

50376  
1971  
N° d'ordre 226  
7

50.376  
1971  
7

# THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

STANISLAS ANTONIK

Oxydation et Combustion de basse température  
du Néopentane et du Méthane en l'absence  
et en présence de bromure d'hydrogène



*soutenue le 8 Janvier 1971, devant la Commission d'examen*

MM. M. LUCQUIN

Président

C. GLACET

M. DELHAYE

} Examineurs

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 DEFRETTIN René | Directeur du laboratoire de<br>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

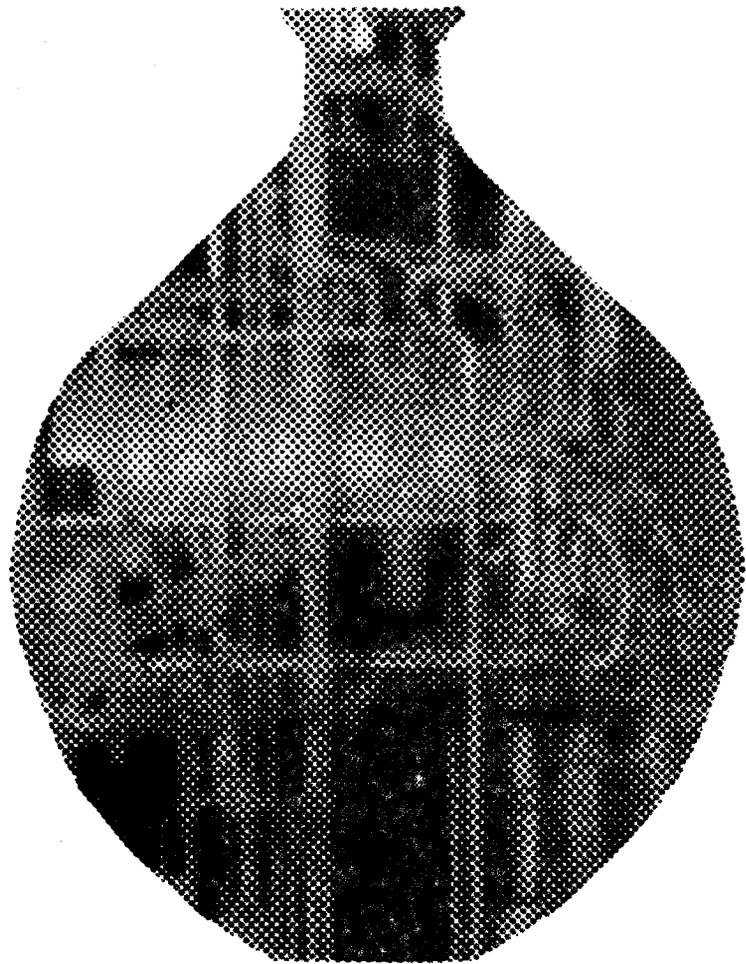
|                         |  |
|-------------------------|--|
| M. BELLET Jean          | Physique                                 |
| M. BODART Marcel        | Biologie Végétale                        |
| M. BOUISSET Simon       | Physiologie Animale                      |
| M. CELET Paul           | Géologie Générale                        |
| M. CONSTANT Eugène      | Electronique                             |
| M. DELHAYE Michel       | Chimie Physique et Minérale<br>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         |

:--:--:



*C'est le destin des théories  
de disparaître; leur excuse est qu'elles  
provoquent de nouvelles expériences;  
elles n'ont pas vécu inutiles, si elles  
laissent après elles les faits qui ont  
servi à les soutenir ou à les détruire.*

*Osmond.*



A MA FEMME

A ANNIE ET A SERGE

A MES PARENTS

En témoignage d'affection et de reconnaissance.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Combustion sous la direction de Monsieur le Professeur LUCQUIN. Nous tenons à lui exprimer nos vifs remerciements pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son service et pour les moyens matériels qu'il s'est efforcé de mettre à notre disposition.

Monsieur LAFFITTE, Membre de l'Académie des Sciences, nous fait le grand honneur de juger ce travail. Nous en sommes particulièrement touché et tenons à l'assurer de notre respectueuse gratitude.

Nous prions Monsieur le Professeur GLACET et Monsieur le Professeur DELHAYE d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous tenons à témoigner toute notre sympathie à Mademoiselle LEMENU et à la remercier pour l'aide précieuse qu'elle nous a apportée. Nos remerciements vont également à Jean-Paul MARTEL avec qui nous avons réalisé une partie des expériences.

Nous ne saurions oublier enfin tous les membres du Laboratoire et notamment Madame DENOYELLE, Bernard LHOYEZ et Gabriel MAILLE pour les multiples services qu'ils nous ont rendus.

OXYDATION ET COMBUSTION  
DE BASSE TEMPERATURE DU NEOPENTANE ET DU METHANE EN  
L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE BROMURE D'HYDROGENE.



A). Introduction :

- 1) Théorie aldéhydique
- 2) Théorie peroxydique
- 3) Théorie oléfinique

B). Résultats analytiques :

I - Etude analytique de l'isotherme 290°C, sous 500 torrs.

- 1) Domaine de réaction lente seule (c = 30%)
- 2) Domaine de réaction lente avec pic d'arrêt (c = 50%)
- 3) Domaine des fortes concentrations en néopentane (c = 80%)
- 4) Evolution des produits suivant la concentration

II - Dosage des produits au moment du pic d'arrêt, en fonction de la température.

III - Comparaison des isothermes 290°C, sous 500 torrs, en l'absence et en présence de 0,2% de HBr.

### CHAPITRE III

MECANISME D'OXYDATION DU NEOPENTANE A BASSE TEMPERATURE :

I - Mécanisme de l'oxydation en l'absence de HBr

- 1) Aspect thermique de la réaction lente
- 2) Interprétation des résultats expérimentaux de ZEELENBERG
- 3) Description détaillée des mécanismes de ramification
  - a) Isomérisations et décompositions des radicaux peroxy (tableau III)
  - b) Formation des hydroperoxydes moléculaires

## DEUXIEME PARTIE,

# OXYDATION ET COMBUSTION DE BASSE TEMPERATURE DU NEOPENTANE EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE BROMURE D'HYDROGENE

## CHAPITRE I

### MORPHOLOGIE

- A). Morphologie de l'oxydation et de la combustion de basse température des composés hydrocarbonés.
- B). Morphologie de l'oxydation et de la combustion du néopentane en l'absence et en présence de HBr.

#### I - Isochores.

- 1) Diagramme 50% néopentane - 50% oxygène
- 2) Diagramme néopentane - oxygène avec 1% de HBr

#### II - Isothermes.

- 1) Isotherme 300°C, sans HBr
- 2) Isotherme 300°C avec 0,2% de HBr

#### III - Influence de quantités croissantes de HBr.

- 1) Influence sur la morphologie
- 2) Influence sur la réaction lente

## CHAPITRE II

### RESULTATS ANALYTIQUES

- c) Décomposition des hydroperoxydes moléculaires (tableau IV)
  - d) Oxydation de l'isobutanal (tableau V)
  - e) Schéma réactionnel
- 4) Interprétation des résultats en fonction de la concentration
    - a) Concentrations élevées en hydrocarbure
    - b) Concentrations élevées en oxygène
  - 5) Interprétation des résultats en fonction de la température

## II - Mécanisme de l'oxydation en présence de HBr

- 1) Aspect macroscopique de la réaction lente
- 2) Interprétation des résultats analytiques en présence de HBr
- 3) Interprétation de l'influence de HBr sur le pic d'arrêt

## III - Calculs cinétiques

- 1) La ramification par les hydroperoxydes est négligeable
- 2) La ramification par les hydroperoxydes domine

## IV - Conclusion.

# TROISIEME PARTIE,

## OXYDATION ET COMBUSTION DE BASSE TEMPERATURE DU METHANE EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE BROMURE D'HYDROGENE

### I INTRODUCTION

## RESULTATS :

### I - Etude sommaire de la morphologie

- 1) Influence de HBr sur les limites
- 2) Etude de l'isotherme 440°C, sous 700 torrs

### II - Etude analytique de l'isotherme 440°C, sous 700 torrs

- 1) Oxydation en l'absence de HBr
- 2) Oxydation en présence de 0,2% de HBr

### III - Oxydation du bromure d'hydrogène

## DISCUSSION :

### I - Rappels de cinétique et interprétation

- 1) Généralités sur les réactions complexes
- 2) Signification physique de l'approximation de l'état quasi-stationnaire
- 3) Déterminations expérimentales de l'énergie d'activation d'une réaction
  - a) Réactions simples
  - b) Réactions complexes

### II - Oxydation du bromure d'hydrogène

### III - Oxydation de basse température du méthane (température inférieure à 550°C)

- 1) Concentrations élevées en hydrocarbure
- 2) Concentrations élevées en comburant
- 3) Effet de la température
- 4) Calculs cinétiques

IV - Oxydation du méthane en présence de bromure d'hydrogène

CONCLUSION

QUATRIÈME PARTIE

MORPHOLOGIE DES EXPLOSIONS  
NORMALES DE SECOND STADE  
DES COMPOSES HYDROCARBONES  
LES THEORIES DES LOBES

I - Introduction

II - Théorie de CHAMBERLAIN et WALSH

III - Théorie de MALHERBE et WALSH

IV - Théorie de WALSH

V - Nouvelle hypothèse

VI - Confrontations de la nouvelle hypothèse avec l'expérience

1) Considérations purement morphologiques

2) Modifications des lobes en utilisant des additifs

a) Influence de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde

b) Influence du bromure d'hydrogène

c) Influence de  $\text{NO}_2$

3) Mécanisme Lo

4) Variation de la période d'induction des réactions lentes en  
fonction de la concentration

- 5) Lobes et périodicité des flammes froides
- 6) Identification du mécanisme  $L_2$
- 7) Identification du mécanisme  $L_1$
- 8) Identification du mécanisme  $L_3$
- 9) Identification du mécanisme  $L_0$

VII - Interprétation de l'influence de  $NO_2$  sur les lobes

VIII - Conclusion.

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

B I B L I O G R A P H I E

--oo O oo--

## INTRODUCTION

--00 0 00--

L'oxydation par l'oxygène moléculaire des composés hydrocarbonés en présence de bromure d'hydrogène, a retenu l'attention de nombreux chercheurs lors de ces dernières années. En dépit de travaux importants, le mécanisme réactionnel n'est pas encore définitivement connu, et l'on remarque certaines divergences dans l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs, ce qui témoigne de la complexité du problème.

Les premiers effets ont été observés et analysés par RUST et ses collaborateurs (1,2,3,4,5). Ces auteurs ont montré que l'addition de HBr provoquait une diminution importante de la température nécessaire pour obtenir une oxydation appréciable. Des produits instables aux températures exigées pour les réactions d'oxydation sans additif ont été isolés et identifiés et des rendements élevés en produits spécifiques ont été obtenus dans le cas des hydrocarbures légers. Ces premières études ont montré en particulier, que si la molécule d'hydrocarbure comporte un carbone tertiaire, le produit principal de la réaction est un peroxyde organique (l'isobutane conduit à l'hydroperoxyde de tertibutyle) ; si elle comporte un carbone secondaire, l'oxydation est également sélective et fournit des cétones (le propane conduit à l'acéto-  
ne) et finalement si elle comporte un carbone primaire, on aboutit à un acide organique (l'éthane est oxydé en acide acétique).

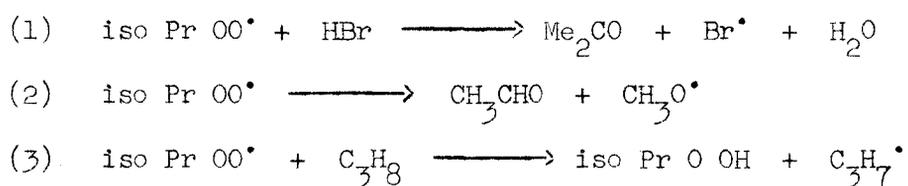
Plus récemment, les oxydations catalysées de l'acétaldéhyde (6), de l'isobutane (7,8), de l'isobutène (9), du toluène (10) et de divers composés organiques (11) ont permis aux chercheurs de suggérer que l'influence promotrice de HBr pouvait être attribuée à sa réaction avec des composés intermédiaires peroxydiques engendrant des réactions en chaînes ramifiées.

Néanmoins pour la majorité des auteurs anglais, l'effet catalytique de HBr porte essentiellement sur les étapes d'initiation et de formation de peroxydes moléculaires de la réaction. Les étapes initiales de la réaction seraient accélérées par la formation directe d'atomes de brome provenant de

l'action de HBr sur  $O_2$ . Ce processus se produirait plus rapidement que la réaction entre l'hydrocarbure et l'oxygène, mais pourtant ne serait pas important au cours de l'oxydation des aldéhydes. De même la formation des hydroperoxydes moléculaires par les réactions d'abstraction d'hydrogène lors de l'attaque par des radicaux peroxy, se ferait plus facilement, les énergies de dissociation des liaisons H - Br et C - H primaire étant respectivement 87 et 98 Kcal environ.

Les auteurs russes et en particulier MAIZUS et EMANUEL (12,13) proposent une conception totalement différente du mécanisme de la réaction catalysée par HBr. Cette réaction ne serait pas une simple réaction en chaînes (suite d'étapes élémentaires : initiation, propagation, ramification, rupture) et son déroulement se ferait en deux stades bien distincts : formation dans un premier stade d'un produit intermédiaire très efficace, par une réaction en chaînes ramifiées, avec la participation du catalyseur ; ensuite il y aurait décomposition de ce produit intermédiaire formé mais cette fois ci, par un processus en chaînes linéaires.

Dans le cas du propane, on peut encore citer les travaux récents de VOEVODSKII et ses collaborateurs (14) qui proposent un mécanisme basé sur les trois réactions compétitives :



L'importance des quantités de bromure d'hydrogène (5 à 20%) dans le milieu réactionnel était telle qu'il s'agissait plutôt d'une addition de HBr, qu'une catalyse par HBr. D'autre part, la plupart du temps, ces études n'ont porté que sur la réaction lente. MAIZUS et EMANUEL (15) sont les rares auteurs à avoir signalé un déplacement des limites d'explosions. Lors de la combustion de l'acétaldéhyde en présence de 5% de HBr, ils constatent en effet, un abaissement de la limite des explosions froides de 50° environ.

Il nous a semblé intéressant de commencer une étude systématique de l'influence de faibles quantités de HBr à partir de bases morphologiques. La détermination de la morphologie c'est-à-dire de l'ensemble des limites critiques, en fonction des paramètres pression, température et concentration est en effet absolument indispensable avant d'entreprendre une étude de détail sur des bases analytiques et cinétiques.

--oo 0 oo--

PREMIERE PARTIE

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

--OO O OO--

## I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

-----

L'appareil que nous avons construit est une variante du "pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER (16). Nous l'avons considérablement perfectionné en vue de l'étude de l'oxydation des hydrocarbures en présence de bromure d'hydrogène.

Il est représenté schématiquement sur la fig. 1 et comprend essentiellement :

- une enceinte à réaction
- une installation d'obtention du vide
- une installation de stockage et d'introduction des gaz
- des manomètres

### 1) Enceinte à réaction :

L'enceinte à réaction comprend : un réacteur cylindrique en pyrex de 10 cm de longueur et 22 mm de diamètre intérieur. Un ajutage constitué par un tube de 6 mm de diamètre intérieur permet l'introduction puis l'évacuation des gaz ; il est placé légèrement en-dessous du réacteur, de façon qu'il ne puisse pas en gêner l'observation, et afin d'empêcher des rentrées de gaz frais. Le réacteur enveloppé par un manchon en duralumin qui assure ainsi une meilleure homogénéisation de la température, est placé dans un four électrique tubulaire.

Le four électrique est obstrué à une extrémité par un bouchon d'amiante présentant deux petits orifices livrant passage l'un à l'ajutage, l'autre à la gaine du thermocouple. A l'autre extrémité du four est fixé un tombac derrière lequel se trouve un photomultiplicateur. Le circuit de chauffage du four est intercalé dans un dispositif électrique, stabilisé par un régulateur automatique de tension M.C.B. de 300 volts - ampères utilisant les phénomènes de résonance et de saturation magnétique. Le réglage du four à la température voulue s'obtient par l'intermédiaire d'un alternostat FERRIX. Dans ces conditions la température est maintenue constante à  $\pm 1^\circ$ . Elle est repérée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel, relié à un pyromètre potentiomètre MECI.

2) Installation de vide :

Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes BAUDOUIN placée en série avec une trompe à vapeur de mercure susceptible de fournir un vide de  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  torr. Des pièges à azote liquide permettent d'améliorer sa qualité et éventuellement d'arrêter les produits de combustion au moment du pompage.

Une pompe auxiliaire assure l'évacuation des produits réactionnels.

3) Installation de stockage et d'introduction des gaz :

Elle comprend plusieurs types de récipients :

- 3 ballons de 10 litres dans lesquels on stocke de l'oxygène
- 10 ballons de 2 litres destinés à être mis directement en communication avec le réacteur, contiennent selon le cas, le mélange hydrocarbure-oxygène ou hydrocarbure-oxygène-bromure d'hydrogène, dans des proportions déterminées.

Pour remplir ces différents éléments, nous avons placé un piège pouvant être refroidi par le mélange acétone-carboglâce ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) qui condense les impuretés liquéfiables de l'oxygène.

4) Manomètres :

Deux types de manomètres sont utilisés :

- un manomètre à mercure pour mesurer la pression des gaz. La surface libre du mercure est recouverte d'une petite couche d'huile de silicone, afin d'éviter l'attaque du mercure quand on travaille en présence de HBr.
- un manomètre différentiel permettant de mesurer la variation de pression au cours de la réaction .

L'appareil comprend en outre :

- une pompe TOPPLER.

