bullet})}{k_2 (R_2^{\bullet})} = 3,9 \quad (1)$$

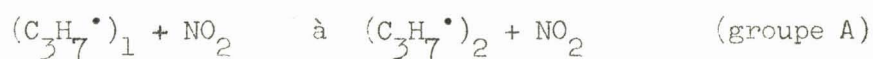
La littérature ne renferme pas, à notre connaissance, de valeur pour k_1 et k_2 . Cependant, il semble qu'on puisse les estimer comme suit : pour $\text{CH}_3^\bullet + \text{NO}_2$, PHILLIPS et SHAW (154) donnent la valeur $\log k = 9,5$ ($\text{l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$); pour $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{NO}_2$ GRAY, SHAW et THYNNE (156) indiquent que $\log k = 10,6$. Donc k augmente du primaire au secondaire. Mais on peut difficilement prendre le rapport de ces deux valeurs pour des attaques à l'intérieur d'un même radical car des effets stériques interviennent. Cependant, ces mêmes auteurs donnent pour :



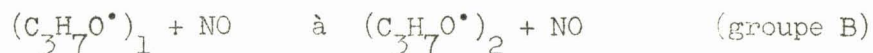
Les constantes augmentent donc du carbone primaire au carbone secondaire pour les deux types de réaction $\text{R}^\bullet + \text{NO}_2$ et $\text{RO}^\bullet + \text{NO}$; de plus l'écart est voisin dans chacun des deux cas quand on a un carbone de plus :



On a donc probablement à peu près la même variation de k en passant de :



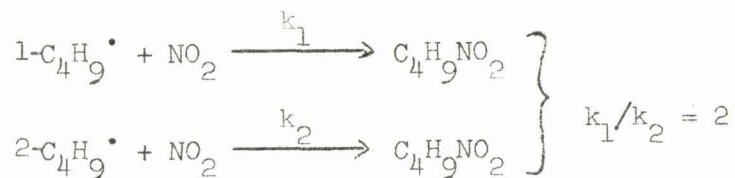
qu'en passant de :



Or, ces auteurs indiquent pour ces deux dernières réactions (groupe B) :

$$k_1 = 10^{7,8} \text{ et } k_2 = 10^{7,5}, \text{ d'où } \frac{k_1}{k_2} = 2$$

valeur qu'on peut en première approximation assimiler à celle du groupe A. Si on admet de plus que les valeurs obtenues pour $\text{C}_{37}\text{H}_{71}^\bullet$ sont voisines de celles existant pour $\text{C}_{49}\text{H}_{99}^\bullet$ on aura :



En reportant cette valeur dans l'équation (1), on obtient :

$$(R_2^\bullet)/(R_1^\bullet) = 7,8$$

ce qui confirme que l'attaque se fait plus facilement sur les carbones secondaires.

b) Action sur les radicaux alcoxy. :

L'examen de la littérature indique qu'on peut avoir une réaction de combinaison donnant un nitrate :



ou une réaction donnant des aldéhydes :



Selon BAKER et SHAW (157) ces deux réactions seraient d'importance comparable vers 130°C : $k_4/k_5 = 0,46$. La réaction (4) n'est pas à considérer comme une rupture, les nitrates étant très instables (158).

La réaction (5) favorisant les aldéhydes ne semble pas très importante, ceux-ci n'étant pas influencés par l'addition de NO_2 .

On peut, outre cette N-alcoxylation, avoir une O-alcoxylation secondaire :



réaction libérant assez d'énergie pour rompre la liaison ROO-NO , donc suivie par :



ce qui donne globalement :



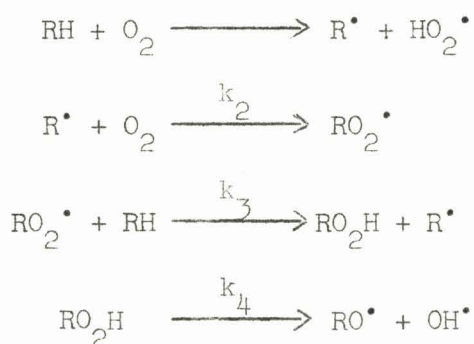
réaction qui semble n'avoir aucun caractère inhibiteur ; le NO formé redonnera en grande partie du NO_2 par réaction avec l'oxygène.

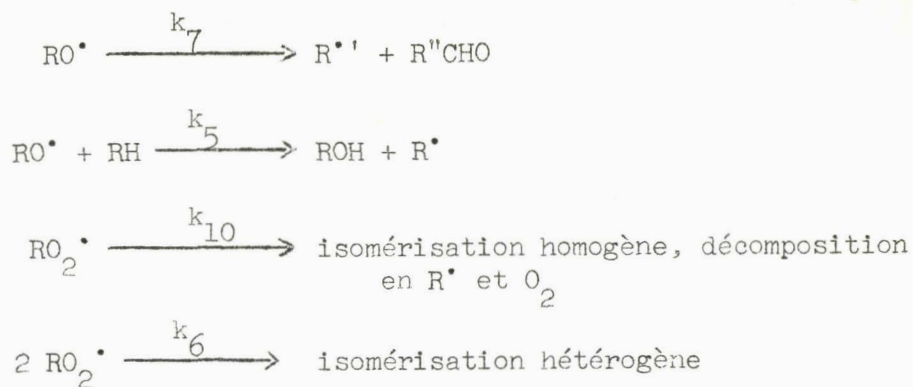
c) Action sur les radicaux peroxyde :

En dehors de l'hypothèse du pernitrate de TITOV (159), la littérature en renferme à notre connaissance aucune étude relative à cette réaction. On ne peut l'éliminer à priori. Cependant le corps qu'on pourrait obtenir est certainement très instable, étant plus oxygéné qu'un nitrate. Ce ne peut donc être qu'un produit intermédiaire, se décomposant ensuite.

Il semble possible d'estimer théoriquement l'influence de NO_2 sur la concentration des radicaux RO_2^\bullet . Le schéma réactionnel d'ensemble peut consister en un schéma simplifié d'hydroperoxydation, auquel on ajoute la nouvelle réaction de rupture $\text{R}^\bullet + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{RNO}_2$.

Cependant nous avons montré expérimentalement que cette réaction n'a lieu que pendant la période d'induction : en effet à partir du maximum de vitesse la concentration de NO_2 est pratiquement nulle. Donc, si nous considérons ce qui se passe au maximum de vitesse, cette réaction n'intervient plus. En particulier si on applique la méthode de l'état stationnaire, on n'en tiendra pas compte. Le schéma réactionnel à cet instant sera donc le suivant :





Les vitesses de formation des radicaux sont au maximum de vitesse :

$$\frac{d(\text{R}^\bullet)}{dt} = -k_2(\text{R}^\bullet)(\text{O}_2) + k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) + k_5(\text{RO}^\bullet)(\text{RH}) + k_7(\text{RO}^\bullet) + k_{10}(\text{RO}_2^\bullet) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d(\text{RO}_2^\bullet)}{dt} = k_2(\text{R}^\bullet)(\text{O}_2) - k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) - k_{10}(\text{RO}_2^\bullet) - k_6(\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d(\text{RO}^\bullet)}{dt} = k_4(\text{RO}_2\text{H}) - k_5(\text{RO}^\bullet)(\text{RH}) - k_7(\text{RO}^\bullet) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d(\text{RO}_2\text{H})}{dt} = k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) - k_4(\text{RO}_2\text{H}) = 0 \quad (4)$$

Faisons la somme (1) + (2). Il vient :

$$\begin{aligned} &-k_2(\text{R}^\bullet)(\text{O}_2) + k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) + k_5(\text{RO}^\bullet)(\text{RH}) + k_7(\text{RO}^\bullet) + k_{10}(\text{RO}_2^\bullet) \\ &+ k_2(\text{R}^\bullet)(\text{O}_2) - k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) - k_{10}(\text{RO}_2^\bullet) - k_6(\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0 \end{aligned}$$

soit :

$$k_5(\text{RO}^\bullet)(\text{RH}) + k_7(\text{RO}^\bullet) - k_6(\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0$$

De m\u00eame, faisons la somme (3) + (4). Il vient :

$$-k_5(\text{RO}^\bullet)(\text{RH}) - k_7(\text{RO}^\bullet) + k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) = 0$$

Ajoutons (1 + 2) \u00e0 (3 + 4), on obtient :

$$k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) - k_6(\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0$$

ou $k_3(\text{RO}_2^\bullet)(\text{RH}) = k_6(\text{RO}_2^\bullet)^2$, d'où on tire :

$$\boxed{(\text{RO}_2^\bullet)_M = \frac{k_3}{k_6} (\text{RH})_M}$$

D'après cette relation la concentration des radicaux RO_2^\bullet au maximum de vitesse est proportionnelle à la concentration instantanée de l'hydrocarbure . Puisque nous avons mesuré cette concentration en fonction du pourcentage de NO_2 , il est facile de voir comment varie la concentration de RO_2^\bullet . Si nous faisons le rapport des concentrations de $(\text{RO}_2^\bullet)_M$ pour deux valeurs différentes de $(\text{RH})_M$, les constantes de vitesse s'éliminent et on obtient :

$$\frac{(\text{RO}_2^\bullet)_M^A}{(\text{RO}_2^\bullet)_M^B} = \frac{(\text{RH})_M^A}{(\text{RH})_M^B}$$

On peut calculer la variation du rapport entre la concentration des radicaux RO_2^\bullet en présence de peroxyde d'azote, notée $(\text{RO}_2^\bullet)^*$, et la concentration de ces mêmes radicaux en absence de peroxyde d'azote, notée $(\text{RO}_2^\bullet)^0$. On peut aussi calculer le rapport entre la période d'induction τ^0 (sans NO_2), et la période d'induction τ^* (avec NO_2). Nous avons tracé sur la figure 30-f la variation de ces rapports en fonction du pourcentage de NO_2 , à 30% en butane. On remarque que l'effet relatif le plus marqué a lieu pour les plus faibles concentrations de NO_2 . Il est par ailleurs intéressant de constater que ces deux courbes ont la même allure ; ceci corrobore les résultats obtenus. En effet, RO_2^\bullet étant le radical propagateur de la chaîne de ramification, la période d'induction doit augmenter lorsque la concentration en RO_2^\bullet diminue, ce qui est en accord avec la similitude des deux courbes. On remarquera d'ailleurs que l'allure de ces deux courbes est voisine de celle traduisant l'évolution de l'émission lumineuse maximale en fonction de la quantité de peroxyde d'azote (figure 30-b).

d) Action sur d'autres radicaux :

En ce qui concerne l'action sur OH^\bullet , qui est un radical important, on peut penser à la réaction :



qui a été proposée par ASHMORE, TYLER et LEVITT dans le cas de la combustion de l'hydrogène en présence de NO_2 (160). Il est probable que cette réaction a un rôle inhibiteur, NO_3H étant assez stable à la température de travail (ceci est confirmé par le fait que dans la nitration des hydrocarbures par NO_3H il est nécessaire de travailler à une température assez élevée, 400°C par exemple, pour que la réaction de décomposition de NO_3H : $\text{NO}_3\text{H} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^\bullet$, qui initie la réaction, puisse se faire). Le dosage de NO_3H serait donc à faire pour préciser ce point.