- un dispositif permettant de réaliser la synthèse de HBr, qui comprend principalement une ampoule à brome s'emboitant au moyen d'un rodage dans un petit ballon contenant du naphthalène, une colonne remplie de naphthalène, puis deux pièges susceptibles d'être refroidis à  $-180^{\circ}\text{C}$ .
- un manomètre à huile de silicone Siss SI 702, pour mesurer les faibles pressions de HBr. Cette huile de densité 1,07 à  $25^{\circ}\text{C}$ , possède toutes les propriétés requises pour ce genre de travail, et notamment elle a un poids moléculaire élevé et une tension de vapeur pratiquement nulle à température ordinaire, mais surtout elle résiste parfaitement à l'oxydation.
- enfin un dispositif de piégeage à la sortie du réacteur qui permet l'analyse chimique des produits à divers stades du déroulement de la réaction .

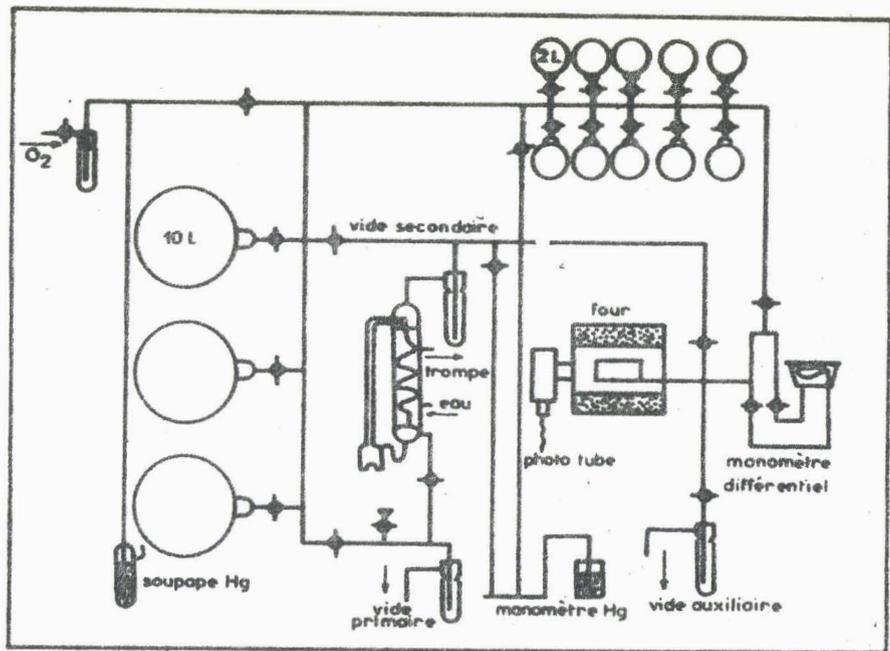


Fig. 1

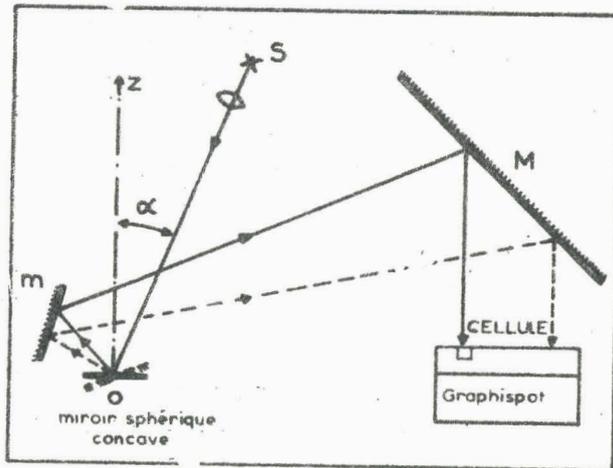


Fig. 2

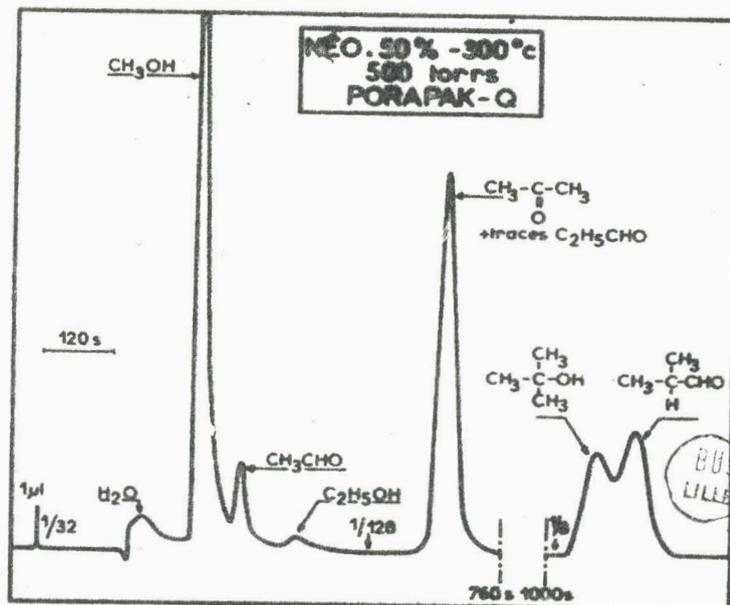


Fig. 3

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

---

Les expériences sont réalisées de deux façons : ou bien le mélange des trois constituants est introduit à une certaine pression dans le réacteur préalablement vidé et maintenu à température constante ; ou alors on introduit d'abord dans le réacteur une pression très faible de HBr, puis le mélange hydrocarbure-oxygène.

La réaction se produit, se manifestant à l'échelle macroscopique par une variation de pression et une émission lumineuse, dont on suit l'évolution en fonction du temps.

### 1) Mesure de la variation de pression.

La variation de pression est mesurée à l'aide du manomètre différentiel, constitué essentiellement par une jauge de FORD. Cet appareil basé sur la déformation d'une membrane de silice très mince a l'avantage d'avoir un temps de réponse très faible. FRELING (17) avec ce type de jauge avait mis au point une technique d'enregistrement à l'aide d'un spot lumineux et d'un tambour tournant recouvert de papier photographique. Nous avons remplacé ce tambour tournant par un suiveur de spot de marque SEFRAM, qui enregistre directement la variation de pression en fonction du temps. Le circuit optique permettant l'enregistrement est représenté schématiquement sur la fig. 2.

L'image du filament de la source lumineuse S donnée par un petit miroir sphérique concave O solidaire de la membrane, se forme sur la cellule photo-résistante du graphispot, après deux réflexions, successivement sur les miroirs plans m et M. Le miroir plan m et le projecteur sont réglables verticalement et horizontalement, le miroir M est orientable dans toutes les directions. On peut alors régler le projecteur et l'optique de façon à obtenir sur le plan d'utilisation un spot rectangulaire le plus lumineux possible de 20 à 30 mm de hauteur et 4 à 6 mm de largeur, nécessaire pour que le graphispot fonctionne dans de bonnes conditions.

2) Mesure de l'émission lumineuse :

L'évolution de la réaction peut être également suivie par la mesure de l'émission lumineuse, grâce au photomultiplicateur placé dans l'axe du four. Le photomultiplicateur utilisé (IP 21) de marque RCA, est alimenté par une haute tension ALS 349 de marque CRC. Le signal électrique résultant est enregistré aux bornes d'une résistance de 220 K $\Omega$  sur un enregistreur de marque VARIAN G 10. Cette méthode a été mise au point par LUCQUIN (18).

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

### III - METHODES D'ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION

-----

L'évolution de la réaction peut également être suivie en dosant les divers produits formés en fonction du temps. Comme ils sont extrêmement nombreux, il n'est pas évidemment question de les doser tous. Nous nous contenterons de suivre ceux qui semblent jouer un rôle important dans la réaction.

A la sortie du réacteur, un circuit annexe en relation d'une part avec le réacteur, d'autre part avec la pompe auxiliaire de vidange du réacteur, comporte deux pièges ou un tube en U susceptibles d'être refroidis par de l'azote liquide. Nous opérons toujours de la façon suivante :

- Une manipulation sans dosage qui permet de repérer exactement le lieu et l'instant de l'analyse des produits.
  
- Une manipulation avec dosage s'effectuant dans les mêmes conditions paramétriques que la précédente. Au moment opportun, par la pompe auxiliaire on refroidit brutalement les produits de la réaction, qui, grâce à l'azote liquide, restent figés. On les réchauffe à température ambiante puis on les reprend par une certaine quantité d'eau distillée (0,5 cm<sup>3</sup> pour les dosages par chromatographie, 20 cm<sup>3</sup> pour les dosages par polarographie et pH métrie) De cette façon, seuls les produits solubles dans l'eau sont analysés.

En ce qui concerne le dosage des produits gazeux, on opère par simple détente des produits de réaction dans un volume beaucoup plus grand que celui du réacteur. Pour cela il suffit au moment opportun, de mettre le réacteur en communication avec le compartiment d'une pompe Toppler de capacité 1 litre. Après détente, au moyen de la pompe Toppler les produits sont comprimés dans le tube en U, placé entre le réacteur et le volume de détente. De cette façon on a une grande quantité de matière à analyser.

#### 1) Analyses chromatographiques :

Le chromatographe utilisé, de marque AEROGRAPH du type 600-C à ionisation de flamme, est relié à un enregistreur HONEYWELL dont la gamme

d'enregistrement est de 1 mV. Le chromatographe a été équipé d'une colonne PORAPAK Q 120/150 de 3 mètres de longueur, permettant la séparation assez efficace des produits oxygénés suivants, dans l'ordre de passage : le méthanol, l'acétaldéhyde, l'éthanol, l'acétone plus le propanal, le tertiobutanol et l'isobutanol. La colonne est à une température de 200°C et l'injecteur à 260°C, le gaz porteur utilisé est de l'azote R avec un débit de 40 ml/mn ; le débit d'hydrogène est de 40 ml/mn.

La fig. 3 représente un chromatogramme type obtenu au cours d'une manipulation, lors de l'oxydation d'un mélange à 50% de néopentane, à une température de 300°C et sous une pression de 500 torrs.

Le pic de l'acétone ne présente aucune déformation sur ses flancs, déformations qui pourraient être dues à la présence de l'isopropanol comme l'a montré l'injection du mélange de ces différents composés pris à l'état pur.

L'injection dans le chromatographe se fait avec une seringue de 1 ml.

Dans une seconde étape, nous avons équipé le chromatographe d'une colonne HALLCOMID à 15% sur chromosorb 80/100, qui permet surtout d'obtenir un pic de tertiobutanol bien défini et bien séparé des autres pics. Cette colonne sépare les produits oxygénés suivants, dans l'ordre de passage : l'acétaldéhyde, l'acétone plus le propanal, le méthanol, l'isobutanol, l'éthanol et le tertiobutanol.

Nous avons également utilisé un chromatographe de marque AEROGRAPH du type 90 P4 à catharomètre muni d'une vanne à gaz, dans le but principal de doser l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique. A cet effet, pour avoir l'anhydride carbonique nous avons utilisé une colonne à 20% d'hexadécane sur firebrick 42/60 avec l'appareil à température ambiante, gaz porteur : hydrogène avec un débit de 60 ml/mn. L'oxyde de carbone, l'oxygène et le méthane sont dosés sur une colonne à tamis moléculaire 5A de 1,8 m ; gaz porteur : hydrogène à 150 ml/mn, température injecteur 77°, colonne 94°, détecteur 70° et collecteur 60°C. Nous tenons à remercier ici notre camarade DECHAUX qui a mis son appareil à notre disposition pour la réalisation de ces dernières expériences.

L'identification des différents pics a été faite par comparaison des temps de rétention avec ceux d'échantillons connus et par la méthode de renforcement des pics.

La faible quantité de matière mise en jeu (inférieure le plus souvent à  $10^{-5}$  mole) ne permet pratiquement pas l'emploi d'aucune autre méthode d'identification.

Toutes les opérations ont été effectuées avec le maximum de standardisation pour limiter la durée et diminuer les risques d'irréproductibilité.

## 2) Analyses polarographiques :

L'analyse de certains produits a été effectuée en milieu aqueux par polarographie où l'on enregistre la tension appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse et l'intensité du courant qui traverse la cellule à chaque tension. L'amplitude des paliers d'intensité de la courbe enregistrée est proportionnelle à la concentration des corps électrolysés. La valeur de la tension de demi-palier, propre à chaque corps réduit, permet ou facilite son identification relative.

Depuis SHTERN et POLAK (19), de nombreux chercheurs utilisent cette méthode pour doser des peroxydes (20), des hydroperoxydes et du peroxyde d'hydrogène (21), du peroxyde d'hydrogène et du formaldéhyde (22), du peroxyde d'hydrogène et des aldéhydes (23), tout en soulignant la difficulté de doser un mélange de l'ensemble de ces produits.

Le polarographe utilisé est un RADIOMETER du type PO4, avec une électrode à goutte de mercure reliée à une électrode de référence au calomel saturé. Les électrolytes employés sont une solution de chlorure de lithium 0,05 M pour le dosage du peroxyde d'hydrogène (potentiel de demi-vague : - 0,9 volt), et d'hydroxyde de lithium 0,05 M pour le dosage du formol (potentiel de demi-vague : - 1,7 volt) et des aldéhydes solubles dans l'eau (potentiel de demi-vague : - 1,9 volt).

Un étalonnage préalable a été réalisé en effectuant des dosages du peroxyde d'hydrogène par manganimétrie et iodométrie, et du formaldéhyde par le dimédon.

Les gaz dissous notamment l'oxygène ont été chassés par un barbotage préalable de 15 mn dans l'azote.

3) Dosages acidimétriques :

Nous avons utilisé un pH mètre classique RADIOMETER à électrode de verre, dont l'électrode de référence est une électrode au calomel. L'étalonnage de l'appareil permet ensuite de lire directement le pH de la solution. Ceci permet donc, quel que soit l'acide organique présent dans le milieu, d'en déterminer le nombre total de moles.

IV - PRODUITS UTILISES  
-----

- L'oxygène, le méthane et l'éthane proviennent de la Société "l'Air Liquide". Le méthane et l'éthane à 99,9% de pureté sont utilisés sans purification préalable. L'oxygène est purifié par passage dans un piège refroidi à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

- Le néopentane, le pentane et le méthyl-2 pentane sont ceux de la PHILLIPS PETROLEUM COMPANY. Ce sont du "Research Grade" titrant 99,97% de pureté.

- Le bromure d'hydrogène est obtenu par l'action du brome sur du naphthalène. Il est d'abord récupéré dans un piège refroidi à  $-180^{\circ}\text{C}$ , puis distillé à une température inférieure à  $-80^{\circ}\text{C}$ , pour éliminer les traces de brome. La fraction médiane du distillat est recueillie dans un ballon dont l'extérieur est peint en noir pour éviter toute action de la lumière extérieure.

- Les mélanges gazeux, hydrocarbure-oxygène-bromure d'hydrogène, sont réalisés en deux temps. On prépare, suivant la méthode des pressions partielles en considérant les gaz comme parfaits, un mélange contenant 4% de HBr, 48% d'hydrocarbure et 48% d'oxygène ; ce mélange est ensuite dilué dans des proportions déterminées, avec de l'hydrocarbure et de l'oxygène, afin d'obtenir avec le maximum de précision des mélanges contenant de très faibles quantités d'additifs (de l'ordre de 0,1% au besoin).

DEUXIEME PARTIE

OXYDATION ET COMBUSTION DE  
BASSE TEMPERATURE DU NEOPENTANE EN  
L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE BROMURE  
D'HYDROGENE

--oo O oo--

## INTRODUCTION

--oo O oo--

Le néopentane a été choisi de préférence à un autre hydrocarbure en raison de sa structure particulière (quatre carbones primaires) mais surtout parce qu'une étude préliminaire a montré qu'il était de beaucoup le plus sensible à l'action de HBr.

Un diagramme d'explosion du néopentane 50%, ainsi qu'une étude morphologique des mélanges pentane-néopentane ont été publiés en 1958 par LUCQUIN (24). La même année, BEN AIM et LUCQUIN (25), en mesurant l'élévation de température qui se produit au cours de la réaction lente, ont mis en évidence deux maximums de température, dont manifestement le premier conduit à la flamme froide.

Les travaux de ENGEL (26) s'appuient sur une pyrolyse induite du néopentane en isobutène et méthane, chaque molécule d'oxygène consommée fournit 5 à 15 molécules de produits.

En 1962, ZEELLENBERG (27) a été le premier à entreprendre une étude sur des bases analytiques. Par chromatographie il a mis en évidence les produits suivants : isobutène, acétone, isobutanal, diméthyl-2 propanal, méthanol, diméthyl-2 propanol, oxyde d'isobutène, époxyde 1-3 diméthyl propane, propane, gaz carbonique, acétaldéhyde, oxyde de propène, alcool tertiaire butylique et eau. Il a suivi leur accumulation en fonction du temps mais malheureusement pour une seule concentration.

EGRET, SOCHET et LUCQUIN (28) en travaillant avec des mélanges méthane-néopentane ont mis en évidence sur la limite des explosions de second stade, un nouveau lobe qu'ils ont appelé  $L_3$  pour respecter la terminologie proposée par WALSH (29).

Signalons enfin les travaux récents effectués par FISH (30), DRYSDALE et NORRISH (31), ainsi que ceux de BAKER, BALDWIN et WALKER (32).

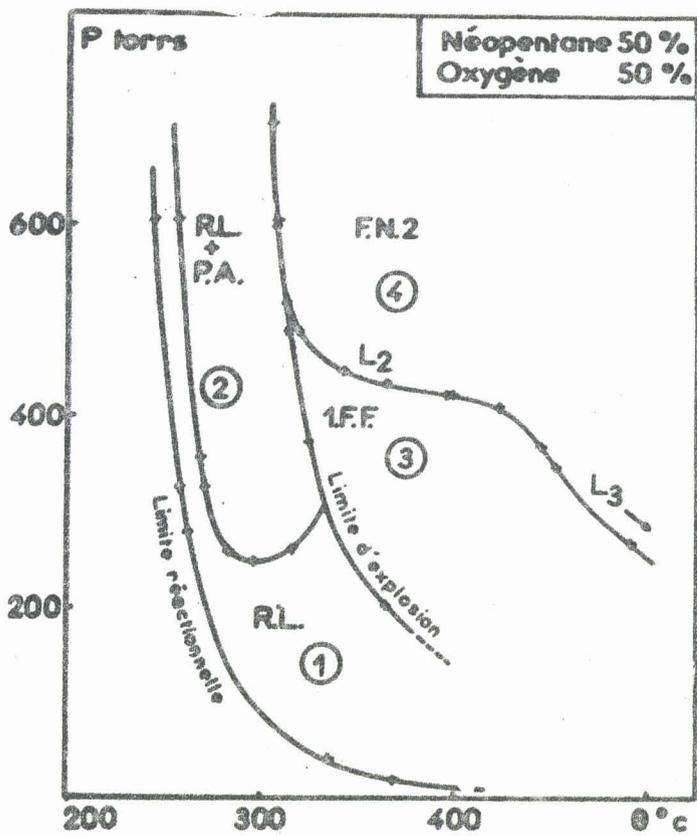


Fig. 4

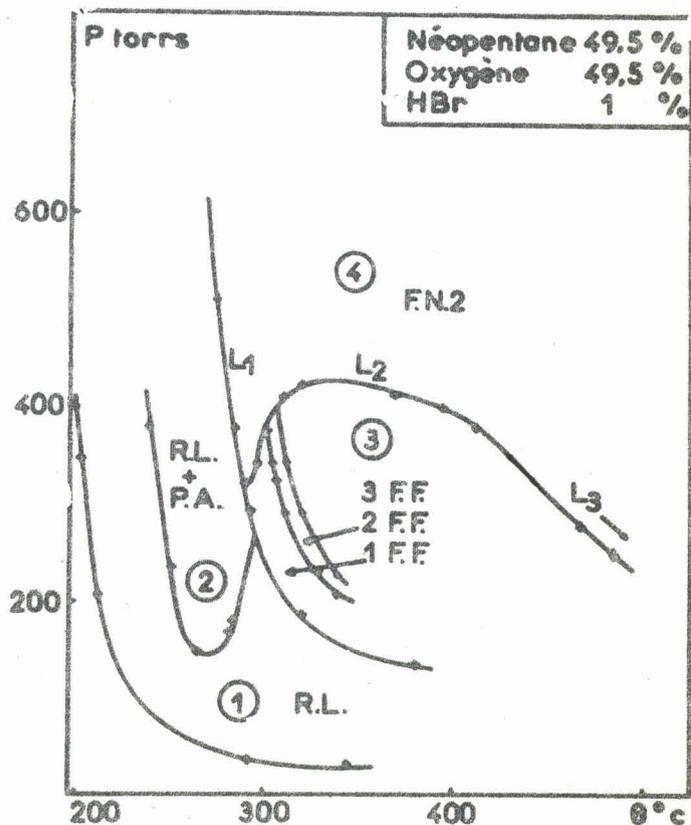


Fig. 5

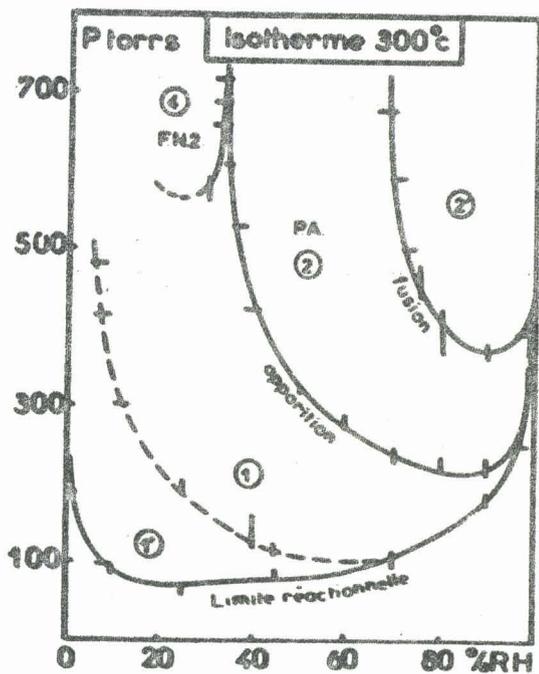


Fig. 6

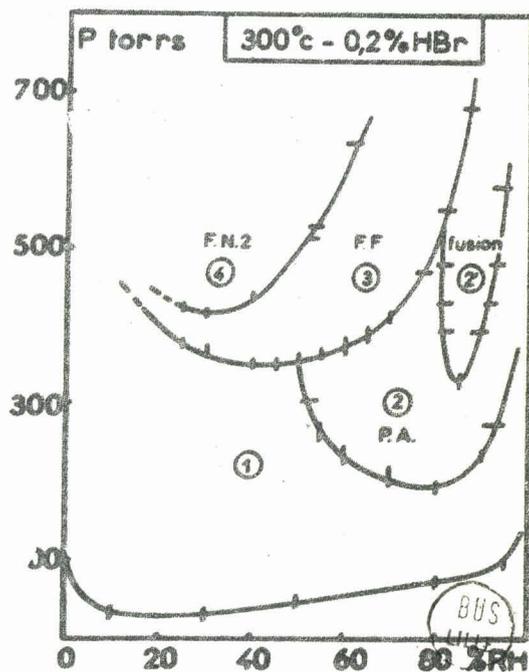


Fig. 10

C H A P I T R E I

M O R P H O L O G I E

--oo O oo--

La détermination de la morphologie c'est-à-dire de l'ensemble des limites critiques, en fonction des paramètres pression, température et concentration est absolument indispensable avant d'entreprendre une étude de détail sur des bases analytiques et cinétiques. Ces limites, et en particulier celle qui existe entre les flammes froides et les flammes normales de second stade, permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur le mécanisme de l'oxydation. Envisageons tout d'abord, quelques considérations générales sur les liens qui existent entre la réaction d'oxydation et de combustion et la morphologie. Ensuite nous ferons une étude complète de la morphologie de l'oxydation de basse température du néopentane en l'absence et en présence de bromure d'hydrogène.

A). MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION ET DE LA COMBUSTION DE BASSE TEMPERATURE DES COMPOSES HYDROCARBONES :

L'étude de l'oxydation et de la combustion des composés hydrocarbonés dite de basse température se fait généralement à des températures inférieures à 400°C pour la plupart des corps et 550°C pour le méthane.

Dans ces conditions, le diagramme d'inflammation (pression, température) des combustibles, avec lesquels on observe des flammes froides divise le plan en trois régions :

- La zone de réaction lente en chaînes ramifiées extérieure au domaine des flammes froides. La limite d'apparition de la réaction lente est appelée "limite réactionnelle" (18) et elle correspond à la condition critique  $\varphi = 0$  ( $\varphi$  étant le facteur de ramification) (33). L'introduction de la notion de limite réactionnelle a d'ailleurs permis à LUCQUIN et BEN AIM(18,33)

de proposer un nouveau mode d'exposition de la théorie des réactions en chaînes, et de donner dans une étude remarquable, une explication plus générale et plus logique de certains phénomènes observés et notamment la périodicité des flammes froides.

- Le domaine des explosions froides qui éventuellement peut se subdiviser en domaines à flammes froides multiples.

- Le domaine de flammes normales de second stade, dans lequel on observe d'abord une explosion peu lumineuse qui est une flamme froide, suivie immédiatement par une flamme normale bien plus intense. On explique ceci en disant que la flamme froide, en échauffant les gaz et laissant derrière elle une certaine quantité de produits d'oxydation partielle, modifie la concentration et la nature du mélange. Ce qui se traduit par l'apparition d'une flamme normale dans une zone où elle ne devrait pas se produire si elle n'était pas précédée par une flamme froide.

B). MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION DU NEOPENTANE EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE BROMURE D'HYDROGENE :

Les résultats expérimentaux que nous présentons concernent principalement : deux diagrammes isochores que nous avons déjà publiés (34,35,36) l'un sans HBr, l'autre avec 1% de HBr, deux diagrammes isothermes (sans HBr et avec 0,2% de HBr) (35) et finalement, l'influence de quantités croissantes de HBr ajoutées.

I - ISOCHORES :

1) Diagramme 50% néopentane - 50% d'oxygène (fig. 4) :

Ce diagramme diffère notablement de ceux de la plupart des autres hydrocarbures par l'absence de périodicité dans le domaine d'inflammation froide  $\beta$ . Cette absence est totale quelle que soit la concentration (fig. 4). Il est à signaler que ce cas est absolument unique. En effet, pour tous les composés organiques étudiés qui présentent un mécanisme de basse température il existe toujours une périodicité.

La limite du domaine 4 des explosions de second stade (F.N.2.) comporte deux lobes  $L_2$  et  $L_3$  (ce dernier non représenté ici se situe vers  $550^\circ\text{C}$ ) (5).

La zone 1 est le domaine de la réaction lente (R.L.) en chaînes ramifiées, la zone 2 celui du "pic d'arrêt" (P.A.) qui consiste en une accélération subite et momentanée de la réaction accompagnée par une pulsation lumineuse (18,37,38).

La courbe de gauche est la limite de luminescence ou limite réactionnelle. Elle correspond sensiblement à la disparition de la réaction en chaînes ramifiées.

2) Diagramme néopentane - oxygène avec 1% de HBr (fig. 5) :

Comme il est facile de le constater, la présence de 1% de HBr modifie considérablement le diagramme de la fig. 4 et donc le mécanisme de la réaction néopentane - oxygène. Examinons les différents domaines les uns après les autres :

ZONE 1 : L'effet promoteur de HBr se caractérise en un point de cette zone par une diminution importante de la période d'induction et une augmentation de la vitesse maximale de la réaction. (Nous définissons la vitesse de la réaction par la dérivée de la courbe de variation de pression totale et la période d'induction par le temps qui sépare l'instant de l'introduction des gaz dans le réacteur, jusqu'au maximum de vitesse). On constate aussi un abaissement de  $50^\circ\text{C}$  environ de la limite réactionnelle.

ZONE 2 : Le domaine d'existence du pic d'arrêt subit une translation vers les basses pressions et les basses températures. Le relèvement de sa limite du côté des hautes températures ou coefficient négatif de température est plus accentué.

ZONE 3 : L'apparition d'une périodicité permet de tracer les limites d'explosions d'une deuxième et d'une troisième flamme froide. Comme EMANUEL l'avait signalé à propos de l'acétaldéhyde, nous constatons aussi un abaissement de la limite d'explosions (environ 40°C).

ZONE 4 : La limite des explosions de second stade est considérablement modifiée. On remarque essentiellement l'apparition d'un nouveau lobe que nous avons appelé  $L_1$ , par analogie avec les courbes du propane et du butane.

## II - ISOTHERMES :

### 1) Isotherme 300°C, sans HBr (fig. 6) :

Vers les hautes pressions et à gauche se situe le domaine des explosions de second stade (F.N.2.). La zone de réaction lente (R.L.) est complexe. Le domaine 2 est compris entre la limite d'apparition du pic d'arrêt et la "limite de fusion". Il correspond à une réaction lente suivie de son pic d'arrêt, celui-ci étant séparé du maximum d'intensité lumineuse par un certain intervalle de temps.

Le domaine 2', à partir de la limite de fusion jusqu'à la limite réactionnelle du côté des grandes concentrations en hydrocarbure est celui où le pic d'arrêt se superpose au maximum d'intensité lumineuse de la réaction lente.

Vers les hautes concentrations en comburant, le domaine compris entre la limite réactionnelle et la limite d'apparition du pic d'arrêt se sépare en deux parties 1 et 1'. Dans la zone 1, les enregistrements lumineux font apparaître deux maximums d'intensité lumineuse, bien distincts seulement aux faibles concentrations en hydrocarbure. Dans la zone 1', seul subsiste le premier phénomène.

Ce dernier possède les propriétés suivantes : il se manifeste seul apparemment sans période d'induction, du côté des grandes concentrations en oxygène et vers les basses pressions (fig. 7). Il n'est plus décelable aux

concentrations plus élevées en hydrocarbure. On peut légitimement penser que le mécanisme qui en découle diminue d'importance quand la concentration en hydrocarbure augmente. Ceci est confirmé par le relèvement de la limite réactionnelle vers les grandes concentrations en hydrocarbure. Il ne se manifeste nettement qu'à partir d'une certaine température (inférieure à 290°C pour le mélange 50%), mais alors à partir de ce moment, quand la température croît, il s'accroît très rapidement et devient prépondérant (fig. 8). Il est alors normal de penser que c'est ce premier phénomène qui est surtout à l'origine de l'explosion froide.

Quant au deuxième maximum d'intensité lumineuse, il se produit toujours après le maximum de vitesse de la réaction (écart qui peut être de plusieurs minutes). Aux concentrations élevées en oxygène, quand la température s'élève, il vient se confondre avec le premier maximum, apportant éventuellement une légère contribution à l'élaboration de l'explosion froide (fig. 8). Enfin, sa période d'induction augmente avec la concentration en hydrocarbure (fig. 9).

2) Isotherme 300°C avec 0,2% de HBr (fig. 10) :

La présence de 0,2% de HBr, modifie considérablement l'aspect du diagramme de la fig. 6. Examinons rapidement les différents domaines :

ZONES 3 et 4 : Comme nous l'avons déjà signalé, la présence de HBr, a pour effet d'abaisser les limites d'explosions. Avec 0,2% il apparaît un domaine d'explosions froides (F.F.) et le domaine des explosions de second stade (F.N.2.) est agrandi. On constate que l'action promotrice de HBr est plus marquée du côté des hautes concentrations en hydrocarbure. En effet, le domaine des explosions subit une translation très accentuée vers les basses pressions et vers la droite du diagramme.

ZONE 2 : Le domaine 2 d'existence du pic d'arrêt séparé du maximum d'intensité lumineuse subit un léger rétrécissement de part et d'autre du diagramme.

ZONE 2' : Le rétrécissement signalé plus haut pour le domaine 2, s'accroît considérablement pour le domaine de "fusion". Du côté des hautes concentrations en hydrocarbure le pic d'arrêt se sépare de nouveau du maximum d'intensité lumineuse de la réaction.

ZONE 1 : Il n'est plus possible de délimiter les deux domaines 1 et 1', les deux phénomènes sont confondus. Pour retrouver les deux maximums d'intensité lumineuse, dans l'oxydation avec additif, il faut se placer à des températures inférieures à 290°C. La limite réactionnelle est nettement plus abaissée à droite du diagramme, qu'à gauche. Et cet effet promoteur, plus prononcé du côté des hautes concentrations en hydrocarbure, est confirmé par l'allure de la courbe des périodes d'induction du maximum d'intensité lumineuse. Contrairement à ce qui se passait dans la combustion en l'absence de HBr, la période d'induction diminue quand la concentration en hydrocarbure augmente (fig. 9).

### III - INFLUENCE DES QUANTITES CROISSANTES DE HBr :

L'influence de quantités croissantes de HBr ajoutées se traduit de la manière suivante :

#### 1) Influence sur la morphologie :

Les déplacements des limites et d'une manière générale les modifications de la morphologie sont obtenues avec des quantités très faibles de HBr. En effet, le diagramme isochore avec 0,5% présente déjà d'une manière nette toutes les modifications que nous avons indiquées avec le 1%, et notamment l'apparition des trois flammes froides et d'un lobe  $L_1$  déjà très prononcé.

#### 2) Influence sur la réaction lente :

C'est sur la réaction lente que l'influence de HBr se traduit de la façon la plus frappante. Des enregistrements obtenus avec des quantités croissantes de HBr, sont reportés sur la fig. 11. Les grandeurs physico-chimiques dont nous allons parler sont définies sur la fig. 12.



L'ensemble des résultats expérimentaux est matérialisé sur la fig. 13. On constate que :

- La période d'induction ( $\tau$ ) de la réaction lente diminue quand on passe de 0 à 0,2% de HBr, ensuite elle reste sensiblement constante.
- L'intervalle de temps (écart entre les deux courbes  $\tau_{I_M}$  et  $\tau$ ) qui sépare le maximum de vitesse du maximum d'intensité lumineuse de la réaction, diminue entre 0 et 0,4%. Au delà de 2%, ces deux maximums sont pratiquement confondus.
- Le temps au bout duquel se produit le pic d'arrêt ( $\tau_{P.A.}$ ) diminue notablement entre 0 et 1%, ensuite il reste presque stationnaire.
- L'intensité lumineuse du pic d'arrêt ( $I_{P.A.}$ ), sensiblement constante jusqu'à 0,6%, passe par un maximum aux environs de 1,2%, puis décroît. Au delà de 2%, le pic d'arrêt ne se produit plus.
- Enfin, la vitesse maximale de la réaction  $W_M$  croît jusqu'à 2%, ensuite, elle reste pratiquement stationnaire.

## C H A P I T R E II

### R E S U L T A T S A N A L Y T I Q U E S

--oo O oo--

#### A) INTRODUCTION :

Les réactions d'oxydation et de combustion des composés hydrocarbonés présentent un certain nombre de caractères communs qu'il est commode d'expliquer si l'on utilise la théorie des chaînes ramifiées dégénérées. En particulier, le fait que ces réactions soient auto-accélérées et qu'elles présentent parfois de longues périodes d'induction peut s'expliquer par la formation d'un composé intermédiaire relativement stable, obtenu par une réaction en chaînes linéaires. Ce composé est responsable de la ramification des chaînes. Il en résulte une augmentation de la concentration des centres actifs. Si tous les auteurs sont d'accord pour admettre ce mécanisme général, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de fixer la nature et l'origine du produit intermédiaire et les processus qui conduisent à la ramification.