La réaction $\text{HO}_2^\bullet + \text{NO}_2$ semble avoir peu retenu l'attention des auteurs. Elle ne conduit évidemment pas à un produit stable.

3°) Rôle de NO :

Comme nous l'avons vu, sa concentration dans le milieu est certainement faible. Néanmoins ce corps étant connu comme ayant des propriétés inhibitrices, en particulier lors des phénomènes de pyrolyse, on peut penser à des réactions du type $\text{R}^\bullet + \text{NO} \longrightarrow \text{RNO}$, donnant des composés nitrosés. Nous n'avons pas mis en évidence ces produits, qui sont plus ou moins instables et peuvent donner de l'azote (161). Il faut remarquer que ASHMORE et PRESTON (125) n'accordent pas d'importance à ces produits dans la zone de réaction lente dans le cas du méthane.

4°) Importance des mécanismes de nitration :

A la concentration de NO_2 utilisée, le mécanisme de nitration proprement dit semble n'avoir qu'une importance négligeable. En effet:

- c'est un mécanisme qui passe par l'intermédiaire des nitrites. Or les considérations théoriques de GRAY, ajoutées à nos résultats et à ceux d'autres auteurs, montrent que ces corps ne sont présents qu'en très faible quantité.

- nos résultats morphologiques vont en ce sens. En effet d'après les résultats de FLAMENT (140) il y a sur les explosions normales un effet promoteur jusqu'à 4% environ. Il y a ensuite un changement de mécanisme, et il est probable que la nitration prend alors une certaine importance.

- rappelons que la quantité de RNO_2 formée est proportionnelle à la quantité initiale de NO_2 , ce qui pourrait indiquer une continuité de mécanisme de 0 à 5% environ.

- comme en témoignent les diagrammes d'oxydation pure et de nitration étudiés de façon comparative par FLAMENT (140), la réactivité du mélange NO_2 + butane est nettement plus faible que celle du mélange O_2 + butane à basse température. Le mécanisme de nitration est en particulier peu intense à 290°C et 110 torrs, conditions de nos expériences.

D - CONCLUSION .

Nous avons vu que dans la zone de réaction lente de basse température le peroxyde d'azote possède un effet inhibiteur marqué. Cet effet est particulièrement sensible sur le pic d'arrêt.

On a pu montrer expérimentalement que l'adjonction de peroxyde d'azote modifiait la consommation des réactifs initiaux, et qu'il avait également pour effet de rapprocher les dernières étapes de la réaction du maximum de vitesse.

L'étude de l'influence sur la formation des produits a permis de confirmer les conclusions que nous avons auparavant obtenues au sujet du mécanisme du pic d'arrêt. On a constaté par exemple qu'il y avait une importante diminution dans la production d'alcanes et de peroxydes, et que ce phénomène allait de pair avec l'inhibition du pic d'arrêt.

Parallèlement il se forme des nitroalcanes stables à cette température. L'ensemble des faits expérimentaux peut s'interpréter par l'apparition de la nouvelle réaction de rupture de chaîne :



qui est la cause principale de l'inhibition, plus de 70% de l'azote initial se retrouvant sous forme de nitroalcanes. Jusqu'au maximum d'émission lumineuse, de nombreux radicaux alcoyle sont captés par NO_2 , et passé cet instant, cette rupture n'a plus lieu. Dans le cas du pic d'arrêt, si on admet que son apparition est liée à une concentration critique de produits (peroxydes moléculaires, radicaux R^{\bullet} et RO_2^{\bullet}) nous pensons qu'à partir du maximum de vitesse la consommation des réactifs initiaux étant trop avancée la réaction ne peut plus fournir ces produits critiques en quantité suffisante.

Nous avons également montré que l'apparition des petits radicaux alcoyle dans le milieu était un phénomène extrêmement rapide. De plus la mesure des quantités de nitro-1 et nitro-2 butane nous a permis d'évaluer le rapport des concentrations des radicaux butyle primaire et secondaire :

$$\frac{R_2^{\bullet}}{R_1^{\bullet}} = 7,8$$

Quant au radical RO_2^{\bullet} , nous avons pu estimer par le calcul sa variation de concentration en présence de NO_2 . Celle-ci suit sensiblement les variations correspondantes de la période d'induction et de l'émission lumineuse. L'éventuelle réaction de RO_2^{\bullet} avec NO_2 (comme pour RO^{\bullet}) ne semble pas entraîner de rupture de chaîne.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LES LOBES DES LIMITES D'EXPLOSION EN DEUX STADES

ooOoo

Nous avons étudié en particulier le mélange contenant 50% de butane, 45% d'oxygène et 5% de peroxyde d'azote. L'effet promoteur maximal sur les lobes se situe en fait à 4% de NO_2 .

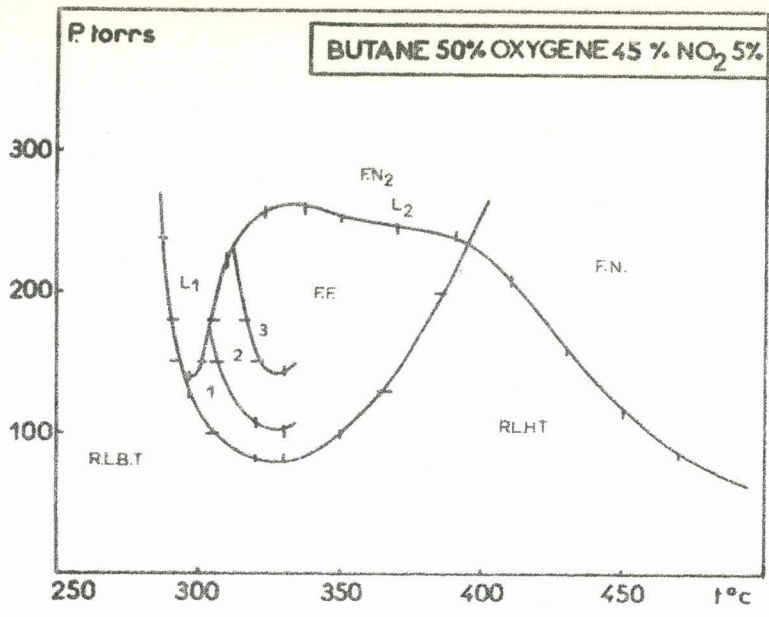
A - RESULTATS MORPHOLOGIQUES .

Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 33. Nous y avons adjoint celui qui correspond au mélange 50% de butane - 50% d'oxygène en vue d'une comparaison. Les modifications essentielles sont les suivantes :

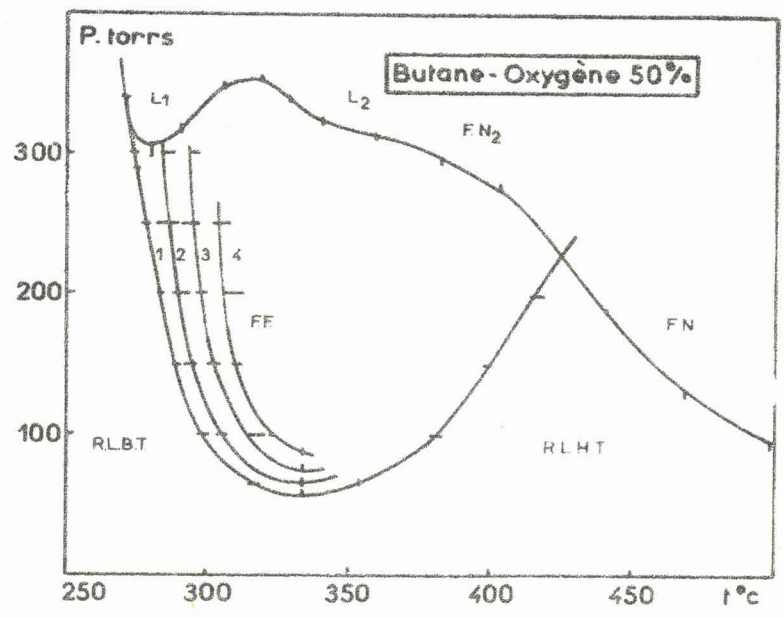
- la limite de flammes normales est abaissée d'environ 50 torrs, et reste sensiblement parallèle à la limite sans NO_2 .
- les lobes de flammes normales de deuxième stade sont fortement modifiés : creusement très important du lobe L_1 (165 torrs), et abaissement du lobe L_2 (60 torrs). Nos résultats sont compatibles avec ceux de KANE et TOWNEND (129,130), ainsi qu'avec ceux des auteurs ayant étudié l'influence sur la combustion des produits oxygénés (133,134,135,136).
- la limite de flammes froides est remontée en pression : 20 torrs à 300°C, 70 torrs dans la zone du coefficient négatif de température. Etant donné l'abaissement des limites de flammes normales de deuxième stade et le relèvement de la limite de flammes froides, le domaine de flammes froides devient assez restreint. Il n'y a plus que trois flammes froides au lieu de quatre. Les flammes froides proprement dites sont inhibées, résultat qui rejoint ceux de divers travaux dont nous avons parlé précédemment (129,130,133 à 136).



FIGURE 33



Butane 50% :
Diagramme
isochore
avec 5% de
NO₂.



Butane 50% :
Diagramme
isochore
sans NO₂.

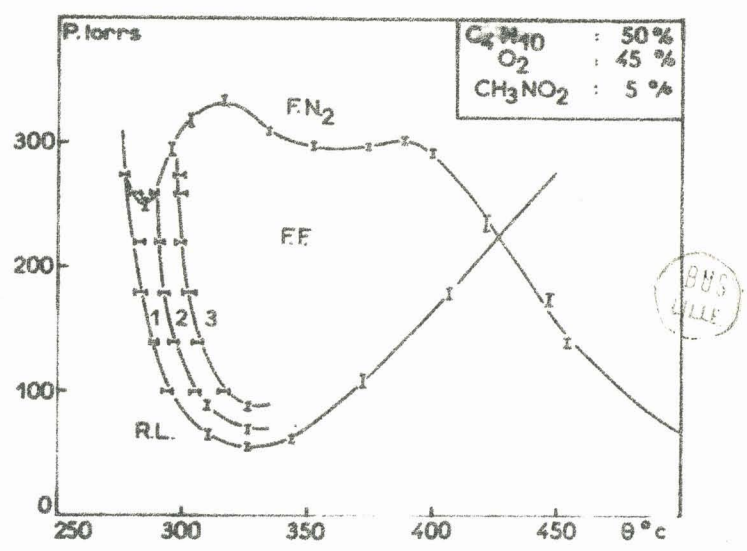


FIGURE 34

Butane 50% : Diagramme isochore avec 5% de nitrométhane.

Nous avons vu que d'après YENIKOLOPYAN et KONOREVA dans le cas du méthane (122), le rôle essentiel de NO_2 est de former CH_3NO_2 . Pour vérifier cette hypothèse, il nous a semblé intéressant d'étudier le mélange réactionnel butane-oxygène-nitrométhane. Le nitrométhane a été choisi en fonction de deux critères : c'est celui des nitroalcanes dont la concentration est la plus grande selon nos analyses, et c'est celui qui a la tension de vapeur la plus forte, ce qui facilite la préparation des mélanges. La quantité introduite est de 5% (en remplacement de 5% d'oxygène), valeur voisine de la quantité totale maximale de nitroalcanes détectée à basse température. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 34 ; on constate, en comparant avec le diagramme sans additif, que les résultats diffèrent de ceux observés avec 5% de NO_2 . Nous avons groupé sur la même figure (fig. 35), les trois limites d'inflammation normale. Avec CH_3NO_2 on voit que :

- au delà de 400°C , la limite de flammes normales n'est que peu modifiée
- au niveau du lobe L_2 , on a un abaissement de 18 torrs environ ; le lobe L_1 est plus creusé : abaissement de 50 torrs environ.
- il ne subsiste plus que 3 flammes froides au lieu de 4 ; la position de la limite de première flamme froide n'est pas modifiée, sauf dans la zone du coefficient négatif, où un faible relèvement entraîne un domaine un peu plus étroit.

L'effet promoteur de CH_3NO_2 sur les lobes est d'autant plus faible que la température est plus élevée ; il en est d'ailleurs de même pour NO_2 . On remarque que l'effet de CH_3NO_2 est assez voisin de celui observé par LUCQUIN (152) pour l'acétaldéhyde dans le cas d'un mélange pentane - oxygène ; néanmoins CH_3NO_2 relève un peu la limite d'inflammation entre 380 et 440°C , avec au delà un nouvel effet promoteur. Il semble donc hasardeux, en comparant les diagrammes avec NO_2 et avec CH_3NO_2 , de dire que l'effet de NO_2 se résume seulement à celui du nitroalcane. Il est judicieux d'étudier le comportement des nitroalcanes dans les flammes, en vue d'expliquer l'influence promotrice. Nous allons maintenant nous y intéresser.

B - ETUDE ANALYTIQUE .

Nous avons choisi d'étudier 2 mélanges différents : celui à 5% de NO_2 , et celui à 5% de CH_3NO_2 . Les dosages ont été effectués dans les flammes normales.

1°) Flammes normales de deuxième stade :

a) En présence de NO_2 :

A proximité de la limite de flamme froide et au niveau du lobe L_1 , (à 298°C et 200 torrs), pour le mélange contenant 50% de butane, 45% d'oxygène et 5% de NO_2 (fig. 33), nous avons suivi en fonction du temps le comportement des deux nitroalcanes essentiels : CH_3NO_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 36. On constate dès le début une accumulation rapide des deux corps. Dès que la flamme apparaît il y a une chute brutale et simultanée, et les concentrations sont minimales au maximum d'intensité de la flamme. On a ensuite une nette remontée, puis les concentrations des deux corps se stabilisent. On remarque que la quantité de CH_3NO_2 est supérieure à celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Nous pouvons rapprocher nos résultats de ceux d'ASHMORE et PRESTON (125), qui, comme nous l'avons vu, ont observé une chute de CH_3NO_2 dans les flammes normales du méthane, mais à température beaucoup plus élevée qu'ici (vers 550°C).

b) En présence de CH_3NO_2 :

Les mêmes dosages ont été faits pour le mélange contenant initialement 5% de CH_3NO_2 , près de la limite et à hauteur du lobe L_1 : 270 torrs et 285°C (voir figure 34). On obtient un résultat analogue (fig. 37-a) ; en effet avant l'apparition de la flamme la concentration de CH_3NO_2 ne diminue que très faiblement, état suivi d'une chute brutale quand se manifeste l'inflammation ; le sommet de la flamme coïncide aussi avec un minimum de concentration. On enregistre ensuite une remontée, puis l'établissement d'une concentration invariable.

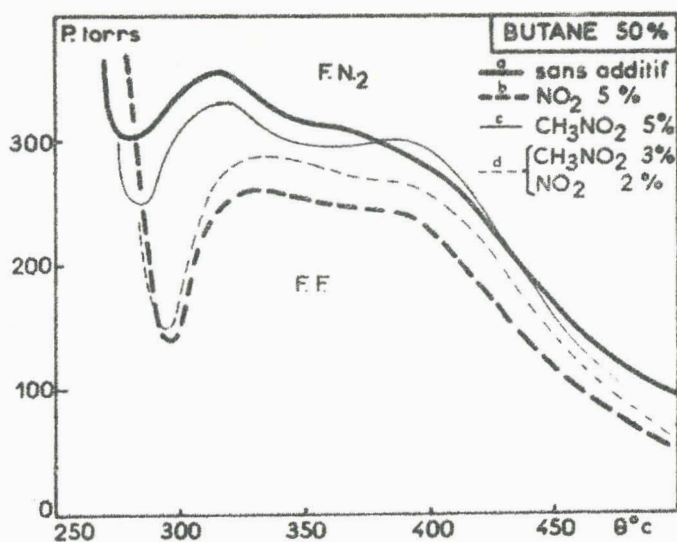


FIGURE 35

Position des limites d'explosion normale en deux stades en présence de divers additifs.

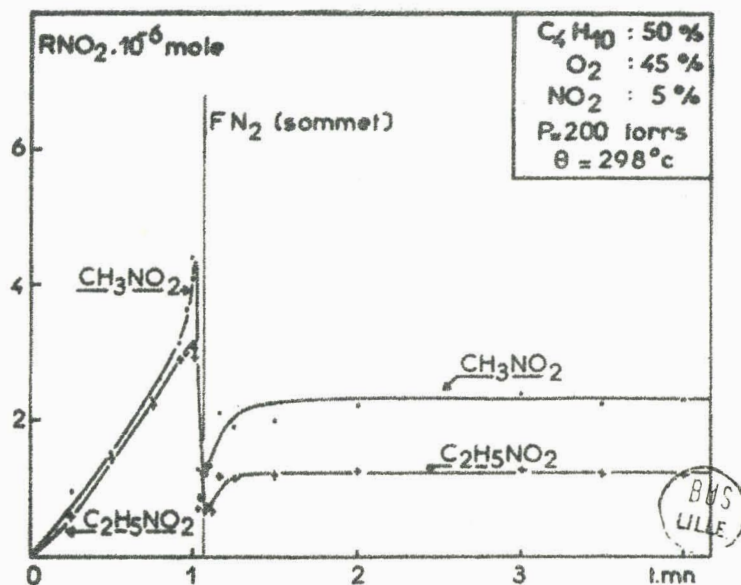
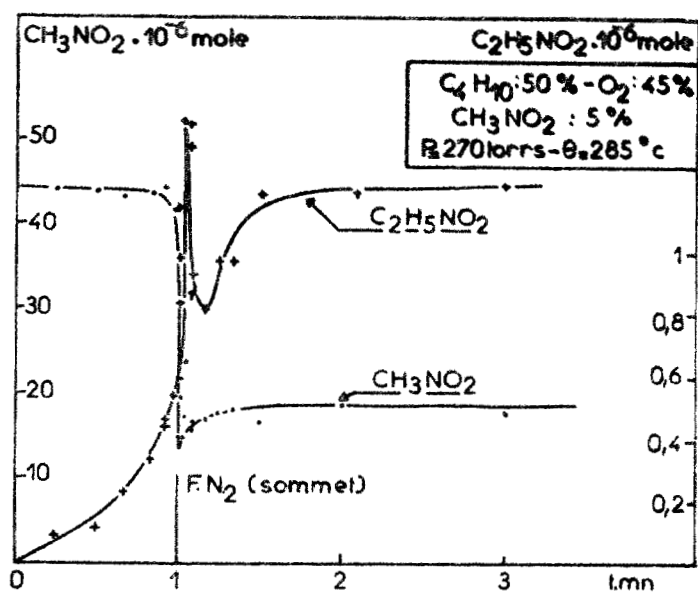


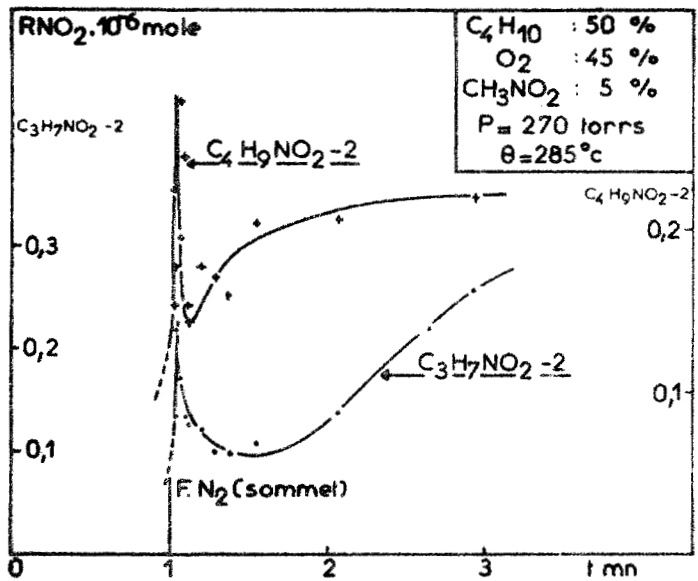
FIGURE 36

Comportement des nitroalcanes en fonction du temps dans la zone d'explosion normale en deux stades (addition initiale de NO_2 .)