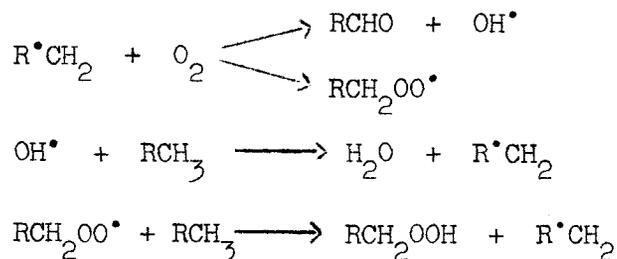
Rappelons que l'oxydation et la combustion des hydrocarbures a lieu selon deux mécanismes distincts, l'un de basse température entre 200 et 400°C, l'autre de haute température au-dessus de 400°C. Dans ces deux régions, les mécanismes sont évidemment différents. Si tous les auteurs admettent que les réactions se font par l'intermédiaire de radicaux libres, par contre aucune théorie ne semble pouvoir rendre compte de tous les faits observés.

Pour l'oxydation et la combustion de basse température des hydrocarbures il existe en gros trois théories. La première attribue un rôle important aux aldéhydes, la seconde aux hydroperoxydes moléculaires et la troisième aux oléfines.

1) Théorie aldéhydique :

Elle est défendue principalement par NORRISH (39) et par certains chercheurs russes : POLAK et SHTERN (40). Leur argument principal est basé sur le fait que la concentration des aldéhydes est toujours très grande par rapport à celle des peroxydes (41). L'analyse a montré qu'avant la flamme froide il y a accumulation exponentielle de ces deux catégories de composés. POLAK et SHTERN attachent beaucoup d'importance à l'expérience suivante : ils trempent le mélange réactionnel au cours de la période d'induction et détruisent les peroxydes. Le mélange porté à nouveau à la pression et à la température initiales, produit une flamme froide dont la période d'induction, ajoutée à celle précédant la trempe, est égale à celle de l'explosion réalisée dans les conditions normales. Ce résultat semble minimiser ainsi le rôle des peroxydes. Les partisans de cette théorie s'appuient également sur le rôle important du formaldéhyde dans la combustion du méthane et sur le fait que les additions d'aldéhydes diminuent les périodes d'induction des flammes froides.

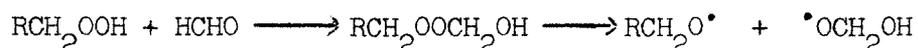
Selon NORRISH (39) dans les premières étapes de l'oxydation des hydrocarbures à basse température, entrent en jeu les processus suivants :



La réaction d'oxydation se produit suivant deux voies différentes, l'une fournit des aldéhydes (réaction principale) et l'autre un hydroperoxyde. NORRISH admet que, dans certains cas, l'hydroperoxyde peut être un agent de ramification à basse température, mais que cela ne modifie pas le mécanisme basé sur l'oxydation des aldéhydes.

LEWIS et VON ELBE (42) supposent que l'oxydation de basse température se fait par l'intermédiaire du radical peroxy qui est à l'origine

de deux types de réactions. La réaction principale correspond à une décomposition du radical  $RO_2^{\cdot}$  pour donner des aldéhydes, qui s'oxydent ultérieurement par attaque de la liaison C - H du groupement - CHO. La réaction secondaire conduit à l'hydroperoxyde qui se condense avec les aldéhydes pour donner un hydroxy-peroxyde. Ce dernier, par décomposition serait responsable de la ramification des chaînes :



### 2) Théorie peroxydique :

Les auteurs précédents ne nient pas la formation de peroxyde, mais ils ne pensent pas que la stabilité de ces composés soit suffisante, pour que leur accumulation entraîne l'explosion. NEUMANN et TOUTAKIN (43) ont montré qu'il était possible de déclencher une flamme froide à 200°C en ajoutant au mélange une tension de vapeur de peroxyde au moins égale à celle que l'on trouve dans leur propre explosion. D'autres arguments ont été apportés par BARDWELL et HINSHELWOOD (44) en faisant des analyses par des trempes, puis BLANCHARD (45) par spectroscopie de masse. Ces auteurs ont montré que les flammes froides étaient accompagnées d'une chute rapide de la concentration en peroxydes. En outre la diminution de pression initiale observée fréquemment au cours de l'oxydation des hydrocarbures est attribuée à la formation de peroxydes (46).

Des analyses par polarographie ont montré, que dans l'intervalle de températures 250-450°C, la plus grande partie des peroxydes est constituée par du peroxyde d'hydrogène (70%), l'autre partie contient des peroxydes organiques et des traces d'hydroperoxydes (41,47). Ces faits font ressortir que les hydroperoxydes se trouvent toujours sous forme de traces: ce point ne semble pas favorable à la théorie, et c'est pourquoi un certain nombre d'auteurs ne l'acceptent pas sous la forme simplifiée qui précède.

### 3) Théorie oléfinique :

La théorie oléfinique de KNOX (48) part de considérations tout à fait différentes. Elle admet tout d'abord la formation de l'oléfine possédant le même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure initial, puis

l'addition de radicaux, en particulier  $\text{HO}_2^\bullet$  sur la double liaison pour former des hydroperoxydes radicalaires, sur lesquels viennent s'additionner les molécules d'oxygène.

Mais, pour que ce mécanisme puisse jouer un certain rôle, une accumulation notable d'oléfine est nécessaire, ce qui ne semble pas être le cas dans le domaine des flammes froides, sauf du côté des hautes températures. De plus, comme le néopentane ne possède pas d'oléfine conjuguée cette théorie n'a qu'assez peu de rapport avec l'objet de ce travail, nous n'en parlerons pas davantage.

## B) RESULTATS ANALYTIQUES :

Pour compléter notre étude de l'oxydation du néopentane avec ou sans additif et pour essayer de trancher entre la théorie aldéhydique et la théorie peroxydique, nous avons entrepris l'analyse, en fonction du temps, d'un certain nombre de produits formés, par chromatographie et par pH métrie. Ces analyses ont été réalisées principalement dans les zones de réaction lente en chaînes ramifiées, sous 500 torrs, d'une part en gardant la température constante (290°C) et en faisant varier la concentration, d'autre part en gardant la concentration constante et en faisant varier la température de 250 à 300°C.

La comparaison des résultats avec ceux obtenus pour le néopentane en présence de bromure d'hydrogène, nous apportera de précieux renseignements sur le mécanisme de l'oxydation.

### I - ETUDE ANALYTIQUE DE L'ISOTHERME 290°C, SOUS 500 TORRS :

Nous avons suivi l'évolution d'un certain nombre de composés formés en fonction du temps, pour les concentrations 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90% en néopentane, à 290°C et sous 500 torrs.

Nous reportons tout d'abord les résultats de dosages en fonction du temps, concernant :

- la zone de réaction lente seule (mélange 30%)
- la zone de réaction lente avec pic d'arrêt séparé du maximum d'intensité lumineuse (mélange 50%)
- la zone où la réaction lente et le pic d'arrêt sont confondus (mélange 80%).

Dans ces trois exemples, convenablement choisis, nous pouvons tout d'abord constater des faits communs. On peut par exemple classer les différents corps dosés en deux catégories :

- ceux qui s'accumulent au cours du temps et qui peuvent alors être considérés comme des composés finals. Ce sont : les acides organiques, l'oxyde de carbone, l'acétone, le méthanol, l'anhydride carbonique et l'alcool tertiobutylique.
- ceux qui passent par un maximum au cours du temps et qui sont alors considérés comme des composés intermédiaires susceptibles de s'oxyder dans nos conditions expérimentales : l'isobutanal, l'acétaldéhyde, l'isobutène et le propène.

L'isobutanal apparaît dès le début de la réaction, passe par un maximum, bien avant le maximum d'intensité lumineuse de la réaction.

Les quantités d'acides organiques totales sont très importantes mais sont certainement surestimées. En effet, le dosage ne nous permet pas de distinguer entre les différents acides. Nous pouvons quand même penser, que l'acide isobutanoïque, provenant de l'oxydation de l'isobutanal est le plus important. Mais il ne faut pas négliger les quantités d'acide acétique d'acide formique et d'acide propanoïque formés lors de l'oxydation des aldéhydes correspondants. Pour évaluer approximativement le nombre de moles de ces acides, nous avons effectué un étalonnage de pH métrique avec des solutions d'acide propanoïque, dont le pKa égal à 4,87 est voisin de celui des autres acides (pKa de  $\text{CH}_3\text{COOH} = 4,75$ , pKa de  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH} = 4,84$ ). Dans ces conditions, on peut estimer que l'erreur commise sur les quantités d'acides est de l'ordre de 20 à 30% par excès. Mais ceci n'a pas tellement d'importance, car ce qui nous intéresse surtout ce sont les variations de concentrations de produits, qui peuvent se produire quand on travaille en présence et en l'absence de bromure d'hydrogène.

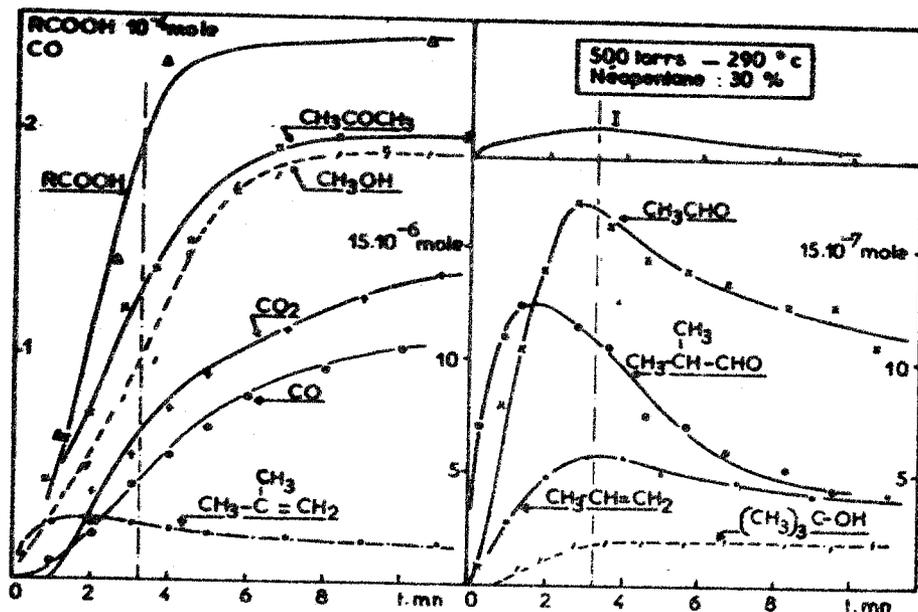


Fig. 14

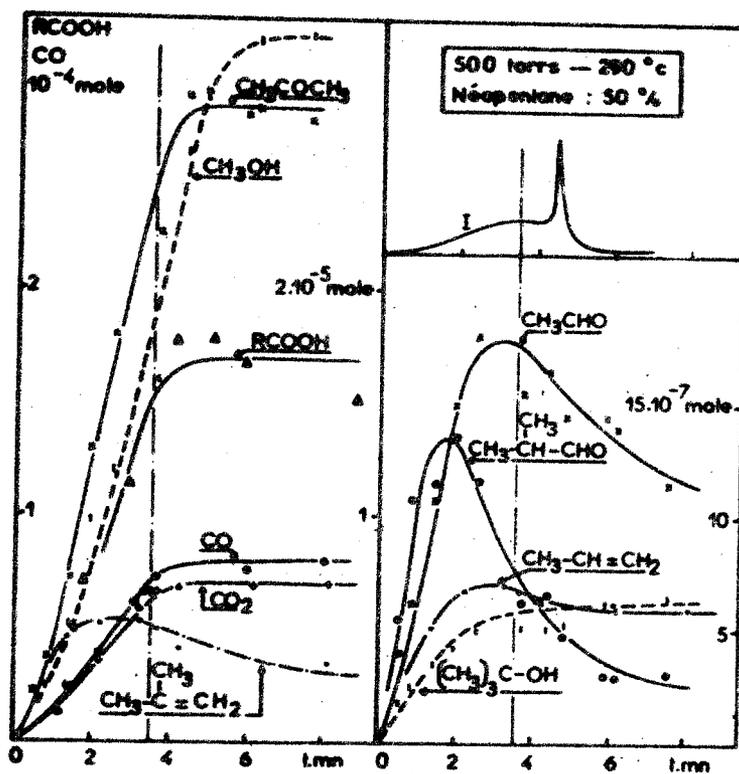


Fig. 15

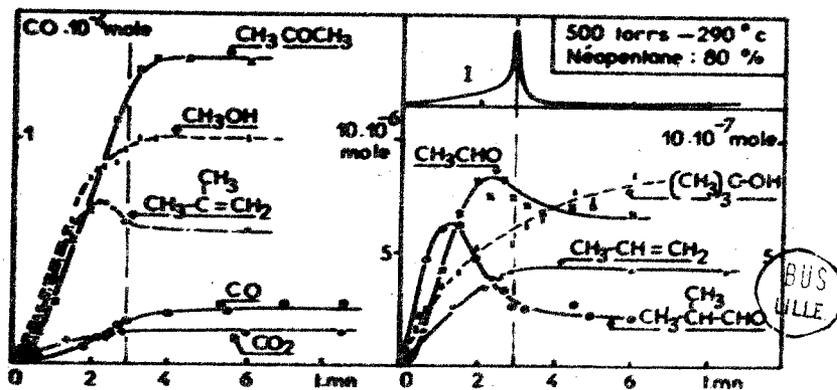


Fig. 16

BUS  
VILLE

1) Domaine de réaction lente seule (C = 30%) :

Sur la fig. 14 est représentée l'évolution de la quantité de produits accumulés en fonction du temps ainsi que l'intensité lumineuse de la réaction (I).

Les produits formés qui peuvent être considérés comme des composés finals sont dans l'ordre d'importance : - Les acides organiques et l'oxyde de carbone qui quantitativement l'emportent nettement sur tous les autres. Viennent ensuite, l'acétone et le méthanol en quantité sensiblement équivalente, puis l'anhydride carbonique et enfin en quantité vraiment très faible le tertiobutanol.

Les composés qui peuvent s'oxyder dans nos conditions expérimentales, atteignent alors un maximum au cours du temps. Ce sont l'isobutène et l'isobutanal qui passent par un maximum sensiblement en même temps, bien avant le maximum d'intensité lumineuse de la réaction, alors que les maximums d'acétaldéhyde et de propylène coïncident à peu près avec le maximum d'intensité lumineuse. L'isobutène qui passe par un maximum très aplati, apparaît néanmoins comme le composé le moins oxydable. La même remarque est valable pour le propylène. Ces deux oléfines se comportent presque comme des composés finals. L'accumulation d'acétaldéhyde tout comme celle de propylène présente une période d'induction par rapport à celle de l'isobutanal qui, il est bon de le rappeler, apparaît dès le début de la réaction.

2) Domaine de réaction lente avec pic d'arrêt (C = 50%) :

A la concentration de 50% en néopentane, le pic d'arrêt se produit après le maximum d'intensité lumineuse de la réaction (fig. 15).

Dans la phase de l'oxydation conduisant jusqu'au pic d'arrêt, l'évolution des produits se fait de manière analogue à celle décrite ci-dessus. Quand le pic d'arrêt se produit, il semble hasardeux, compte tenu de la dispersion des différents points expérimentaux, d'affirmer que l'apparition du pic d'arrêt s'accompagne d'une variation brutale de la quantité

d'aldéhydes et d'alcools. Il faut néanmoins signaler que l'on observe une chute brutale de la concentration en peroxyde d'hydrogène (résultat non reporté ici, car le dosage en a été effectué à 300°C au lieu de 290°C).

Par rapport au mélange 30% de néopentane, on constate que les quantités maximales d'acides organiques, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique diminuent sérieusement par contre celles de produits comme l'acétone, le méthanol, l'isobutène et le tertiobutanol augmentent de façon appréciable.

### 3) Domaine des fortes concentrations en néopentane (C = 80%) :

Dans ce domaine, il y a superposition de la réaction lente et du pic d'arrêt (fig. 16). L'évolution des différents produits est pourtant analogue à celle observée pour les mélanges 30 et 50% en néopentane.

On note cependant une accumulation plus grande d'isobutène et de tertiobutanol. Tous les autres composés voient leur quantité maximale diminuer de façon très sensible.

### 4) Evolution des produits suivant la concentration :

Il est également intéressant de reporter sur un diagramme les quantités maximales des différents composés, obtenus au cours d'une manipulation pour chaque concentration. Nous observons que ces différents produits passent par des maximums respectivement situés :

- vers 30% pour les acides organiques, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique (fig. 17).
- vers 55-60% pour le méthanol et l'acétone (fig. 17)
- vers 40% pour l'acétaldéhyde et l'isobutanal (fig. 18)
- sensiblement vers 50% pour le propylène, 60-65% pour le tertiobutanol et enfin vers 70-75% pour l'isobutène (fig. 18).

Il faut particulièrement insister sur les faits suivants :

- les quantités d'acides organiques sont très importantes avec un maximum situé bien à gauche du diagramme.

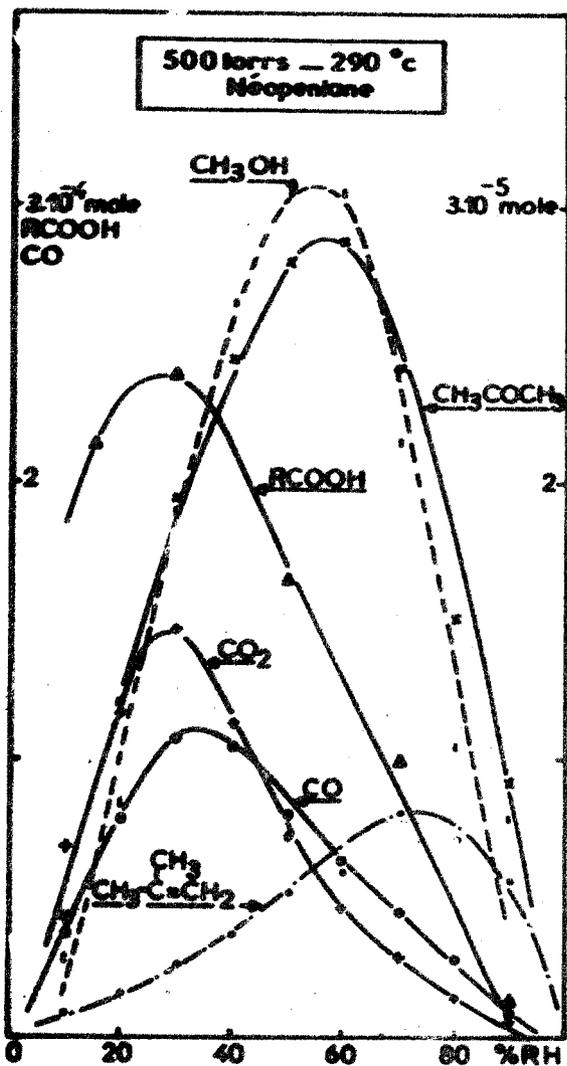


Fig. 17

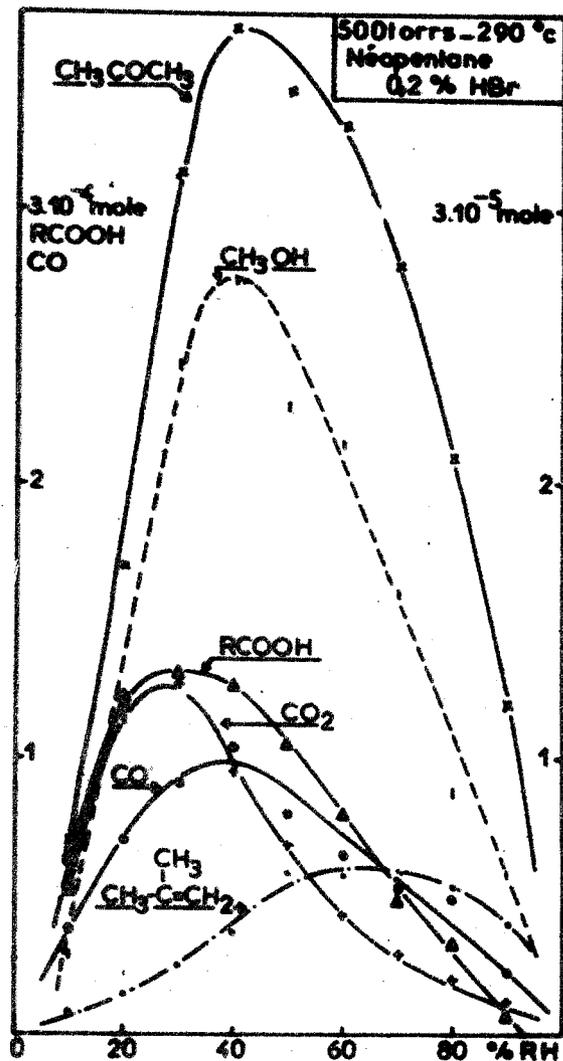


Fig. 20

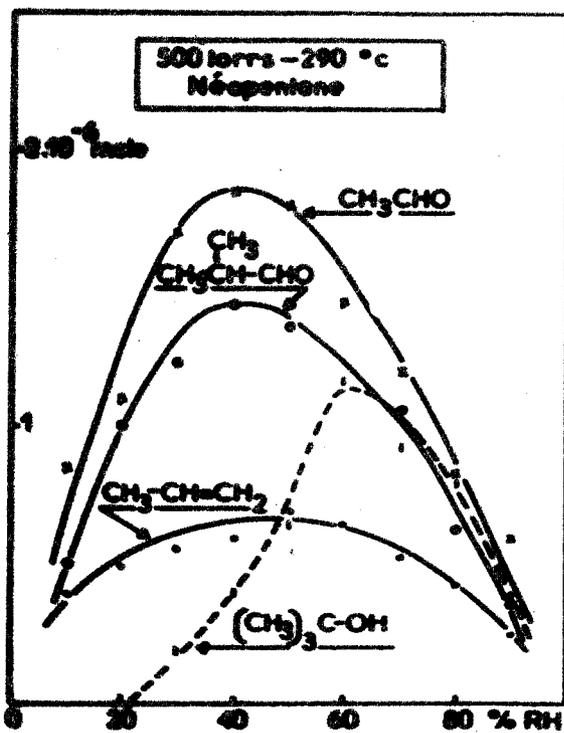


Fig. 18

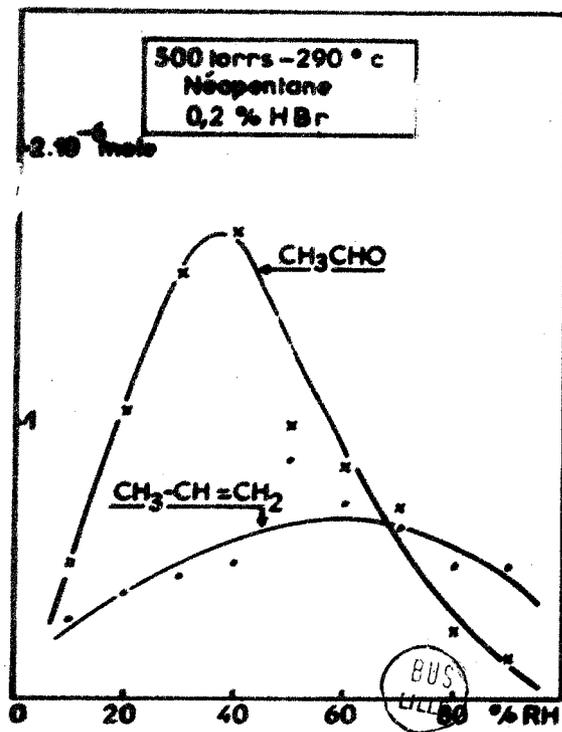


Fig. 21

- la quantité maximale de tertibutanol obtenue décroît très rapidement quand la concentration en néopentane décroît, et tend vers des valeurs pratiquement nulles dès 25%.
- les maximums d'acétaldéhyde et d'isobutanal ont une valeur commune en fonction de la concentration.

Un examen du bilan pondéral en fin de réaction des produits oxygénés considérés comme finals, par rapport à la quantité d'oxygène introduit, est très instructif (à condition toutefois de se rappeler que les quantités d'acides organiques sont notablement surestimées). Les résultats en ce qui concerne les trois concentrations 30, 50 et 80% en néopentane sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

| RH<br>Produits  | 30%   | 50%    | 80%   |
|-----------------|-------|--------|-------|
| RCOOH           | 72,6  | 70,6   | 47,8  |
| CO              | 16,4  | 16,9   | 15,0  |
| CO <sub>2</sub> | 4,5   | 3,1    | 1,5   |
| Acétone         | 3,0   | 6,0    | 8,0   |
| Méthanol        | 2,9   | 6,5    | 7,2   |
| Total           | 99,4% | 103,1% | 79,5% |

Nous constatons :

- Pour les concentrations de 30 et 50% en néopentane, sans tenir compte des erreurs commises sur l'évaluation du nombre de moles d'acides organiques, plus de la moitié de l'oxygène introduit se retrouve sous forme d'acides.

A 80% de néopentane, ce pourcentage diminue de un tiers par rapport à celui observé pour le mélange à 30%. Nous observons une diminution deux fois plus importante en ce qui concerne le pourcentage de  $\text{CO}_2$  quand on passe de 30 à 80%. Par contre le pourcentage de CO varie peu dans les mêmes conditions.

La situation est totalement différente, pour ce qui est du méthanol et de l'acétone. Du côté des concentrations élevées en hydrocarbure, nous retrouvons environ trois fois plus d'oxygène sous forme de méthanol et d'acétone, que pour les faibles concentrations.

Signalons enfin pour terminer, que les quantités d'oxygène que l'on retrouve en fin de réaction, sous forme d'acétaldéhyde, d'isobutanal et de tertiobutanol, atteignent à peine un pourcent pour l'ensemble de ces trois produits, pour le mélange à 80% de néopentane.

## II - DOSAGE DES PRODUITS AU MOMENT DU PIC D'ARRET, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

Après avoir suivi les produits formés au cours de la réaction d'oxydation, nous avons effectué des dosages en cherchant à nous situer à un stade déterminé du déroulement de la réaction ; nous nous sommes placés au pic d'arrêt qui correspond, dans le milieu réactionnel, à la disparition du comburant (49,50). A cet instant de la réaction, nous savons aussi que les quantités des composés finals sont alors pratiquement maximales.

Nous avons fait varier la température entre 250 et 310°C avec des mélanges renfermant 40,50,60,70 et 80% en hydrocarbure.

Sur la fig. 19, pour le mélange à 60% en néopentane, sous une pression de 500 torrs, nous représentons uniquement l'évolution des composés les plus caractéristiques pour la justification du mécanisme réactionnel que nous proposerons plus loin.

Une remarque s'impose d'emblée : ces produits, encore relativement stables à de telles températures, voient leur quantité décroître (cas du tertiobutanol et de l'anhydride carbonique) ou croître (cas de l'oxyde de

carbone et de l'isobutène) quand la température augmente. Ceci, est valable pour tous les mélanges étudiés.

Quantitativement dans l'exemple choisi ci-dessus, précisons que la concentration de tertiobutanol est environ six fois plus faible à 300°C que celle obtenue à 250°C. L'anhydride carbonique subit une diminution moins accentuée : environ deux fois moins à 300 qu'à 250°C. Par contre, on observe 1,5 fois plus d'isobutène à 300 qu'à 250°C. Quant à l'oxyde de carbone, il croît avec la température mais de façon beaucoup moins sensible.

Les valeurs du rapport  $CO/CO_2$  à 250 et 300°C sont très significatives (respectivement 8 et 18).

### III - COMPARAISON DES ISOTHERMES 290°C, SOUS 500 TORRS, EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE 0,2% DE HBr :

Nous avons recommencé les mêmes dosages que ceux décrits précédemment, mais en ajoutant aux mélanges 0,2% de HBr.

Tout d'abord, il nous faut signaler que la présence de ce corps corrosif, perturbe plus ou moins certains dosages chromatographiques. En particulier, il ne nous a plus été possible de séparer des constituants comme l'isobutanal et le tertiobutanol sur la colonne PORAPAK Q, que nous avons utilisée pour l'analyse de la plupart des composés oxygénés.

Nous n'avons pas reporté l'accumulation des différents produits obtenus en fonction du temps. Leur évolution se fait d'une manière analogue à celle décrite dans l'oxydation en l'absence de l'additif, mais dans un intervalle de temps plus court, la présence de HBr diminuant sérieusement la période d'induction de la réaction dans tout le domaine de concentration.

Par contre, nous attachons beaucoup d'importance à l'évolution des quantités maximales de différents composés en fonction de la concentration. Sur la fig. 20, nous observons des maximums respectivement situés :

- vers 30% pour les acides organiques et l'anhydride carbonique
- vers 40% pour l'oxyde de carbone, le méthanol et l'acétone

- vers 60-65% pour l'isobutène; et sur la fig. 21, des maximums situés vers 40% pour l'acétaldéhyde et vers 50% pour le propylène.

Précisons que les quantités maximales d'acides organiques diminuent de près de moitié dans tout le domaine de concentration. Celles d'acétaldéhyde sont également en régression pour toutes les concentrations, mais de façon plus prononcée pour les concentrations supérieures à 40% en néopentane.

Les maximums de méthanol et d'acétone subissent une légère translation vers les fortes concentrations en comburant. Si les quantités d'acétone augmentent pour toutes les concentrations, celles de méthanol par contre diminuent sensiblement du côté des fortes concentrations en hydrocarbure.

Les variations semblent peu démonstratives pour tous les autres composés.

En vue de préciser l'influence de HBr sur la répartition des produits oxygénés, nous avons établi le même bilan qu'en l'absence d'additif. Les résultats obtenus, sont groupés dans le tableau II.

Dans ce tableau, nous avons fait figurer en plus, les pourcentages de formaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène obtenus en fin de réaction, pour les trois concentrations considérées.

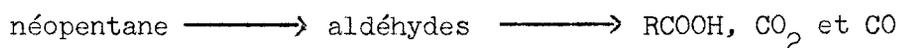
Comme en l'absence de bromure d'hydrogène, nous pouvons distinguer deux types de composés : - ceux dont le pourcentage diminue quand on passe de 30 à 80% : ce sont les acides organiques, l'anhydride carbonique et le peroxyde d'hydrogène ; - ceux dont le pourcentage augmente avec la concentration : ce sont l'oxyde de carbone, l'acétone, le méthanol et le formaldéhyde.

Ce tableau exprime clairement, de façon chiffrée, les constatations que nous avons énoncées plus haut. Les faits les plus saillants sont essentiellement : la diminution très nette du pourcentage des acides et l'augmentation très sensible du pourcentage d'acétone (ceci pour toutes les concentrations en néopentane).

TABLEAU II

| HBr                           | 0,2% |       |       |
|-------------------------------|------|-------|-------|
| RH                            | 30%  | 50%   | 80%   |
| Produits                      |      |       |       |
| RCOOH                         | 40,2 | 44,7  | 31,9  |
| CO                            | 14,2 | 18,7  | 21,3  |
| CO <sub>2</sub>               | 3,9  | 2,9   | 2,1   |
| Acétone                       | 4,8  | 7,6   | 11,2  |
| Méthanol                      | 3,6  | 5,5   | 5,9   |
| CH <sub>2</sub> O             | 1,3  | 2,4   | 5,3   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 5,0  | 4,8   | 4,1   |
| Total                         | 73%  | 86,6% | 81,8% |

En résumé, nous pouvons dire que les aldéhydes jouent donc un rôle particulier dans l'oxydation de basse température du néopentane. En effet, les résultats analytiques que nous venons de décrire font apparaître de façon indéniable la filiation :



La présence du bromure d'hydrogène, en atténuant cette filiation semble introduire un autre chemin réactionnel, que nous précisons dans le prochain chapitre.

C H A P I T R E III

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

--oo O oo--

A la lueur de l'étude morphologique et analytique comparative du néopentane en l'absence et en présence de bromure d'hydrogène, nous verrons que nous sommes en mesure de postuler un mécanisme d'oxydation qui conduise à une bonne interprétation des faits expérimentaux observés.

I - MECANISME DE L'OXYDATION EN L'ABSENCE DE HBr :

Pour expliquer l'action du bromure d'hydrogène sur l'oxydation du néopentane, il nous faut préciser le mécanisme de la réaction en l'absence d'additif. Le schéma réactionnel général que nous proposons repose, en plus de nos résultats, sur certains arguments théoriques et expérimentaux d'autres auteurs.

1) Aspect thermique de la réaction lente :

En mesurant l'élévation de température qui se produit au cours du déroulement de la réaction lente, BEN AIM et LUCQUIN (25), ont mis en évidence deux maximums de température, dont manifestement le premier conduisait à l'explosion froide. Il est logique de penser que ces deux maximums sont intimement liés avec les deux maximums d'intensité lumineuse que nous observons (fig. 7 et 8). Or, théoriquement, YENIKOLOPYAN (51) a montré que deux maximums de température peuvent survenir dans un mécanisme réactionnel évoluant suivant deux stades macroscopiques :

- si les deux stades sont tous deux complexes et non auto-accélérés
- ou si tous les deux sont auto-accélérés.