Comportement des nitroalcanes en fonction du temps dans la zone d'explosion normale en deux stades (addition initiale de nitrométhane).

FIGURE 37



Comportement des nitroalcanes en fonction du temps dans la zone d'explosion normale en deux stades

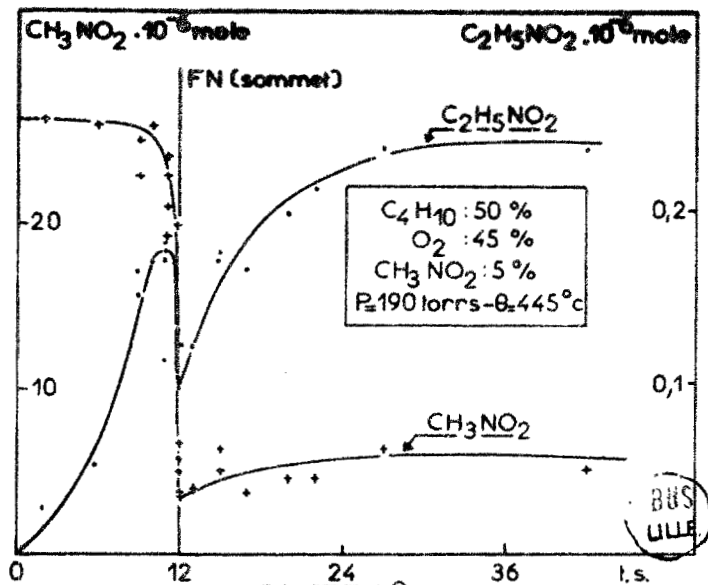


FIGURE 38

Comportement des nitroalcanes en fonction du temps dans la zone d'explosion normale (addition initiale de nitrométhane).

Des expériences analogues entreprises par YENIKOLOPYAN et KONOREVA (122) pour le mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{NO}_2$, mais à température beaucoup plus forte (475°C) mettent aussi en évidence une chute de CH_3NO_2 dans la flamme normale. Nous avons cherché à détecter l'éventuelle formation de nitroalcanes plus lourds, essais qui se sont révélés positifs. Les résultats obtenus sont rassemblés sur les figures 37-a et b qui traduisent l'évolution au cours du temps du nitroéthane, du nitro-2-butane et du nitro-2-propane. Ces corps sont d'abord présents en très petites quantités, la concentration de CH_3NO_2 ne variant alors que très peu (fig. 37-a). Quand la chute de CH_3NO_2 a lieu à l'apparition de la flamme, leur concentration augmente encore, puis une à deux secondes après, il y a une disparition brutale de ces composés. Bien que ce décalage soit court, il est néanmoins net, et nous l'observons pour tous les nitroalcanes.

2°) Flammes normales :

Le dosage a été effectué à 445°C et 190 torrs, avec un mélange contenant 50% de butane, 45% d'oxygène et 5% de nitrométhane. Le seul nitroalcane plus lourd décelable en quantités dosables est le nitroéthane, les autres n'étant présents qu'à l'état de traces. La figure 38 traduit les résultats obtenus. On remarque qu'au début de la réaction, la quantité de CH_3NO_2 varie peu, alors qu'à l'apparition de la flamme on a une chute brutale suivie par une légère remontée, c'est-à-dire un comportement analogue à celui observé dans les explosions normales en deux stades. Quant à $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, il s'accumule dès le début en faible quantité et chute avec un léger décalage par rapport à CH_3NO_2 . Ce décalage est nettement plus difficile à mettre en évidence qu'à basse température, le phénomène global étant beaucoup plus rapide (flamme apparaissant au bout de 12 secondes au lieu de une minute environ). On enregistre de même une remontée après la flamme, puis l'établissement d'une concentration invariable.

C - DISCUSSION DES RESULTATS .

L'effet de NO_2 sur les mécanismes d'inflammation ne semble donc pas être dû uniquement à la formation de nitroalcanes. Il faut

cependant remarquer que les différences entre les deux limites obtenues ne constituent pas une preuve absolue de cette assertion. En effet le mélange étudié : $C_4H_{10} + O_2 + CH_3NO_2$, ne correspond pas à ce qui existe en fait quand on ajoute initialement NO_2 , puisqu'il se forme alors tous les dérivés nitrés jusqu'en C_4 . Or en particulier ceux-ci sont plus aisément pyrolysables que CH_3NO_2 , comme en témoignent les études comparatives de COTTRELL, GRAHAM et REID d'une part (163,164), et de FREJACQUES d'autre part (165). Dans la mesure où la pyrolyse est liée au rôle promoteur, nous avons donc observé un effet trop faible. De plus, quand on compare les résultats obtenus avec un mélange renfermant NO_2 , et ceux obtenus avec un mélange contenant du nitrométhane l'état réactionnel du milieu n'est certainement pas le même à l'apparition de la flamme. CH_3NO_2 se comporte sensiblement comme un inerte jusqu'à cet instant, ce qui n'est pas le cas de NO_2 . Un autre moyen d'aborder le problème serait d'injecter dans un mélange butane-oxygène, au cours de la réaction, un mélange de nitroalcanes de composition identique à celui qui se forme. Il faut enfin remarquer que dans le cas de la réaction lente de basse température environ 30% de l'azote de départ se retrouve sous une forme autre que celle de nitroalcanes. On peut donc penser qu'ici aussi, d'autres produits azotés se forment, tels que les nitrites ou nitrates, dont la facilité de décomposition explosive est connue, ce qui pourrait entraîner un rôle promoteur. Nous pouvons également envisager d'autres causes telles que l'existence de réactions du type $NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + O^*$, donnant des atomes d'oxygène et une éventuelle influence sur la vitesse d'initiation, qui semble assez probable. En vue de vérifier cette hypothèse, nous pensons nous livrer à des expériences tests dans la suite de nos travaux. Dans ce qui va suivre, nous nous limiterons d'abord à l'examen de l'influence des nitroalcanes formés, puis à l'hypothèse de la promotion sur l'initiation.

On peut se demander si la chute des nitroalcanes dans les flammes normales est la cause de la promotion, ou bien une conséquence de l'apparition des flammes. C'est sans doute la première alternative qu'il faut retenir, étant donné le rôle promoteur sur les flammes normales qui caractérise les nitroalcanes eux-mêmes.



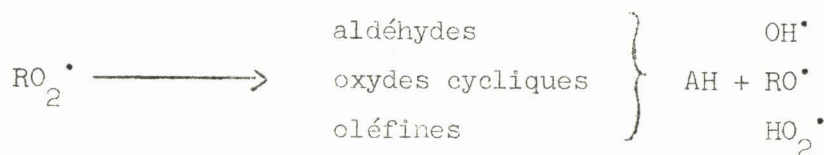
Nous pensons au sujet de ces corps que le rôle promoteur peut être en relation avec les phénomènes suivants :

- rôle de donneur d'hydrogène
- pyrolyse pure
- pyrolyse induite
- oxydation.

Nous allons examiner successivement tous ces points.

1°) Influence due au caractère donneur d'hydrogène des nitroalcanes :

Etant donné une certaine similitude de résultats avec CH_3CHO , on peut penser que cette ressemblance est la conséquence d'un comportement chimique voisin. Or en 1968, ANTONIK et LUCQUIN (15) ont proposé une explication des mécanismes d'oxydation des composés hydrocarbonés. Selon cette théorie chaque lobe est caractérisé par un mécanisme déterminé. Le lobe L_1 serait dû à une hydroperoxydation primaire catalysée par des donneurs d'hydrogène ; il y aurait isomérisation des radicaux RO_2^\bullet pour conduire à ces donneurs :



lesquels permettent la formation d'un hydroperoxyde :



Le lobe L_2 serait lié à une oxydation directe des donneurs d'hydrogène :



Examinons donc l'éventuel caractère donneur d'hydrogène des nitroalcanes. Les hydrogènes du carbone lié à l'azote sont mobiles, en raison de la délocalisation de la liaison $-N = O$; il s'agit là d'une propriété bien connue en chimie organique. Cependant nos résultats expérimentaux montrent qu'ici ce rôle n'est important que si la température du système est assez forte. En effet nous avons vu que dans la zone de réaction lente de basse température les nitroalcanes se comportent en produits finaux aussi bien à 30% qu'à 70% en butane ; leur rôle de donneur d'hydrogène est donc alors négligeable. De plus, en collaboration avec FLAMENT (140), nous avons effectué des dosages dans les flammes froides, d'une part vers les fortes concentrations en butane (80% C_4H_{10} , 18% O_2 , 2% NO_2 , à 170 torrs et $327^\circ C$), d'autre part vers les fortes concentrations en oxygène (20% C_4H_{10} , 75% O_2 , 5% NO_2 , à 125 torrs et $325^\circ C$). Notre but était de mettre en évidence une éventuelle chute de nitroalcanes lors de l'apparition des flammes froides. Notons que dans les deux cas il y a un effet inhibiteur, la limite de flammes froides étant remontée de 40 torrs environ. Nos essais se sont révélés négatifs : dans les deux cas, ces corps se comportent en produits finaux, et aucune chute ne se manifeste à l'apparition de la flamme. Nous pensons donc que cette propriété n'est décelable que lorsque la flamme froide provoque une élévation de température critique. Il serait particulièrement intéressant pour vérifier cette idée de procéder à une série de dosages, accompagnés de la mesure de l'effet thermique de la réaction, au niveau du lobe L_1 , plus précisément près de la limite entre une seule flamme froide et une flamme normale de deuxième stade (zone où existe une apparente continuité morphologique entre les deux phénomènes).

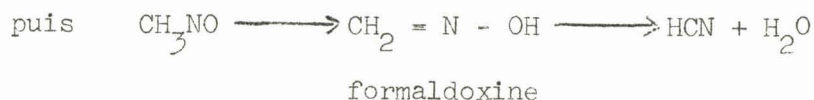
2°) Pyrolyse :

Il est probable que la pyrolyse a un rôle important à jouer dans la promotion. Avant d'arriver à cette conclusion, nous avons cherché dans la littérature quelles sont les caractéristiques de cette réaction.