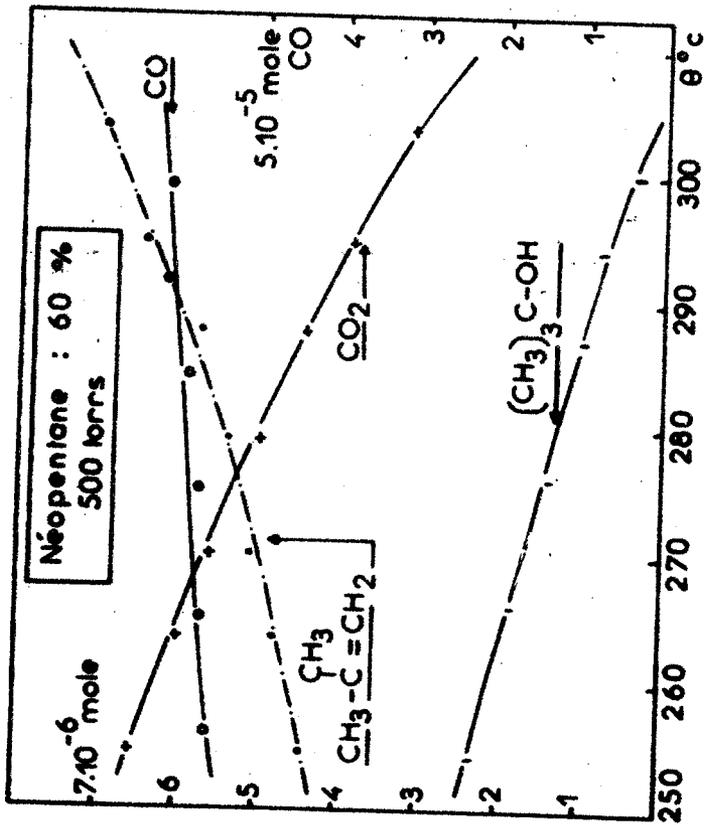


Fig. 19

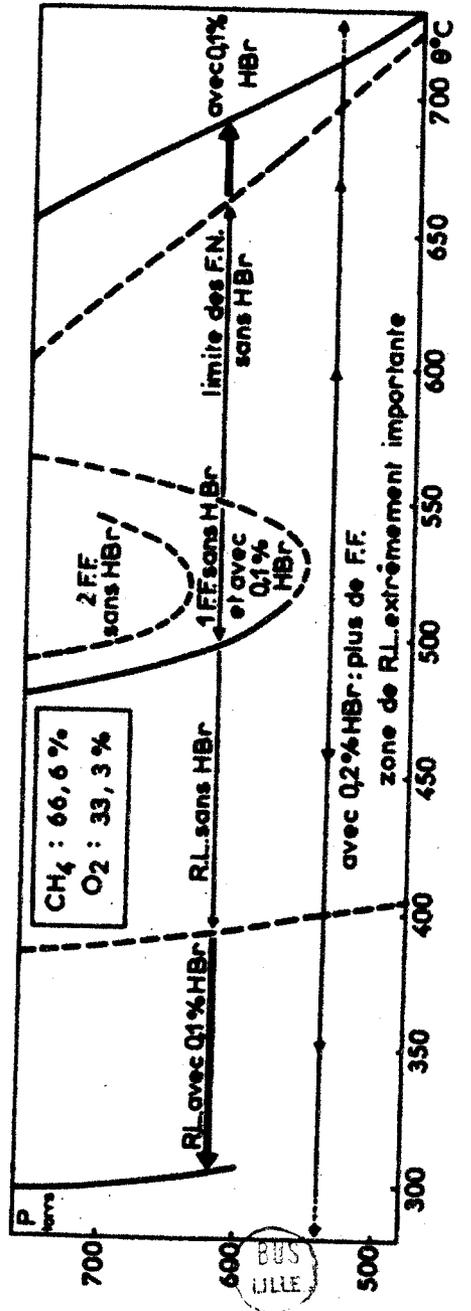
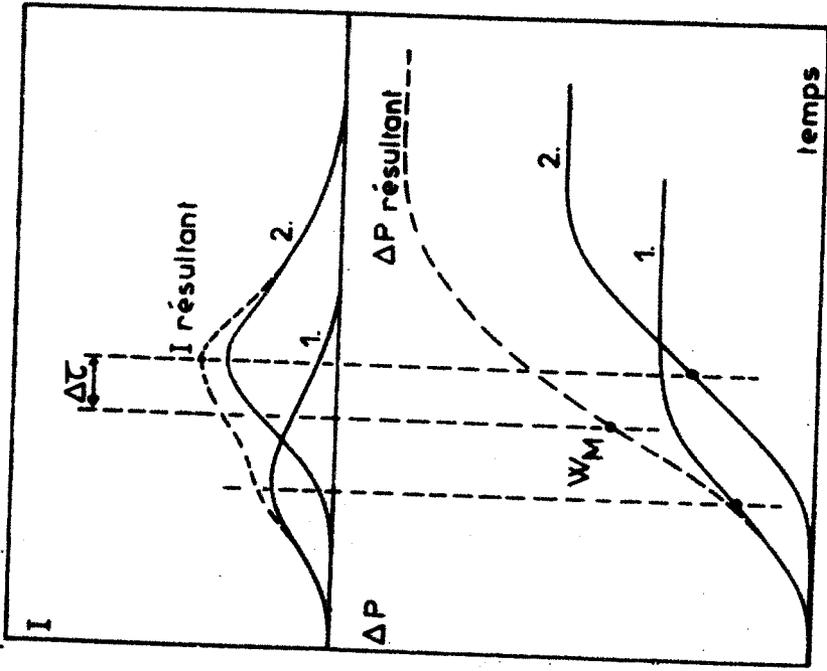


Fig. 22

Fig. 23



Par conséquent, dans l'oxydation du néopentane, l'existence de deux maximums de température en fonction du temps, indique qu'il y a interférence de deux réactions en chaînes ramifiées ; et c'est le premier processus qui conduirait principalement à l'explosion froide.

Remarque : L'intervention dans le mécanisme de deux réactions en chaînes ramifiées qui macroscopiquement se succèdent dans le temps, nous fournit une explication qualitative de l'écart de temps  $\Delta \tau$  qui subsiste entre le maximum de vitesse défini par la dérivée de la variation de pression et le maximum d'intensité lumineuse de la réaction. Expérimentalement, ce que nous observons en fait, c'est l'intensité lumineuse globale résultante ainsi que la variation totale de pression résultante. Or, imaginons que l'on puisse séparer les effets lumineux et de variation de pression produits par chacune de ces réactions en chaînes ramifiées (fig. 22). Le premier maximum d'intensité lumineuse se produira au maximum de vitesse de la première réaction en chaîne, le second au maximum de vitesse de la deuxième mais le maximum de vitesse résultant se situera forcément entre ces deux phénomènes.

## 2) Interprétation des résultats expérimentaux de ZEELENBERG (27) :

ZEELENBERG a identifié, par chromatographie en phase gazeuse, une quinzaine de produits dont il a suivi l'accumulation en fonction du temps, mais malheureusement pour une seule concentration.

La présence dès les premiers stades de la réaction de composés que nous n'avons pas dosés, tels le diméthyl propanal et l'époxyde 1-3 diméthyl-2 propane, ne peut s'expliquer autrement que par des réactions d'isomérisations et décompositions de radicaux peroxy (tableau III).

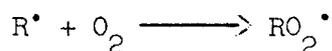
Le diméthyl-2 propanol, provient indiscutablement de la décomposition du monohydroperoxyde (tableau IV).

Enfin, l'oxyde de propène et l'isopropanol, tout comme l'acétaldéhyde et le propylène sont issus de l'oxydation de l'isobutanol (tableau V). En effet, dans les conditions expérimentales de ZEELENBERG, l'isobutanol est le seul produit qui passe par un maximum au cours de la réaction, il est donc tout à fait normal de penser qu'il s'oxyde.



3) Description détaillée des mécanismes de ramification :

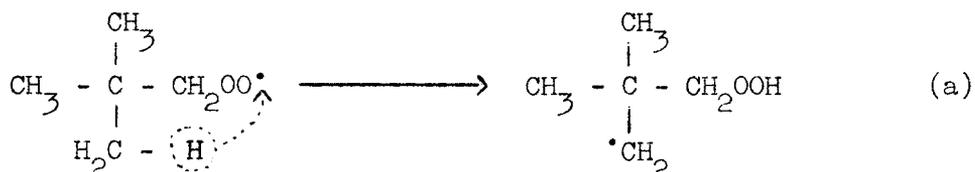
Après la formation initiale de radicaux néopentyle, l'oxydation se poursuit par l'attaque de l'oxygène, pour former des radicaux peroxyde selon :



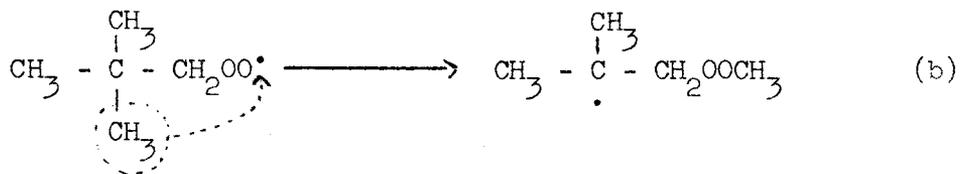
L'accord entre les différents auteurs semble être presque unanime sur le rôle important de ces radicaux peroxyde, qui peuvent être considérés comme les véritables centres actifs de ces réactions. Leur transformation ultérieure peut être envisagée tout d'abord suivant plusieurs types de réactions d'isomérisation.

a) Isomérisations et décompositions des radicaux peroxyde  
(tableau III) :

L'isomérisation de SEMENOV (52) consiste essentiellement à fixer sur la valence libre du groupement peroxydique un atome d'hydrogène provenant d'un groupement méthyle, pour donner un hydroperoxyde radicalaire :

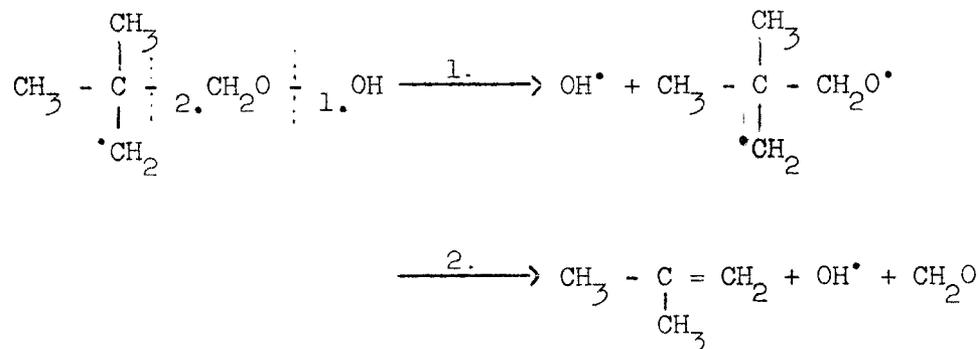


L'isomérisation de SHTERN (53) concerne les déplacements des radicaux méthyle qui viennent se fixer sur la valence libre du radical peroxyde ; on aboutit à un peroxyde radicalaire :



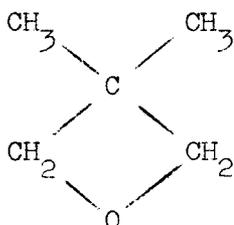
Les radicaux obtenus peuvent se décomposer par coupure au niveau de la liaison O-O ou au niveau de la liaison C-C située en position  $\beta$  du groupement  $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ .

Evolution du composé radicalaire (a) :

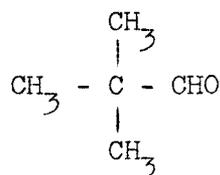


Le biradical obtenu, lors de la décomposition du type (1), peut évoluer de deux façons:

- par fermeture du cycle, on obtient l'epoxyde
- par transfert d'un hydrogène, on aboutit à l'aldéhyde.

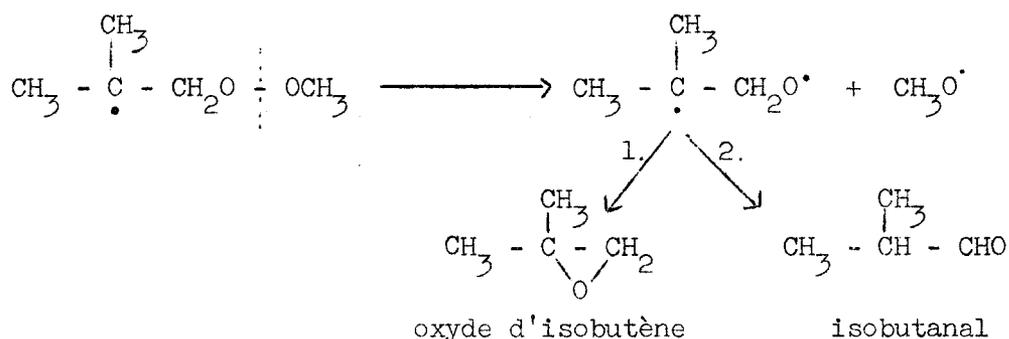


epoxyde 1-3 diméthyl-2 propane



diméthyl-2 propanal

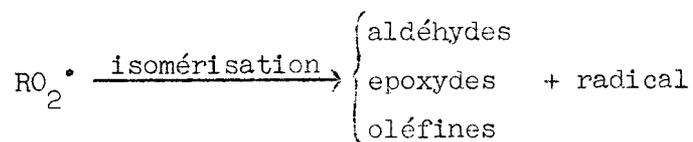
Evolution du radical tertiaire (b) :



L'oxyde d'isobutène a été également mis en évidence par ZEELENBERG.

Or, de l'examen de nos résultats analytiques, il ressort que dès le début de la réaction nous observons une accumulation rapide et assez importante d'isobutène et d'isobutanal.

Comme leur formation en début de réaction ne peut s'expliquer autrement que par des réactions d'isomérisation des radicaux peroxyde, la réaction d'oxydation débute donc bien de cette façon, c'est-à-dire par un processus en chaînes linéaires, que nous pouvons résumer, en tenant compte également des résultats analytiques de ZEELENBERG, suivant :



b) Formation des hydroperoxydes moléculaires :

La transformation des radicaux peroxyde peut encore être envisagée suivant une voie d'hydroperoxydation, admise depuis longtemps, surtout par analogie avec ce qui se passe dans l'oxydation en phase liquide.

Ces hydroperoxydes moléculaires sont formés très vraisemblablement par le processus croisé :



(AH symbolise surtout la molécule d'isobutanal) et non pas, par la réaction :

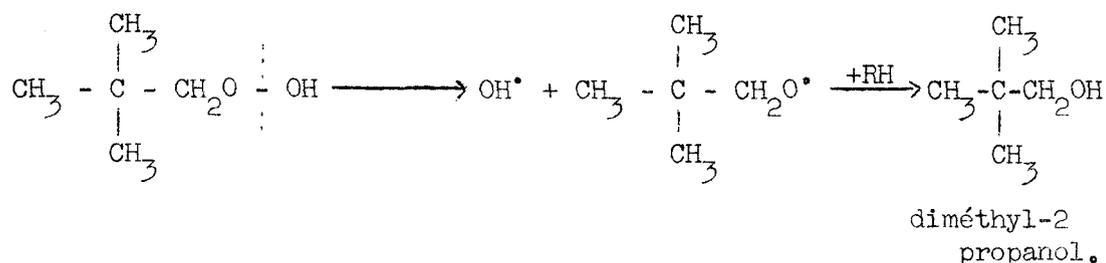


La réaction (2) exige la rupture d'une liaison C-H qui vaut environ 100 Kcal ; elle est moins probable que la réaction (1) qui, elle implique la rupture d'une liaison C-H aldéhydique qui vaut environ 80Kcal.

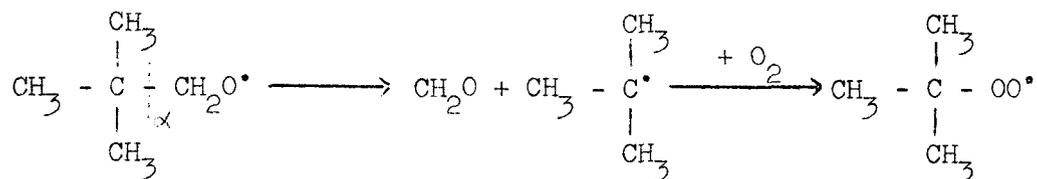
Ce processus est d'ailleurs généralement admis et défendu par les partisans de la théorie aldéhydique (54,55).

c) Décomposition des hydroperoxydes moléculaires  
(tableau IV) :

Les hydroperoxydes moléculaires vont se décomposer en phase homogène par coupure au niveau de la liaison O-O pour donner deux radicaux RO<sup>•</sup> et OH<sup>•</sup>, donc une ramification .

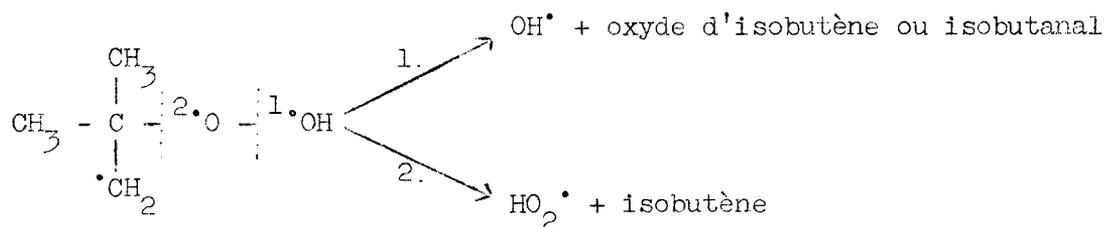


Mais le radical alcoxy subit très facilement la rupture de la liaison C-C en position α du groupement -CH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>, pour donner du formaldéhyde et un radical tertio-butyle, sur lequel pourra s'additionner une molécule d'oxygène :

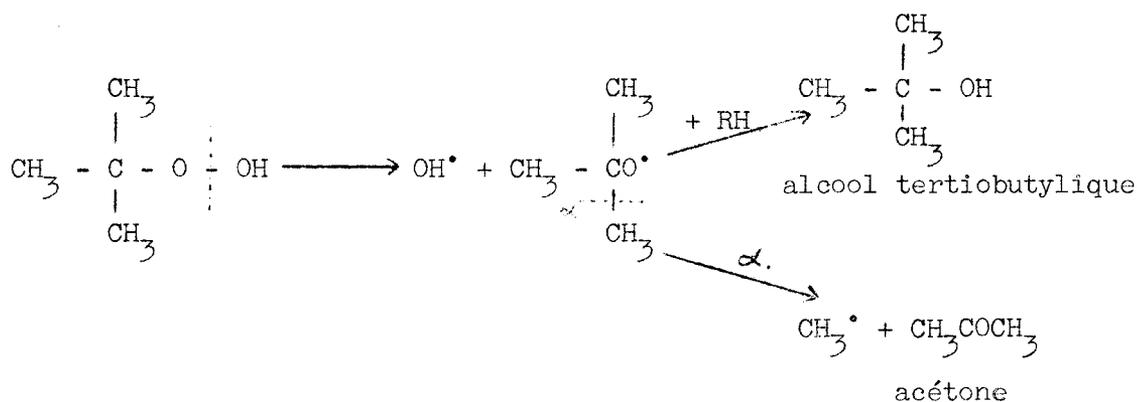


Ce nouveau radical peroxyde formé, peut à son tour :

- ou bien s'isomériser, selon le mode proposé par SEMENOV et conduire après la décomposition de l'hydroperoxyde radicalaire, à l'oxyde d'isobutène, l'isobutanal et l'isobutène :



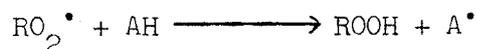
- ou bien arracher un hydrogène à une autre molécule d'aldéhyde. L'hydroperoxyde de tertio-butyle obtenu, se décompose à son tour, suivant :



L'idéal serait évidemment de suivre l'évolution des hydroperoxydes moléculaires en fonction des différents paramètres pour avoir une bonne représentation de la ramification qu'ils assurent. Malheureusement ces composés sont relativement peu stables à ces températures, et surtout difficilement dosables dans des mélanges aussi complexes. Aussi pour avoir une idée de leur évolution on doit se contenter de suivre l'accumulation de certains produits bien choisis dont l'origine ne peut s'expliquer autrement qu'en passant par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde. Par exemple, il est hors de doute que les alcools (diméthyl-2 propanol et tertio-butyle) ou même l'acétone ont comme précurseur l'hydroperoxyde de néopentyle. Par conséquent, il suffit de suivre l'accumulation de l'un de ces produits pour avoir une idée de l'évolution des hydroperoxydes. Précisons quand même, qu'il doit se former un peu d'acétone par oxydation de l'isobutanal.

d) Oxydation de l'isobutanal (tableau V) :

Nous venons de voir, que les hydroperoxydes moléculaires sont formés par la réaction :



la décomposition de ROOH donnant lieu à une première ramification. Mais en présence d'oxygène, le radical aldéhydique  $A^\bullet$  s'oxyde pour donner un peracide :



qui par décomposition donne à son tour deux radicaux ( $AO^\bullet$  et  $OH^\bullet$ ) qui assurent une autre ramification. C'est d'ailleurs un fait bien connu, que les aldéhydes s'oxydent plus facilement que leur hydrocarbure correspondant.

Or, l'abstraction d'un hydrogène sur la molécule d'isobutanal peut porter :

- sur l'hydrogène du carbone tertiaire
- sur l'hydrogène du carbone portant la fonction aldéhydique.

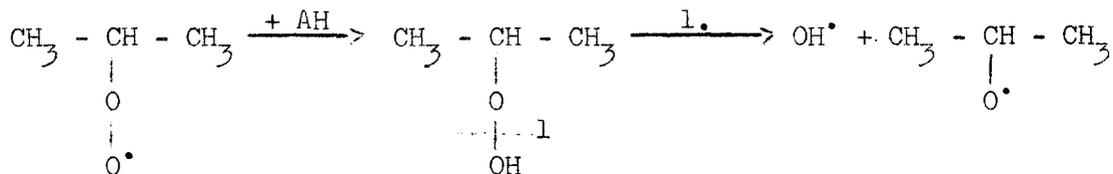
Les énergies qui les lient à leur carbone respectif sont sensiblement équivalentes ; mais en général, on admet que l'attaque se porte principalement sur le carbone qui porte la fonction aldéhydique, de toute manière, dans notre cas les produits obtenus sont identiques.

Le radical aldéhydique obtenu peut évoluer de deux façons :

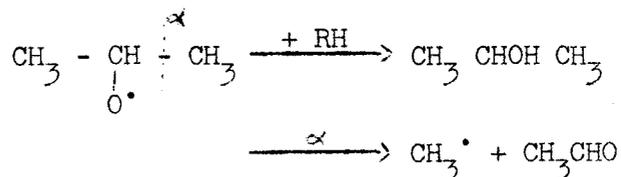
- par rupture de la liaison C-C située en  $\alpha$  du groupement  $\overset{\cdot}{C}O$ , il donne l'oxyde de carbone et un radical isopropyle :



- ou bien arracher un hydrogène sur une molécule d'aldéhyde :



A partir du radical isopropyloxy, on aboutit à l'alcool et à l'acétaldéhyde:

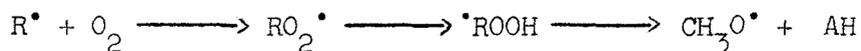


Les peracides sont aussi peu accessibles au dosage que les hydroperoxydes. Aussi pour avoir une idée de leur comportement, nous nous contenterons donc de suivre des produits qui sont issus de leur décomposition, entre autres les acides organiques, l'anhydride carbonique, l'acétaldéhyde ou même le propylène.

e) Schéma réactionnel :

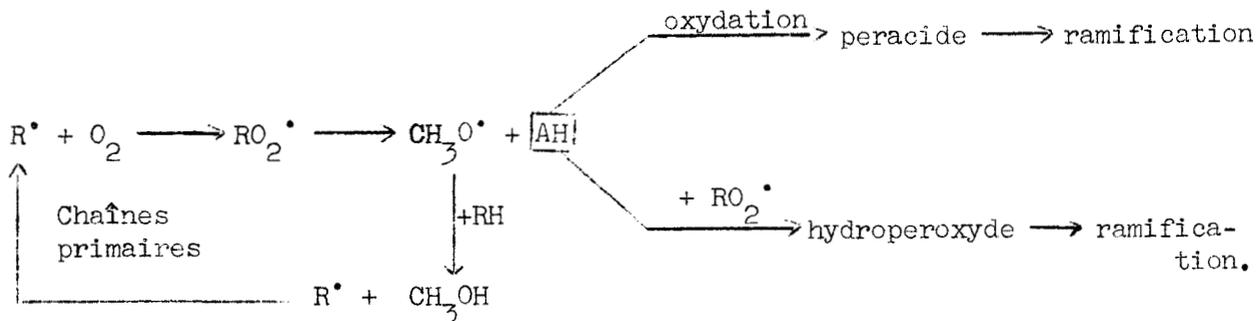
Pour expliquer la formation des différents composés que nous avons suivis ainsi que ceux qui ont été mis en évidence par ailleurs, nous proposons le schéma général suivant :

La réaction débute par un processus en chaînes linéaires, ou chaînes primaires, accumulant principalement de l'isobutanal (AH) :



puis le radical  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  réagit sur la molécule de néopentane, pour redonner un radical néopentyle, qui ferme le cycle.

Au bout d'un certain nombre de cycles, quand la quantité d'isobutanol devient suffisante, les processus de ramification sont possibles : AH est oxydé ou attaqué par un radical peroxyde, ce qui conduit au peracide et à l'hydroperoxyde qui ramifient la réaction. Schématiquement, on a :



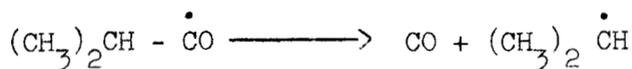
L'une ou l'autre de ces ramifications sera prépondérante suivant les conditions paramétriques.

4) Interprétation des résultats en fonction de la concentration :

Après avoir donné la preuve de l'existence de nos deux processus de ramification, il est intéressant de voir l'influence, tout d'abord de la concentration sur l'importance de l'une ou l'autre de ces ramifications.

a) Concentrations élevées en hydrocarbure :

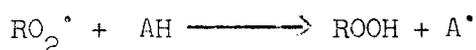
Vers les hautes concentrations en hydrocarbure les pourcentages d'acides et d'anhydride carbonique, subissent une diminution très importante. Ce qui prouve que la ramification par le peracide cède le pas à celle par l'intermédiaire des hydroperoxydes. La seule issue possible pour le radical aldéhydique  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$  devient sa décomposition par rupture de la liaison C-C située en position  $\alpha$  du groupement  $-\dot{\text{C}}\text{O}$  :



C'est la raison pour laquelle, le pourcentage de CO varie très peu quand la concentration en hydrocarbure augmente.

b) Concentrations élevées en oxygène :

Aux fortes concentrations en oxygène, l'isobutanal s'oxyde très rapidement au détriment de la réaction :

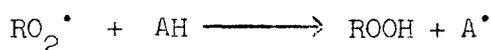


La ramification par les hydroperoxydes est alors secondaire. Effectivement, les acides organiques et l'anhydride carbonique présentent des maximums communs, situés à gauche du diagramme. De plus, le tertiobutanol qui reproduit par son comportement, la ramification par les hydroperoxydes, présente un maximum assez prononcé vers 60-65% en néopentane. Cette quantité maximale de tertiobutanol formé décroît très rapidement quand la concentration en néopentane diminue. Par conséquent aux fortes concentrations en oxygène la ramification par les hydroperoxydes est bien négligeable.

5) Interprétation des résultats en fonction de la température :

Les résultats obtenus en fonction de la température, sont très significatifs, en ce qui concerne la variation de la nature des mécanismes de ramification.

Un des composés le plus intéressant comme nous l'avons déjà signalé est l'alcool tertiobutylique, puisque sa formation nous indique la manière dont évolue la ramification par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde de néopentyle. La quantité de tertiobutanol décroît très rapidement en fonction de la température, c'est donc la ramification par l'hydroperoxyde qui perd de l'importance quand la température augmente. Or, l'hydroperoxyde provient de la réaction d'abstraction d'un hydrogène de la molécule d'isobutanal AH, par le radical  $\text{RO}_2^\bullet$  :



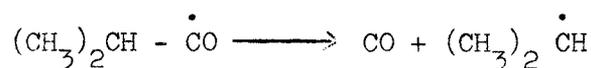
La quantité d'hydroperoxyde diminuant au fur et à mesure que la température augmente, c'est donc que les réactions d'isomérisation des radicaux  $RO_2^\bullet$  deviennent de plus en plus importantes. Et ceci semble logique quand on sait que la stabilité d'un radical diminue quand la température augmente.

Pour illustrer ce que nous venons de dire, il suffit de considérer l'évolution en fonction de la température de l'isobutène produit beaucoup moins oxydable que l'isobutanal, dans nos conditions expérimentales. Ce corps qui est obtenu essentiellement par une réaction d'isomérisation des radicaux  $RO_2^\bullet$ , voit effectivement sa quantité augmenter quand la température s'élève (fig. 19).

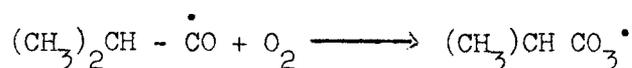
Par conséquent, avec l'élévation de température, la ramification assurée par les hydroperoxydes disparaît laissant place à la ramification par l'intermédiaire des peracides, qui subsiste seule.

Ce point de vue semble en apparence moins évident, car on devrait s'attendre alors à des augmentations des quantités d'acides et d'anhydride carbonique quand la température croît.

Or, on observe exactement le contraire et notamment en ce qui concerne l'anhydride carbonique, on en trouve deux fois moins à 300 qu'à 250°C. Ceci s'explique facilement, avec l'élévation de température, les réactions de pyrolyse des radicaux aldéhydiques prennent très vite de l'importance :



On note effectivement que la quantité de CO formée croît légèrement avec la température. Ce dernier processus, prend de l'importance sur la réaction :



qui conduit normalement à la formation ultérieure d'acides et d'anhydride carbonique.

## II - MECANISME DE L'OXYDATION EN PRESENCE DE HBr :

Comment la présence de bromure d'hydrogène dans le milieu réactionnel va-t-elle modifier ce chemin réactionnel ?

Plusieurs aspects sont à considérer.

### 1) Aspect macroscopique de la réaction lente :

L'étude de la réaction d'oxydation envisagée sous son aspect macroscopique, c'est-à-dire en suivant des grandeurs physiques telles que la période d'induction ou l'amplitude de l'émission lumineuse de la réaction lente, en fonction des paramètres pression-température-concentration et temps, permet de mettre en évidence et de localiser des processus macroscopiques correspondant à des mécanismes chimiques. En particulier, nous avons vu que l'écart de temps qui sépare le maximum de vitesse du maximum d'intensité lumineuse de la réaction diminue et tend vers zéro quand la concentration en HBr augmente. Or, cet intervalle de temps s'explique tout au moins qualitativement par l'interférence de deux ramifications assurées par l'intermédiaire l'une de peracide, l'autre d'hydroperoxydes moléculaires. Il apparaît que l'action de HBr ne soit pas la même sur l'une ou l'autre de ces ramifications. La présence de quantités croissantes de HBr a pour effet de supprimer l'une tout en favorisant l'autre.

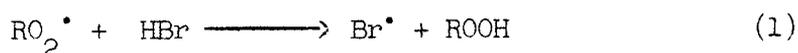
Ceci nous est confirmé par l'allure de la courbe des périodes d'induction du maximum d'intensité lumineuse de la réaction, en fonction de la concentration. Contrairement à ce qui se passait dans le cas de l'oxydation non catalysée, la période d'induction diminue quand la concentration en hydrocarbure augmente. Cette action beaucoup plus marquée du côté des hautes concentrations en hydrocarbure, nous permet de suggérer que la présence de l'additif oriente la réaction principalement vers la formation des hydroperoxydes radicalaires.

### 2) Interprétation des résultats analytiques en présence de HBr :

Les résultats analytiques en présence de HBr confirment les propositions que nous avons énoncées précédemment. En effet, dans tout le

domaine de concentration en néopentane, les perturbations importantes apportées par le bromure d'hydrogène consistent en une diminution très nette des quantités maximales des produits formés à la suite d'une oxydation d'aldéhydes et une augmentation notable du pourcentage d'acétone, composé essentiellement issu de la décomposition d'un hydroperoxyde. Nous traduisons ceci immédiatement en disant qu'il y a régression de la ramification assurée par l'intermédiaire des peracides au profit de celle assurée par les hydroperoxydes.

Du point de vue mécanisme, une telle modification s'explique d'ailleurs aisément : la présence dès le début de la réaction d'un corps donneur d'hydrogène (l'énergie de dissociation de la liaison H-Br étant de 87 Kcal) autorise rapidement la réaction :

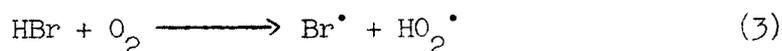


au détriment du processus d'isomérisation :

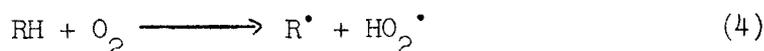


Ceci se traduit en fin de compte, par une diminution de la quantité d'aldéhyde dans le milieu, et par conséquent de la ramification par l'intermédiaire des peracides qui cède le pas à celle assurée par les hydroperoxydes.

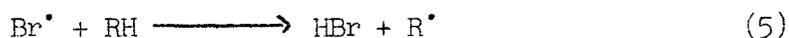
Signalons en passant que la plupart des auteurs invoquent souvent un effet promoteur de HBr sur les étapes initiales de la réaction. On aurait une réaction d'abstraction d'hydrogène :



réaction dont l'énergie d'activation est plus faible que celle de la réaction :



A la suite de la réaction (3) se produirait le processus (5) :



Néanmoins cet effet promoteur, s'il existe, est globalement sans importance à ces températures. En effet, la réaction (5) d'énergie d'activation égale à 18 Kcal (56) est difficilement compétitive avec la réaction (1) responsable de la ramification et dont l'énergie d'activation est très certainement inférieure à 10 Kcal.

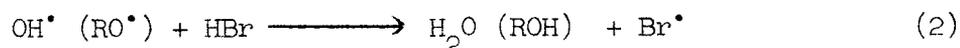
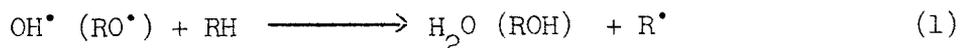
### 3) Influence de HBr sur le pic d'arrêt :

Examinons pour terminer, un dernier aspect du problème. Nous avons vu, qu'au-delà de 2% de HBr, la vitesse maximale de la réaction reste pratiquement constante et le pic d'arrêt ne se produit plus. Or, 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 (49,50).

Par conséquent, si à partir d'une certaine concentration en HBr, le pic d'arrêt ne se produit plus, il est naturel de penser que la réaction s'arrête avant que tout l'oxygène ne soit consommé. Nous n'avons pas cherché à doser l'oxygène car le "volume mort" de l'ajutage par rapport au volume du réacteur est très important et cela a pour conséquence d'amortir et de fausser les variations de concentrations.

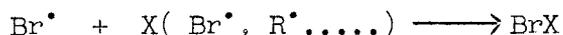
Pourtant, la comparaison des bilans d'oxygène que nous avons établis en fin de réaction, en présence et en l'absence de HBr pourrait nous fournir un indice en faveur de cette hypothèse. On remarquera en effet que la quantité de produits oxygénés obtenus en présence de bromure d'hydrogène est beaucoup plus faible que celle obtenue sans additif. Etant donné qu'il est peu probable que la différence se retrouve sous forme d'eau (que nous n'avons pas dosée), on peut donc penser que la consommation de l'oxygène est plus faible en présence de HBr. Ce fait peut donc être mis en relation avec la disparition du pic d'arrêt au delà de 2% de HBr,

et peut s'expliquer par la création de nouvelles réactions de rupture, faisant probablement intervenir des atomes de brome. Considérons, par exemple des réactions de propagation de chaînes, du type :



Plus la quantité de HBr sera importante dans le milieu réactionnel et plus la réaction (2) impliquant la rupture d'une liaison H-Br égale à 87 Kcal, est favorisée au détriment de la réaction (1) qui, elle exige la coupure d'une liaison C-H d'environ 100 Kcal. Le processus (2) sera particulièrement prépondérant dans les derniers stades de la réaction quand la quantité de RH aura sérieusement diminuée. Ceci se traduira à ce moment par une diminution notable de la concentration en radicaux R<sup>•</sup> dans le milieu. Quand on sait le rôle critique que jouent les radicaux alcoyle (57) au moment du pic d'arrêt, on comprend alors pourquoi le pic d'arrêt disparaît progressivement quand on ajoute des quantités croissantes de HBr.