Tout d'abord on peut se demander si les chutes brutales observées peuvent être la conséquence d'une pyrolyse. Pour cela examinons quelles en sont les données cinétiques en nous limitant au nitrométhane.

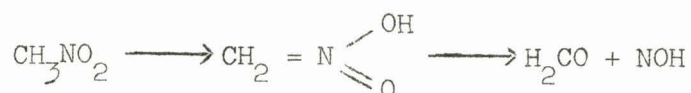
Cette réaction est du premier ordre ; plusieurs valeurs ont été proposées pour son énergie d'activation : 53,6 Kcal/mole selon COTTRELL (163), 61 Kcal/mole selon TAYLOR et VESSELOVSKY (166), 50 Kcal/mole selon HILLENBRAND et KILPATRICK (167), 42,5 Kcal/mole selon FREJACQUES (165) ; il semble donc qu'une valeur de 50 Kcal/mole soit acceptable. Quant au facteur préexponentiel, il est de $10^{14,6} \text{ sec}^{-1}$ selon COTTRELL (163) et de $2,7 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ selon HILLENBRAND (167) ; on peut donc prendre 10^{14} . La constante de vitesse est alors $k = 10^{14} e^{-50000/RT}$. Si on part d'une température initiale de 300°C, et en admettant qu'il se produit une flamme froide conduisant à une élévation de température critique de 200°C, ce qui nous semble d'ailleurs faible, on trouve déjà à 500°C un temps de 1/2 réaction égal à environ 0,4 seconde. Les explosions observées ayant une durée de l'ordre de la seconde, il est donc possible que la pyrolyse soit en relation avec les chutes dans les flammes.

Examinons maintenant le mécanisme de la pyrolyse. C'est un problème déjà très étudié, et qui a suscité diverses explications. L'hypothèse la plus ancienne est celle de TAYLOR et VESSELOVSKY en 1935 (166), avec comme étape initiale la coupure de la liaison N-O :



proposition qui semble avoir retenu peu de crédit.

Une autre catégorie de mécanisme est celle qui introduit comme étape initiale un réarrangement intramoléculaire : il s'agit des anciens travaux d'HIRSCHLAFF et NORRISH (168), de ceux de HILLENBRAND et KILPATRICK (167), de DALBY (169), de CHRISTIE, GILBERT et VOISEY (170). Dans cette optique on aurait une réaction du type :



Un troisième type de mécanisme repose sur un réarrangement intramoléculaire particulier, à savoir une isomérisation en nitrite. C'est l'hypothèse de BROWN et PIMENTEL en 1958 (171) :



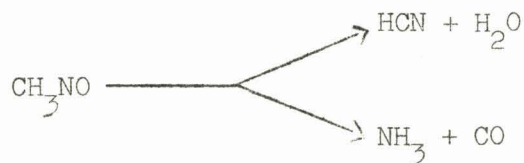
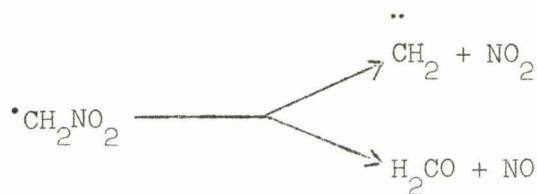
qui a été examinée (185) puis reprise et précisée par BORISOV, ZASLONKO et KOGARKO (172), lesquels ont proposé le mécanisme suivant (étude par ondes de choc) :



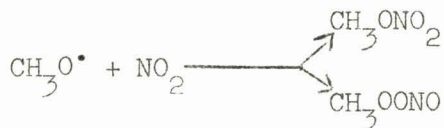
Ce mécanisme peut sembler quelque peu en contradiction avec les résultats de GRAY (173,158), selon lesquels la pyrolyse des nitroalcanes vers 420°C a lieu sans émission lumineuse, alors que celle des nitrites émet de la lumière; ceci semble éliminer la transition nitroalcane \longrightarrow nitrite lors de la pyrolyse. Néanmoins, ces deux catégories de résultats sont en provenance de domaines paramétriques très différents. Une étude plus récente de HIRAOKA et HARDWICK (184) a d'ailleurs mis en évidence une émission qui serait due à NO_2 excité.

Un quatrième groupe d'auteurs propose divers mécanismes, ayant en commun l'étape initiale : coupure de la liaison C-N ; il s'agit de COTTRELL, GRAHAM et REID (163), et de FREJACQUES (165). Ce dernier a abouti au mécanisme suivant :

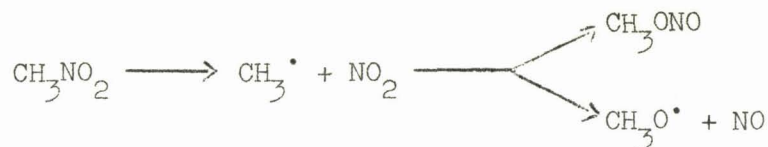




D'autres auteurs ont défendu la coupure initiale C-N : NICHOLSON (174), MAC GARVEY et MAC GRATH (175), BIELSKI et THOMAS (176), CHACHATY (177). REBBERT et SLAGG (178) conservent la même étape initiale, avec quelques différences importantes cependant :



Ce mécanisme est assez voisin de celui proposé en 1967 par NORRISH et NAPIER (179)

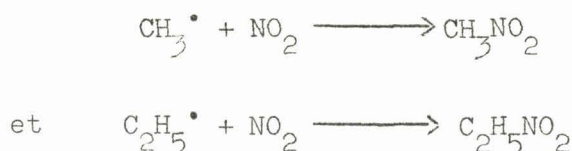


ainsi que par HIRAOKA et HARDWICK (184) en 1963.

Pour les dérivés nitrés plus lourds, on trouve dans la littérature l'hypothèse de la coupure C-N (165,173,178), de l'isomérisation en nitrite (180), avec en plus la proposition d'un nouveau processus primaire (164,178,181) qui serait une élimination intramoléculaire de NO_2H :



Il est remarquable dans tous ces travaux que la pyrolyse à température modérée (vers 400°C) ne présente aucun caractère d'auto-accélération ; les auteurs travaillant en pyrolyse pure n'introduisent généralement pas le nitrite. Par contre les travaux par ondes de choc ou photolyse par flash s'en sont servis. En outre, il est connu que dans certaines conditions, la décomposition des nitroalcanes peut présenter un caractère explosif (182), donc auto-accélééré, ces corps étant d'ailleurs utilisés en pratique comme explosifs. GEISELER, REINHARDT et RATZSCH (190) ont proposé l'isomérisation de RNO_2 en nitrites lors de la nitration de l'éthane en phase gazeuse. On peut donc penser (en dehors des arguments propres à chaque auteur) qu'un mécanisme tel que celui de REBBERT-SLAGG (178) \bullet , ou de NORRISH et NAPIER (179), qui introduit à la fois la coupure C-N et la présence de nitrite soit le plus proche de la réalité ; en effet la décomposition des nitrites a un caractère auto-accélééré (158), ce qui peut expliquer le rôle promoteur sur les explosions normales ; en plus l'hypothèse de la coupure C-N semble en accord avec nos résultats comme nous allons le voir. Nous avons constaté en effet (fig. 36) qu'avec une addition initiale de NO_2 à 298°C, il y a, quand la flamme s'est éteinte, un accroissement des concentrations de CH_3NO_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, ce qui est la conséquence des réactions :



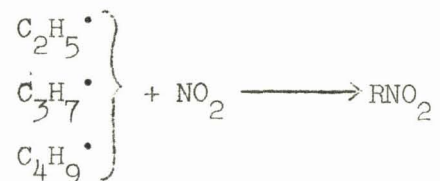
Ceci implique la présence de NO_2 dans le milieu, provenant sans doute de la coupure C-N des nitroalcanes :



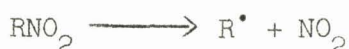
Les expériences réalisées avec la présence initiale de CH_3NO_2 à 285°C (fig. 37) conduisent à la même conclusion : on constate l'apparition de nitroalcanes plus lourds, à savoir nitroéthane, nitro-1 et 2-butane, nitro-1 et 2-propane. On a donc aussi dans la flamme la possibilité de la réaction :



ce qui entraîne alors la formation des autres nitroalcanes :



Ceux-ci chutent ensuite à leur tour dans la flamme, leur vitesse de disparition devenant supérieure à leur vitesse de formation :



On enregistre ensuite une remontée, pour la même raison que dans le cas de CH_3NO_2 : recombinaison de NO_2 avec les radicaux alcoyle.

A 445°C , avec une addition initiale de CH_3NO_2 , on peut penser aussi qu'il y a coupure C-N. En effet (fig. 38), après la flamme il y a une remontée de CH_3NO_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$; on peut donc avoir d'abord rupture de la liaison C-N :



ce qui est suivi en partie par la réaction inverse de recombinaison. Il est remarquable que les dérivés nitrés en C_3 et C_4 ne se forment qu'à l'état de traces, ce qui est probablement dû au fait qu'à la température

considérée les radicaux $C_3H_7^\bullet$ et $C_4H_9^\bullet$ sont peu abondants, en raison d'une forte dégradation.

Remarquons que nos résultats, qui n'apportent aucun argument favorable au mécanisme de TAYLOR - VESSELOVSKY, et à ceux du groupe comprenant HILLENBRAND et KILPATRICK, ne nous permettent pas d'éliminer celui de BORISOV, qui inclut quand même la présence de NO_2 . Il faut enfin mentionner que nos résultats et conclusions sont en accord avec les travaux de MILLER, LEVIN, KONOREVA, NEIMAN et YENIKOLOPYAN (185), qui, à la suite d'une étude de l'oxydation du méthane en présence de CH_3NO_2 , ont montré par la méthode des atomes marqués que CH_3NO_2 est non seulement consommé mais aussi régénéré. Il nous reste à examiner la pyrolyse induite des nitroalcanes.

3°) Pyrolyse induite :

Les mécanismes que nous venons d'examiner peuvent avoir lieu plus aisément en présence de radicaux libres initiant les chaînes. Il faut remarquer qu'il s'agit là de conditions remplies dans les explosions, où les concentrations radicalaires deviennent très importantes.

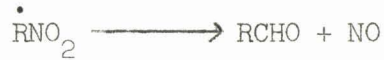
La pyrolyse semble pouvoir être induite par NO_2 , comme il résulte des travaux de BALLOD, SHTERN et MOLCHANOVA (186) qui ont proposé la réaction :



Néanmoins ceci est peut être sujet à caution, car selon MUELLER (187) et MAKOVKY et LENJI (188), il y aurait plutôt un effet inhibiteur, et pas d'effet selon WILDE (189). Mais les résultats de GRAY, YOFFE, et ROSELAAR (173), obtenus avec addition de peroxyde de di-tertio-butyle, de FREJACQUES (165) avec du plomb tétraéthyle, de MAKOVKY et LENJI avec du peroxyde d'acétyle (188), montrent que la pyrolyse induite par des radicaux organiques a bien lieu. On peut donc penser que dans les flammes peuvent se produire des réactions du type :



ce qui revient en fait à considérer RNO_2 comme un donneur d'hydrogène. Le radical $\dot{\text{RNO}}_2$ obtenu peut d'ailleurs selon FREJACQUES (165) conduire à la formation d'aldéhydes susceptibles de favoriser les lobes :



4°) Oxydation :

Les nitroalcanes sont assez peu oxydables dans la zone de température considérée. Selon GRAY (158) à 420°C, un mélange de CH_3NO_2 et d'oxygène ne donne lieu qu'à une réaction lente. Les études d'oxydation des nitroalcanes sont rares. L'étape initiale est probablement :



et le radical $\dot{\text{RNO}}_2$ obtenu pourrait éventuellement se décomposer de la façon que préconise FREJACQUES (165) :



Les aldéhydes ainsi obtenus ayant un effet promoteur sur les lobes.

Il nous reste à parler d'un dernier point important, l'influence de NO_2 sur la vitesse d'initiation.

5°) Influence de NO_2 sur l'initiation :

Ce point a déjà été examiné dans la partie relative à l'influence sur l'oxydation de basse température. L'effet promoteur sur l'initiation doit évidemment exister partout. Néanmoins nous avons vu qu'à basse température cet effet est marqué par un effet inhibiteur beaucoup plus fort, ce qui fait qu'il n'apparaît pas globalement. La variation brutale du comportement de NO_2 vis-à-vis des mécanismes d'oxydation, soit promoteur, soit inhibiteur, et nos résultats expérimentaux, nous font penser que c'est surtout la stabilité des nitroalcanes formés qui joue le rôle déterminant. Il semble logique d'admettre que la complexité des phénomènes observés ne puisse conduire à une

interprétation basée uniquement sur la promotion d'une réaction élémentaire déterminée, laquelle a d'ailleurs tendance à devenir négligeable plus l'avancement de la réaction est grand.

D - CONCLUSION.

Nous pouvons émettre deux hypothèses principales pour expliquer le creusement des lobes :

- promotion du mécanisme de flammes froides, ce qui s'accompagne d'une réactivité plus grande favorisant les flammes de deuxième stade, conséquence du premier stade.
- promotion du mécanisme de flammes normales lui-même, c'est-à-dire du deuxième stade, qui prendra naissance plus aisément, même si le premier stade est inhibé.

La première alternative semble peu probable étant donné nos résultats. Nous avons établi qu'une des causes principales de la promotion est liée à la formation des nitroalcanes, ces produits devenant instables si la température du milieu est assez forte. Nous pouvons résumer l'explication proposée comme suit :

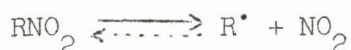
A pression assez forte, les flammes froides, bien qu'inhibées, conduisent à une exothermicité critique et à une forte concentration radicalaire. A ce moment les nitroalcanes peuvent subir une pyrolyse induite par des radicaux, du type :



ce qui revient en partie à les considérer comme des donneurs d'hydrogène; les radicaux $\overset{\bullet}{\text{RNO}}_2$ ainsi formés seraient susceptibles de s'isomériser en aldéhydes :



dont le rôle promoteur sur les lobes est connu. La pyrolyse pure devient aussi très importante, et prend l'allure d'un phénomène auto-accélééré. Il y a probablement coupure C-N des nitroalcanes par une réaction qui est réversible :



Etant donné la température élevée (due à l'apparition de la flamme) la réaction redonne préférentiellement un nitrite, selon les travaux de GRAY (153) :



L'ensemble de ces deux réactions pourrait s'assimiler à une isomérisation. Le nitrite subit alors une décomposition explosive, ce qui entraîne un effet promoteur sur l'inflammation normale. Après la flamme, le refroidissement du milieu conduit préférentiellement pour les radicaux R^\bullet et NO_2 résiduels à la réaction :



ce qui explique les accroissements de concentration alors observés.

Pour expliquer le rôle promoteur variable de NO_2 selon la température, à savoir plus intense sur L_1 que sur L_2 , et plus intense sur L_2 que sur la limite d'inflammation normale, il suffit en première approximation de dire d'une part que le mécanisme des flammes froides étant différent, leur exothermicité est plus ou moins grande, et donc la pyrolyse des nitroalcanes plus ou moins facile ; d'autre part de remarquer que si le mécanisme des flammes normales elles-mêmes est variable selon la température, ce qui semble logique, l'effet obtenu variera aussi.

Quant à l'effet promoteur sur l'initiation, il semble certain, mais ne constitue pas à nos yeux le facteur le plus important.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons entrepris l'étude de l'oxydation du butane dans plusieurs domaines paramétriques. Deux voies essentielles ont été suivies : l'oxydation de mélanges de butane et d'oxygène, et l'oxydation en présence d'un additif, le peroxyde d'azote.

L'oxydation des mélanges binaires a été orientée vers l'étude du pic d'arrêt de basse température, et vers le coefficient négatif de température.

Dans la zone d'existence du pic d'arrêt, nous avons effectué une série de dosages. Le tracé des courbes de disparition des réactifs initiaux en fonction du temps, et des courbes d'accumulation des produits (en particulier dans les dernières étapes de la réaction) nous a permis de montrer que le pic d'arrêt était la conséquence d'un changement de réactivité des radicaux alcoyle, lorsque tout l'oxygène a été consommé. A ce moment apparaissent de nouvelles réactions qui rendent compte des phénomènes observés. Nous avons également proposé une interprétation du phénomène de courbure des limites du pic d'arrêt à basse pression, phénomène tributaire de la diffusion des gaz de l'ajutage et d'une régénération d'oxygène par suite de réactions hétérogènes.

Une étude morphologique et analytique complète a été faite dans le domaine du coefficient négatif de température. La plupart de nos expériences ont été conduites en faisant varier la concentration des réactifs initiaux.

Les résultats ainsi obtenus nous ont permis de donner une explication rendant compte de l'ensemble des faits expérimentaux. Ces derniers s'interprètent par la compétition entre les réactions d'hydroperoxydation et d'isomérisation des radicaux peroxydés. Les résultats morphologiques, et les proportions relatives des produits obtenus indiquent nettement que RCO_3^\bullet est le radical peroxydé majoritaire pour les fortes concentrations en oxygène ; par contre RO_2^\bullet est prépondérant pour les concentrations élevées en hydrocarbure. Nous proposons ensuite une généralisation de nos conceptions à l'ensemble des hydrocarbures.

L'oxydation des mélanges ternaires, contenant jusqu'à 5% de peroxyde d'azote, a été réalisée à basse température dans la zone du pic d'arrêt, et au niveau des lobes des limites d'explosion normale en deux stades.

Un effet inhibiteur marqué sur le pic d'arrêt a été constaté. On a remarqué par ailleurs une modification de la consommation des réactifs initiaux, une forte diminution dans la production d'alcanes et de peroxydes, et la formation de nitroalcanes stables. Ces faits s'interprètent au moyen de la nouvelle réaction de rupture de chaîne :



qui est la cause principale de l'inhibition. La détermination des quantités relatives des nitroalcanes formés, lesquels sont des traceurs de radicaux alcoyle, est aussi très intéressante par les indications qu'elle nous a données sur certains aspects cinétiques de la réaction.

Un effet promoteur intense caractérise les résultats obtenus lors de l'étude des lobes des limites d'explosion normale. Cet effet varie avec la température, et se rapproche de celui obtenu par addition de nitrométhane. Nous avons suivi le comportement des nitroalcanes dans la zone d'explosion normale. A la suite de ces résultats, nous montrons que les effets observés sont dus à la promotion du mécanisme d'explosion normale lui-même, qui prend naissance plus aisément, bien que le premier stade du phénomène (l'explosion froide) soit inhibé. La cause de la promotion est liée à la formation de nitroalcanes, qui deviennent instables si la température et la concentration des radicaux sont élevées. Il se produit alors une pyrolyse, qui tend à prendre un caractère auto-accélééré. L'effet promoteur sur l'initiation apparaît n'avoir qu'une importance mineure.

BIBLIOGRAPHIE

○○○○

- 1) M. LUCQUIN J. Chim.Phys., 55,827,1958.
- 2) L.R. SOCHET et M. LUCQUIN J. Chim.Phys., 65,977,1968.
- 3) A.D. WALSH 9ème Symposium International sur la Combustion
Academic Press, New-York, 1963, p.1046.
- 4) M. VANPEE Bull.Soc.Chim.Belges, 62,285,1953 -
62,1468,1953.
- 5) R. BEN-AIM et M. LUCQUIN J. Chim.Phys., 56,649,1959 -55,827,1958.
- 6) J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN J. Chim.Phys., 59,797,1962.
- 7) M. LEFEBVRE et M. LUCQUIN J. Chim.Phys., 94,775,1965 -
95,784,1965
- 8) L.R. SOCHET, J.P. SAWERYSYN et Bull.Soc.Chim., 3596, 1968 - Advances Chem.
M. LUCQUIN Ser., 76,III, 1968.
- 9) J.H. KNOX Trans.Faraday Soc., 56,452,1960
- 10) J.P.SAWERYSYN, L.R. SOCHET et C.R. Acad.Sci., Ser. C, 268,1564,1969.
M. LUCQUIN
- 11) J.C.DECHAUX et M. LUCQUIN J. Chim.Phys., 65,982,1968.
- 12) R.L. MITCHELL Petroleum Refiner, 35,179,1956.
- 13) N.C. ROBERTSON The Chem. of Petrol. Hydrocarb., vol 2,
Reinhold, New-York, 1965, p.365.
- 14) J.H. JONES, T.E. DAUBERT et Industr.and Eng. Chem, process design and dev.
M.R. FENSKE 8, 17,1969.
- 15) S.ANTONIK et M.LUCQUIN Bull.Soc.Chim., 10,4043,1968.
- 16) K.J.IVIN et E.W.R. STEACIE Proc.Roy.Soc., A,208,25,1959.
- 17) A. SHEPP et K.O. KUTSCHKE J. Chem.Phys., 26,1020,1957.
- 18) K.O. KUTSCHKE, M.H.J.WIJNEN et J.Amer.Chem.Soc., 74,714,1952.
E.W.R. STEACIE
- 19) M.H.JONES et E.W.R.STEACIE Canad. J.Chem., 31,505,1953.
- 20) R. GOMER J.Amer.Chem.Soc., 72,201,1950.
- 21) A.F. TROTMAN-DICKENSON, J.R.BIRCHARD
et E.W.R. STEACIE J.Chem.Phys., 19,162,1951.

- 43) X. DUVAL
Les Carbones, Masson et Cie, Paris, 1965, p.266.
- 44) P. WEHRER et X. DUVAL
C.R.Acad.Sc., 265, C, (n°7), 432, 1967.
- 45) C.P. FENIMORE et J.R. KELSO
J. Amer. Chem. Soc., 71, 3706, 1949.
- 46) H. NAVAILLES et M. DESTRIAU
Bull. Soc. Chim., 6, 2295, 1968.
- 47) F.R. TAYLOR, R.G. FRANKLIN et O.N. RUDY WADC
Technical Report, Astia Doc. n° 155550, 1958
A.L. MYERSON, F.R. TAYLOR et B.G. FAUNCE
6ème Symposium International sur la Combustion, Reinhold Publish corp., New-York, 1957, p.154.
- 48) T.G. BONNER, R.A. HANCOCK et F.R. ROLLE
Tetrahedron Letters, 14, 1665, 1968.
- 49) R.N. PEASE
J. Amer. Chem. Soc., 51, 1839, 1929.
- 50) R.N. PEASE et W.R. MUNRO
J. Amer. Chem. Soc., 56, 2034, 1934.
- 51) J.C. POPE, F.J. DYKSTRA et G. EDGAR
J. Amer. Chem. Soc., 51, 1875, 1929.
- 52) H.A. BEATTY et G. EDGAR
J. Amer. Chem. Soc., 56, 102, 1934.
- 53) A.R. UBBELHODE
Proc. Roy. Soc., A, 152, 354, 1935.
- 54) M.B. NEIMAN et B.V. AIVAZOV
Nature, 135, 655, 1935.
- 55) B.V. AIVAZOV et M.B. NEIMAN
Zh. Fiz. Khim., 8, 88, 1936.
- 56) B. LEWIS et G. VON ELBE
J. Amer. Chem. Soc., 59, 970, 1937.
- 57) A.D. WALSH
Trans. Faraday Soc., 43, 297, 1947.
- 58) G.H.N. CHAMBERLAIN et A.D. WALSH
3ème Symposium International sur la Combustion, Paris, 1948.
- 59) N. TCHERNIAK et V. Ya. SHTERN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 78, 91, 1951.
- 60) V.L. ANTONOVSKI et V. Ya. SHTERN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 78, 303, 1951.
- 61) V. Ya. SHTERN
The Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons, Pergamon Press, Oxford, 1964, p.481.
- 62) J. BARDWELL et C. HINSHELWOOD
Proc. Roy. Soc., 205, 375, 1951.
- 63) N.C. WU SHU et J. BARDWELL
Can. J. Chem., 33, 1415, 1955.
- 64) N.N. SEMENOV
Chemical Kinetics and Chain Reactions, University Press, London, 1935.
- 65) F.E. MALHERBE et A.D. WALSH
Trans. Faraday Soc., 46, 824, 1950.

- 66) R.O.KING, S.SANDLER et R.STROM Can.J.of Technology, 32,102,1953.
- 67) R.O.KING, S.SANDLER et R.STROM Can.J.of Chemical Engineering, 33,1957.
- 68) Y.H.CHUNG et S.SANDLER Combustion and Flame, 6,295,1962.
- 69) N.S.YENIKOLOPYAN Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 119,520,1958.
- 70) C.E.H.BAWN et G.SKIRROW 5ème Symposium International sur la Combustion, 1955, p.521.
- J.D.MULLEN et G.SKIRROW Proc.Roy.Soc., A, 244,312,1958.
- 71) A.N.BOSE Trans.Faraday Soc., 55,778,1959.
- 72) K.C.SALOOJA Nature, 185,32,1960.
- 73) G.J.MINKOFF et C.F.H.TIPPER Chemistry of Combustion reactions, Butterworths, London, 1962, p. 130.
- 74) N.N.SEMENOV Photochemistry and Reaction Kinetics, The University Press, Ed. P.G.ASHMORE, F.S. DAINTON et T.M.SUGDEN, Cambridge, 1967, p.229.
- 75) J.H. KNOX Combustion and Flame, 9,297,1965.
- 76) J.EGRET, L.R.SOCHET et M.LUCQUIN Bull.Soc.Chim., 2205,1965.
- 77) N.M.CHIRKOV et S.G.ENTEELIS The Kinetics of Chain Reactions of Oxidation, Akad.Nauk.SSSR, 118,1950.
- 78) K.C.SALOOJA Combustion and Flame, 6,275,1962.
- 79) H.A.BEATTY et G. EDGAR J.Amer.Chem.Soc., 56,102,1934.
- 80) J.H.BURGOYNE, T.L.TAUG et D.M. NEWITT Proc.Roy.Soc., A, 174,379,1940.
- 81) J.H.BURGOYNE Proc.Roy.Soc., A, 174,394,1940.
- 82) L.DELFOSSE Thèse de Troisième Cycle, Lille, 1969.
- 83) V.Ya.SHTERN et S.S.POLYAK Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 65,311,1949 -
S.S.POLYAK et V.Ya.SHTERN Zur.Fiz.Khim., 27,341,1953
- 84) N.VAN HAI, S.ANTONIK, L.R.SOCHET et M.LUCQUIN Bull.Soc.Chim., 6,2150,1970.
- 85) N.VAN HAI Résultats non publiés.
- 86) D.T.A.TOWNEND, E.CHAMBERLAIN, M.MAC CORMAC et M.MANDLEKAR Proc.Roy.Soc., A, 205,375,1933 - 143,168,1934 - 146,113,1934 - 154,95,1936 - 158,415,1937 - 160,174,1937 - J.Chem.Soc., 436,1937 et 238, 1938 - Chem.Rev. 21,259,1937.

- 87) J.A. BARNARD Advances in Chemistry Series, 76, 98 , American Chemical Society, 1968.
- 88) B.I. PARSONS et C.N. HINSHELWOOD J.Chem.Soc., 1799, 1956.
- 89) R.L. MITCHELL Petroleum Refiner, 31, 179, 1956.
- 90) I.R. MAC GOWAN et C.F.H. TIPPER Proc.Roy.Soc., A, 246, 52, 1958.
- 91) N.C. ROBERTSON The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, B.T. BROOKS Editeur, vol.II, p.365, Reinhold Publishing Corporation, New-York 1955.
- 92) S. ANTONIK et M. LUCQUIN Bull.Soc.Chim., 2796, 1968.
- 93) J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN J.Chim.Phys., 60, 521-527, 1963.
- 94) B.H. BONNER et C.F.H. TIPPER Combustion and Flame, 9, 387, 1965.
- 95) J.L. FLAMENT , J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN Résultats à paraître.
- 96) M. LUCQUIN Rev.Inst.Français Pétrole, 12, 1079, 1957.
- 97) J.A. BARNARD et A. WATTS 11ème Symposium International sur la Combustion, p.365, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1969.
- 98) G.E. ZAIKOV, J.A. HOWARD et K.U. INGOLD Can.J.Chem., 47, 3017, 1969.
- 99) V. Ya. SHTERN, Tsepn.Rekt.Okisl.Uglev., Akad.Nauk.SSSR, 37, 1955.
- 100) G. SKIRROW et C.F.H. TIPPER 7ème Symposium International sur la Combustion, p.134, Butterworths, New-York, 1958.
- 101) M.B. NEUMAN, V.Y. EFRENOV, N.T. SERDYOK et A.F. LUKOVNIKOV Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk., 408, 1956.
- 102) G.R. MACMILLAN et J.G. CALVERT Oxidation and Combustion Reviews (ed.C.F.H. TIPPER) p.121, Elsevier, Amsterdam, 1965.
- 103) A.D. KIRK et J.H. KNOX Trans.Faraday Soc., 56, 1296, 1960.
- 104) A. FISH Quaterly Reviews, 18, 243, 1964.
- 105) T. BERRY, C.F. CULLIS, M. SAEED et D.L. TRIMM Advances in Chemistry Series, 76, p.86, American Chemical Society , Washington, 1968.
- 106) A. FISH Proc.Roy.Soc., A, 298, 204, 1967 - Angew.Chem. 7, 45, 1968.

- 107) S.W. BENSON J. Amer. Chem. Soc., 87, 972, 1965
- 108) J.H. KNOX Photochemistry and Reaction Kinetics
(Ed. P.G. ASHMORE, F.S. DAINTON et T.M. SUGDEN)
The University Press, Cambridge, 1967,
p. 250.
- 109) M. MASAI, E. ECHIGOYA et K. MORIKAWA Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 464, 1969.
- 110) A. PERCHE Thèse de Troisième Cycle, Lille 1970,
A. PERCHE, A. PEREZ et M. LUCQUIN Combustion and Flame, sous presse.
- 111) H.B. DIXON Trans. Inst. Min. Eng., 80, 21, 1930.
- 112) R.G.W. NORRISH et J. WALLACE Proc. Roy. Soc., A, 145, 307, 1934
- 113) W.A. BONE et R.E. ALLUM Proc. Roy. Soc., A, 134, 578, 1934
W.A. BONE et J.B. GARDNER Proc. Roy. Soc. A, 154, 297, 1936.
- 114) V.I. URIZKO et M.V. POLYAKOV Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 95, 1239, 1954.
- 115) BIBB Ind. and Eng. Chem., 24, 10, 1932.
- 116) A.A. ANISONJAN, S.F. GUDKOV,
N.S. ENIKOLOPYAN, N.A. KLEJMENTOV,
A.M. MARKEVIC, A.B. NALBANDYAN et
A.P. SIDOROV Gazov. Promyslen., 6, 32, 1957.
- 117) N.S. YENIKOLOPYAN et G.V. KOROLEV Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 118, 983, 1958.
- 118) B.M. MAC CONKEY et P.R. WILKINSON Ind. and Eng. Chem., 6, 436, 1967.
- 119) N.S. YENILOLOPYAN et A.B. NALBANDYAN Zhur. Fiz. Khim., 32, 1, 1959.
- 120) I.A. CHNAIDER, O.A. IVANOV et
A.B. NALBANDYAN Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 180, 626, 1968.
- 121) E. OTSUKA et H. WATANABE Nenryo Kyokaishi, 42, 693, 1963 - 43, 118,
1964.
- 122) N.S. YENIKOLOPYAN et G.P. KONOREVA Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.,
3, 419, 1960 - 2, 1961.
- 123) T.V. FEDOROVA, A.P. BALLOD, A.V.
TOPCHIEV et V. Ya. SHTERN Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 123, 860, 1958 -
A.P. BALLOD, S.I. MOLCHANOVA, A.V.
TOPCHIEV, T.V. FEDOROVA et V. Ya
SHTERN Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 123, 464, 1958 -
I.V. PATSEVICH, A.V. TOPCHIEV et
V. Ya. SHTERN Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 123, 696, 1958.

- 124) V. Ya SHTERN The Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons, Pergamon Press, Oxford, 1964, p.681.
- 125) P.G. ASHMORE et K.F. PRESTON Combustion and Flame, 11, 125, 1967.
- 126) W.A. BONE et G. HILL Proc. Roy. Soc. A, 129, 434, 1930.
- 127) W.A. BONE, A.E. HAFFNER et H.F. RANCE Proc. Roy. Soc. A, 143, 16, 1933
- 128) B.V. AIVAZOV et M.B. NEIMAN Zhur. Fiz. Khim., 8, 543, 1936.
- 129) G.P. KANE et D.T.A. TOWNEND Proc. Roy. Soc., A, 160, 174, 1937.
- 130) G.P. KANE Proc. Roy. Soc., A, 171, 251, 1939.
- 131) Z.K. MAIZUS et N.M. EMANUEL Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 83, 717, 1952 - 95, 1009 1954.
- 132) A.F. REVZIN et V. Ya. SHTERN Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 92, 123, 1953.
- 133) 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.
- 134) G.H.N. CHAMBERLAIN et A.D. WALSH 3ème Symposium sur la Combustion, 368, 1949 - 375, 1949.
- 135) C.A. MAC DOWELL et J.H. THOMAS J. Chem. Soc., 1462, 1950.
- 136) E.T. DENISOV et N.M. EMANUEL Zhur. Fiz. Khim., 31, 1266, 1957.
- 137) N.M. EMANUEL Khim. Kinetiki, Kataliza i Reaktsi. Sposobnosti, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, 1955.
- 138) R.F. VASILIEV, V. Ya. SHLYAPINTOKH et N.M. EMANUEL Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk., 218, 1961.
- 139) G. HERMANT Thèse de Troisième Cycle, Lille, 1969.
- 140) J.L. FLAMENT Thèse de Troisième Cycle, Lille, 1970.
- 141) G. HERMANT, J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim., 2, 473, 1970.
- 142) V. Ya. SHTERN Moskva. Izdat. Nauka. SSSR, 286, 1966.
- 143) F.H. POLLARD et R.M. H. WYATT Trans. Faraday Soc., 45, 760, 1949.
- 144) A.D. WALSH Fuel, 33, 243, 1954.
- 145) A.L. MYERSON, F.R. TAYLOR et B.G. FAUNCE 6ème Symposium International sur la Combustion, Reinhold, New-York, 1957, p.154 6
- F.R. TAYLOR, R.G. FRANKLIN et O.N. RUDY W.A.D.C. Technical Report, Astia Doc. 58-228, n° 155550, 1958.

- 146) A.I. TITOV Zhur.Obshch.Khim., 7,1695, 1937.
- 147) A.P.BALLOD, S.I.MOLCHANOVA, I.V. PATSEVICH, A.V.TOPCHIEV et V.Ya SHTERN Zur.Analyt.Khim., 14,188,1959 -
A.V.TOPCHIEV, T.V.FEDOROVA et V.Ya SHTERN Neftetkimiya, 2,71,1962.
- 148) A.V.TOPCHIEV Record.Chem.Prog., 22,231,1961.
- 149) L.J. LEYSHON Thèse Université de Cardiff, 1964.
- 150) H.F.HARNSBERGER Thèse Université de Californie, Berkeley, 1951.
- 151) A.B.GAGARINA et N.M.EMANUEL Russ.J.of Phys.Chem., 33,197,1959.
- 152) A.D.YOFFE Research, 6,75,1953 - 6ème Symposium International sur la Combustion, Reinhold, New-York, 1957, p.162.
- 153) P. GRAY Trans.Faraday,Soc., 51, 394,1955.
- 154) L.PHILLIPS et R.SHAW 10ème Symposium International sur la Combustion, Union Trust.Build.Pittsburgh 1965, p.453.
- 155) E.R.ALLEN et K.W.BAGLEY Ber.Bunsengesllsch. Phys.Chem.Deutsch, 72,227,1968.
- 156) P.GRAY, R. SHAW et J.C.J.THYNNE Progress in Reaction Kinetics, vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1967, p.63.
- 157) G.BAKER et R. SHAW J.Chem.Soc., 6965, 1965.
- 158) P.GRAY Proc.Roy.Soc., A,221,462,1954.
- 159) A. TITOV Tetrahedron, 19,557,1963.
- 160) P.G. ASHMORE et B.P.LEVITT 7ème Symposium International sur la Combustion, Butterworths, London 1959, p.45 .
B.J. TYLER J.Sci.Instr., 34,111,1962.
P.G. ASHMORE et B.Y.TYLER J.Catalysis, 1,39,1962.
P.G. ASHMORE et B.Y.TYLER 9ème Symposium International sur la Combustion, Academic Press, New-York, 1963, p.201.
- 161) M. CHRISTIE, J.M.COLLINS et M.A. VOISEY Trans.Faraday Soc.,61,462,1965.
- 162) M. LUCQUIN Rev.Inst.Français Pétrole, 12,1079,1957

- 163) T.L.COTTRELL, T.E.GRAHAM et T.J.REID Trans.Faraday Soc., 47, 584, 1951.
- 164) T.L.COTTRELL, T.E.GRAHAM et T.J.REID Trans.Faraday Soc., 47, 1089, 1951.
- 165) C. FREJACQUES Thèse, Paris, 1953.
- 166) H.A.TAYLOR et V.V.VESSELOVSKY J.Phys.Chem., 39, 1095, 1935.
- 167) L.J.HILLENBRAND Jr. et M.L.KILPATRICK, J.Chem.Phys., 21, 525, 1953.
- 168) E. HIRSCHLAFF et R.G.W.NORRISH J.Chem.Soc., 1580, 1936.
- 169) F.W.DALBY Can.J.Phys., 36, 1336, 1958.
- 170) M.I.CHRISTIE, C.GILBERT et M.A.VOISEY, J.Chem.Soc., 3147, 1964.
- 171) H.W.BROWN et G.C.PIMENTEL J.Chem.Phys., 29, 883, 1958.
- 172) A.A.BORISOV, J.S.ZASLONKO et S.M. KOGARKO Fiz.Goreniya Vzryva, 4, 387, 1968.
- 173) P.GRAY, A.D.YOFFE et L.ROSELAAR Trans.Faraday Soc., 51, 1489, 1955.
- 174) A.J.C.NICHOLSON Nature, 143, 190, 1961.
- 175) J.J.MAC GARVEY et W.D.MAC GRATH Trans.Faraday Soc., 60, 2196, 1964.
- 176) B.H.J. BIELSKI et R.B.THOMAS J.Phys.Chem., 68, 347, 1964.
- 177) C.CHACHATY J.Chim.Phys., 62, 728, 1965.
- 178) R.E.REBBERT et N.SLAGG Bull.Soc.Chim.Belges, 71, 709, 1962.
- 179) I.M.NAPIER et R.G.W.NORRISH Proc.Roy.Soc., A, 317, 299, 1967.
- 180) A.HERMONI-MAKOVKY et T.B.GRUENWALD International Symposium on Nitro-compounds, Varsovie, 1963, Pergamon Press, Oxford, 1964, p.225.
- 181) G.N.SPOKES et S.W.BENSON J.Amer.Chem.Soc., 89, 6030, 1967.
- 182) J.L.MARTIN et P.J.BAKER Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol.13, p.864, John Wiley and Sons, 1967.
- 183) A.A.BORISOV, S.M.KOGARKO et G.I. SKACHKOV Kinetics and Catalysis, 7, 521, 1966.
- 184) H.HIRAOKA et R.HARDWICK J.Chem.Phys., 39, 2361, 1963.
- 185) V.B.MILLER, P.I.LEVIN, G.P.KONOREVA M.B.NEIMAN et N.S.YENIKOLOPYAN Russian J.of Phys.Chem., 34, 940, 1960.
- 186) A.P.BALLOD, S.I.MOLCHANOVA et V.Ya SHTERN Neftetkhimya, 7, 115, 1967.
- 187) K.H.MUELLER J.Amer.Chem.Soc., 77, 3459, 1955.

- 188) A. MAKOVKY et L. LENJI
Chemical Reviews, 58, 627, 1958.
- 189) K. A. WILDE
Ind. and Eng. Chemistry, 48, 769, 1956.
- 190) GEISELER et REINHARDT
Z. Elektrochem., 61, 296, 1957.
- GEISELER et RATZSCH
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 26, 131, 1960.
- 191) A. S. KOMPANEETS et R. I. MOSHKINA
Kinetics and Catalysis, 6, 1098, 1965.
- 192) C. I. KAO et L. F. ALBRIGHT
13^{ème} Symposium International sur la
Combustion, Brief Presentation,
Salt Lake City, 1970.
- 193) M. VAN DE STEENE
Thèse de 3^{ème} Cycle, Lille, 1970.
- 194) J. H. KNOX
Communication au 13^{ème} Symposium
International sur la Combustion, Salt
Lake City, 1970.
- 195) R. A. FROST et R. G. PEARSON
Kinetics and Mechanisms, John Wiley and
Sons, New-York, 1961, Ch. 5 et 6.
- 196) L. DELFOSSE, C. BAILLET et M. LUCQUIN
En cours de rédaction.

ooOoo