Les atomes de brome formés par le processus (2) disparaissent ensuite vraisemblablement par des réactions du type :

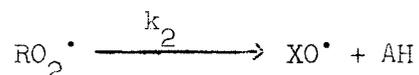


### III - CALCULS CINÉTIQUES

Nous venons de voir que le nombre de produits formés dans l'oxydation du néopentane est très important. Mais si on veut effectuer des calculs il n'est pas question de rendre compte de la formation de tous ces produits. Le schéma réactionnel, doit donc être aussi simplifié que possible. Dans cet esprit, nous avons adopté un certain nombre de conventions :

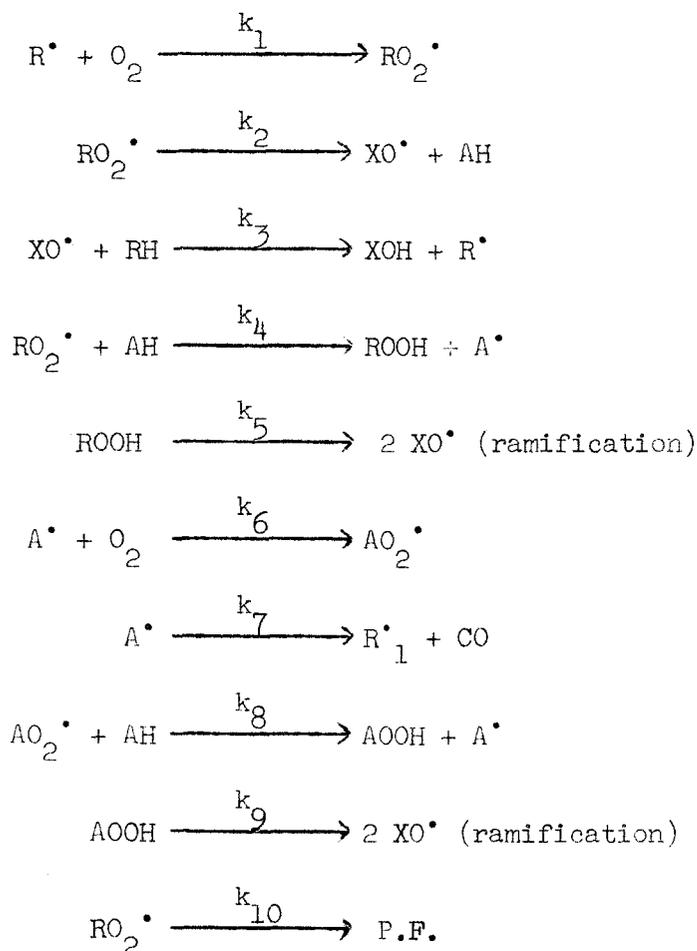
Nous écrivons RH pour symboliser la molécule d'hydrocarbure, AH pour symboliser un donneur d'hydrogène en général (aldéhydes ou bromure d'hydrogène). Nous assimilerons tous les radicaux alcoyle (néopentyle ou dégradés) qui doivent sensiblement avoir un comportement analogue, à un seul.

En première approximation, nous ne ferons pas de différence entre les radicaux oxygénés  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ ,  $\text{RO}^\bullet$  et  $\text{AO}^\bullet$  que nous intitulerons  $\text{XO}^\bullet$ . Pour les mêmes raisons, toutes les réactions d'isomérisation des radicaux peroxyte seront condensées en une seule :



Enfin nous négligerons la consommation des réactifs initiaux par la réaction d'initiation.

Compte tenu de ces simplifications, nous proposons le schéma suivant:



Ecrivons les équations de vitesse d'accumulation des radicaux et appliquons leur la méthode de l'état quasi-stationnaire.

$$(1) \quad \frac{d(R^\bullet)}{dt} = -k_1 (R^\bullet)(O_2) + k_3(XO^\bullet)(RH) + k_7 (A^\bullet) = 0$$

$$(2) \quad \frac{d(RO_2^\bullet)}{dt} = k_1 (R^\bullet)(O_2) - k_2(RO_2^\bullet) - k_4(RO_2^\bullet)(AH) - k_{10}(RO_2^\bullet) = 0$$

$$(3) \quad \frac{d(XO^\bullet)}{dt} = k_2(RO_2^\bullet) - k_3(XO^\bullet)(RH) + 2 k_5(ROOH) + 2 k_9(AOOH) = 0$$

$$(4) \quad \frac{d(A^\bullet)}{dt} = k_4(RO_2^\bullet)(AH) - k_6(A^\bullet)(O_2) - k_7(A^\bullet) + k_8(AO_2^\bullet)(AH) = 0$$

$$(5) \quad \frac{d(AO_2^\bullet)}{dt} = k_6(A^\bullet)(O_2) - k_8(AO_2^\bullet)(AH) = 0$$

Si nous définissons la vitesse de la réaction, par la vitesse de disparition du comburant, nous aurons :

$$W = - \frac{d(O_2)}{dt} = k_1 (R^\bullet)(O_2) + k_6 (A^\bullet)(O_2) \text{ ou encore, en tenant compte de l'équation (2) :}$$

$$W = \left[ k_2 + k_{10} + k_4(AH) \right] (RO_2^\bullet) + k_6(A^\bullet)(O_2)$$

Dans cette équation nous négligeons la quantité d'oxygène remise éventuellement en jeu par la réaction (10) qui donne des produits finals. Cette quantité d'oxygène ainsi reformée sera toujours si faible devant la quantité présente dans le réacteur qu'il nous semble inutile d'en tenir compte.

La somme des expressions de (1) à (5), conduit à :

$$(RO_2^\bullet) = \frac{2 k_5(ROOH) + 2 k_9(AOOH)}{k_{10}}$$

celle des équations (4) + (5) à :

$$(A^\bullet) = \frac{k_4 (AH)}{k_7} (RO_2^\bullet)$$

Le remplacement dans l'expression de vitesse de (A<sup>•</sup>) et (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) par leur valeur respective, donne en fin de compte :

$$W = \frac{2 k_5 (\text{ROOH}) + 2 k_9 (\text{AOOH})}{k_{10}} \left[ k_2 + k_{10} + k_4 (\text{AH}) \left\{ 1 + \frac{k_6 (\text{O}_2)}{k_7} \right\} \right]$$

Le calcul théorique conduit à une expression de la vitesse relativement compliquée. Si nous voulons faire des vérifications expérimentales, il est absolument nécessaire de la simplifier. Pour cela, nous envisageons successivement les deux approximations qui consistent à rendre négligeable l'une ou l'autre des ramifications.

1) La ramification par les hydroperoxydes est négligeable :

Négliger la ramification par les hydroperoxydes, cela revient à dire que (ROOH)  $\simeq$  0 et par suite  $k_4 (\text{AH}) \simeq$  0. De plus, on peut supposer que la vitesse de la réaction de propagation (2) est nettement supérieure à celle de rupture (10) ; donc  $k_2 \gg k_{10}$ . La vitesse de la réaction globale est sensiblement proportionnelle à la concentration en peracide dans le milieu réactionnel et prend la forme simplifiée suivante :

$$W = - \frac{d(\text{O}_2)}{dt} \simeq \frac{2 k_2 k_9}{k_{10}} (\text{AOOH})$$

La valeur théorique de l'énergie d'activation globale de la réaction est par conséquent :

$$E \simeq E_2 + E_9 - E_{10}$$

SHTERN (58) attribue à l'énergie d'activation de la réaction (2) une valeur voisine de 20 Kcal. Selon AVRAMENKO, LORENZO et KOLESNIKOVA (59), on aurait  $E \simeq$  4 - 6 Kcal pour la réaction :  $\text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{P.F.}$  Par analogie avec cette réaction, nous pouvons estimer  $E_{10} \simeq$  5 - 10 Kcal. KIRK et KNOX (60) trouvent pour la réaction de décomposition homogène d'hydroperoxydes moléculaires, des énergies d'activation comprises entre 38 et 40 Kcal. REMBAUM et SZWARC (61)

obtiennent une valeur de 29,5 Kcal pour la dissociation de la liaison O - O de l'acétyl peroxyde. Par comparaison avec ces dernières valeurs expérimentales, nous prendrons pour l'énergie de dissociation de la liaison O - O d'un peracide, des valeurs comprises entre 30 et 40 Kcal. Ce qui nous donne en fin de compte, une valeur théorique de E comprise entre 45 et 50 Kcal. Ceci, nous l'avons vérifié dans l'oxydation en l'absence d'additif du côté des moyennes et fortes concentrations en oxygène, où la ramification par l'intermédiaire du peracide domine. Plaçons nous dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous opérons, P = 500 torrs, la température variant de 260 à 310°C ; nous mesurons la période d'induction du pic d'arrêt. En portant  $\text{Log } \tau_{P.A.}$  en fonction de  $1/T$ , nous trouvons une droite de pente égale à  $E/R$ . Nous en tirons une valeur expérimentale de  $E \simeq 49$  Kcal pour C = 40% en néopentane et  $E \simeq 50,5$  Kcal, pour C = 50%, soit une valeur voisine de 50 Kcal. Cette valeur coïncide avec celle obtenue par le calcul, justifiant ainsi nos hypothèses simplificatrices.

2) La ramification par les hydroperoxydes est prépondérante :

Cette situation à peu près réalisée du côté des très fortes concentrations en hydrocarbure, l'est parfaitement en présence de bromure d'hydrogène, où à l'instant initial on introduit un donneur d'hydrogène HX sensiblement équivalent à AH. Dans ces conditions, la ramification assurée par l'intermédiaire des peracides est négligeable et nous avons alors  $(AOOH) \simeq 0$ , ce qui entraîne  $k_4(AH) \gg k_2$  et  $k_7 \gg k_6(O_2)$ . Si de plus, nous négligeons la vitesse de la réaction de rupture (10) devant celle de propagation (4), soit  $k_4(AH) \gg k_{10}$ , nous aboutissons finalement à l'expression :

$$W \simeq \frac{2 k_4 k_5}{k_{10}} (AH)(ROOH)$$

et par conséquent, nous aurons :

$$E \simeq E_4 + E_5 - E_{10}$$

Nous avons estimé,  $E_{10} \simeq 5 - 10$  Kcal.

Selon KIRK et KNOX (60),  $E_5 \simeq 38 - 40$  Kcal.

Nous prendrons,  $E_4 \simeq 5 - 10$  Kcal (réaction radical + molécule, exothermique).

Finalement, nous avons :  $E \simeq 38 - 40$  Kcal.

Cette deuxième relation simplifiée répond également bien aux résultats expérimentaux. En effet dans les conditions opératoires suivantes :  $P = 292$  torrs,  $C = 50\%$ , en présence de  $1\%$  de HBr, nous trouvons une valeur expérimentale de  $E$  peu différente de  $37,5$  Kcal. Ici encore l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

#### IV - CONCLUSION :

Dans cette deuxième partie de notre travail, nous avons étudié l'oxydation et la combustion de basse température du néopentane en l'absence et en présence de bromure d'hydrogène.

Tout d'abord, nous avons suivi la réaction par des mesures de variation de pression et de l'effet lumineux. Nous avons établi la morphologie de la réaction en fonction des paramètres pression - température et concentration. L'addition de petites quantités de HBr modifie considérablement l'ensemble des limites critiques. Les faits les plus importants sont l'apparition d'une périodicité dans les flammes froides et d'un lobe  $L_1$  sur la limite d'explosion. Par ailleurs, l'influence de quantités croissantes de HBr ajoutées se traduit par une disparition progressive du pic d'arrêt.

A la suite de l'étude morphologique comparée, nous avons entrepris l'analyse en fonction du temps d'un certain nombre de produits, par pHmétrie, par polarographie et par chromatographie en phase gazeuse. Ces analyses ont été principalement réalisées dans la zone de réaction lente en chaînes ramifiées, en faisant varier les paramètres concentration et température.

La comparaison des résultats morphologiques et analytiques en l'absence et en présence de l'additif, nous a permis de proposer et de justifier un mécanisme inédit pour l'oxydation de basse température du néopentane. Aux alentours de 300°C, en l'absence de bromure d'hydrogène, il y a interférence de deux réactions en chaînes ramifiées se produisant par l'intermédiaire de peracides et d'hydroperoxydes moléculaires. La présence de HBr oriente la réaction vers une ramification unique assurée essentiellement par les hydroperoxydes moléculaires.

--oo O oo--

TROISIEME PARTIE

OXYDATION ET COMBUSTION  
DE BASSE TEMPERATURE DU METHANE  
EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE  
DE BROMURE D'HYDROGENE

--OO O OO--

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

--oo O oo--

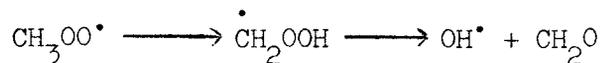
Le méthane combustible naturel très répandu, est de loin celui qui a suscité les études les plus nombreuses. Comme il s'agit d'une petite molécule, on peut penser que le mécanisme d'oxydation est plus simple que celui des autres hydrocarbures. Mais chose curieuse, les nombreux résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs ne conduisent pas à une interprétation simple.

VANPEE (62,63,64), après avoir étudié la morphologie du méthane, montra le rôle privilégié du formaldéhyde dans cette oxydation. C'est dans la zone de réaction lente que les recherches ont été les plus nombreuses, aussi bien en régime statique qu'en régime dynamique (65,66,67,68,69,28,70,71,72).

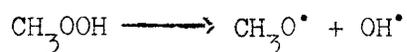
En général, on admet que le premier stade de la réaction passe par le radical peroxyde  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  formé par la réaction :



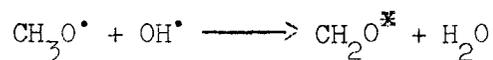
l'isomérisation et la décomposition de ce dernier conduit à la formation du formaldéhyde :



De même, à partir de ce radical, FISHER et TIPPER (73) expliquent la formation du méthanol par la suite de réactions :

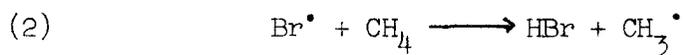
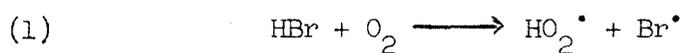


L'émission lumineuse observée au cours de la réaction serait due principalement à la formation de formaldéhyde excité ; POSTNIKOV et SHLAPINTOCH (74) proposent le choc biradicalaire :

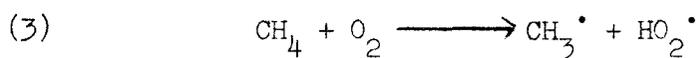


Sur le plan pratique, l'oxydation directe du méthane en formaldéhyde constituerait une simplification appréciable en comparaison du procédé actuellement utilisé qui consiste à oxyder le méthane en méthanol puis à deshydrogéner le méthanol obtenu en formaldéhyde. Cependant cette opération, exigerait de connaître avec précision les conditions qui favorisent une transformation aussi grande que possible du méthane en formaldéhyde, tout en empêchant l'oxydation ultérieure de celui-ci. Des travaux ont été effectués dans ce but principalement par des chercheurs russes (75,76). L'utilisation de catalyseurs en phase homogène avec recyclage des réactifs non consommés ou des successions de réacteurs a permis d'améliorer le rendement en formaldéhyde (77,78).

Les premiers travaux de ROSSER, MILLER et WISE (79) concernant l'oxydation du méthane en présence de bromure d'hydrogène, mettent en évidence une disparition de la période d'induction et une augmentation de la vitesse maximale de la réaction. Une étude de l'oxydation de HBr dans les mêmes conditions, conduit ces auteurs à expliquer la suppression de la période d'induction dans l'oxydation du méthane en présence de l'additif, par un cycle de réactions où HBr est régénéré :



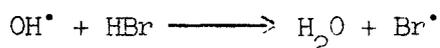
Le couple de réactions (1) et (2) est strictement équivalent à la réaction



mais la vitesse est bien plus élevée.

En travaillant avec un réacteur traité à l'acide borique, HARDACRE, SKIRROW et TIPPER (11) ont observé une consommation régulière de HBr et un maximum d'acide formique en début de la réaction.

Certains travaux concernant l'action de HBr sur les réactions lentes (6), ont montré une diminution de la vitesse maximale de la réaction, malgré l'accélération des premiers stades de la réaction. Aussi FISH (80) attribue un rôle inhibiteur à HBr quand on l'ajoute au mélange méthane-oxygène. Le mécanisme inhibiteur serait dû au remplacement du radical hydroxyle par l'atome de brome :



Ce déplacement de  $\text{OH}^\bullet$  par HBr réduit sérieusement la vitesse du processus :  $\text{OH}^\bullet + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ , qui est une réaction importante de l'oxydation du méthane conduisant à des chaînes ramifiées. YENIKOLOPYAN et ses collaborateurs (81) ont montré en particulier que l'addition de 0,2% de HBr réduit de 20% la quantité de radicaux hydroxyle participant aux réactions en chaînes ramifiées.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur l'historique de ces études mais soulignerons cependant que le problème du mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthane est loin d'avoir reçu une solution définitive.

Les résultats que nous avons obtenus en travaillant avec des quantités très faibles de HBr dans l'oxydation et la combustion du néopentane, ainsi que ceux qui ont été déjà obtenus avec le méthane sans additif par LUCQUIN et ses collaborateurs (28), nous ont incité à entreprendre une étude analogue avec cet hydrocarbure. Pour cela, nous avons construit un deuxième appareil identique à celui décrit dans la première partie de notre travail à la différence près que le réacteur est un cylindre en silice de 100 cm<sup>3</sup> environ, au lieu de 33 pour le néopentane.

La réaction est suivie par des mesures de l'effet lumineux et en dosant certains produits en fonction du temps. Ces produits piégés à la température de l'azote liquide à la sortie du réacteur, repris par l'eau, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, par polarographie et par pH métrie.

R E S U L T A T S

--oo O oo--

Les résultats expérimentaux que nous présentons, publiés antérieurement (82) concernent trois points essentiels. Le premier point est une étude sommaire de la morphologie de la réaction d'oxydation et de combustion du méthane en présence de bromure d'hydrogène. Le second est une étude analytique de l'isotherme 440°C sous 700 torrs en l'absence et en présence de HBr. Le troisième est une étude de l'oxydation de HBr seul.

I - ETUDE SOMMAIRE DE LA MORPHOLOGIE :

Le bromure d'hydrogène en solution est un acide fort, très réactif; la présence de ce corps corrosif dans le mélange gazeux n'a permis de suivre la réaction que par son effet lumineux.

1) Influence de HBr sur les limites : (fig. 23)

L'addition de faibles quantités de HBr dans le mélange méthane-oxygène : 2 - 1, se traduit par un déplacement assez appréciable des limites. En effet, dans le domaine paramétrique pression-température, avec 0,1% de HBr la limite de luminescence ou limite réactionnelle est abaissée d'environ 80°C vers les basses températures. Par contre la limite des explosions normales est relevée d'environ 50°C vers les hautes températures. Dans la zone des explosions froides, l'adjonction de quantités croissantes de HBr a pour effet de les supprimer progressivement : avec 0,1% de HBr, la deuxième flamme froide ne se produit plus, avec 0,2% de HBr on supprime les deux.

2) Etude de l'isotherme 440°C, sous 700 torrs :

La période d'induction de la réaction est définie par le temps qui sépare l'introduction des gaz dans le réacteur du maximum d'intensité lumineuse de la réaction.

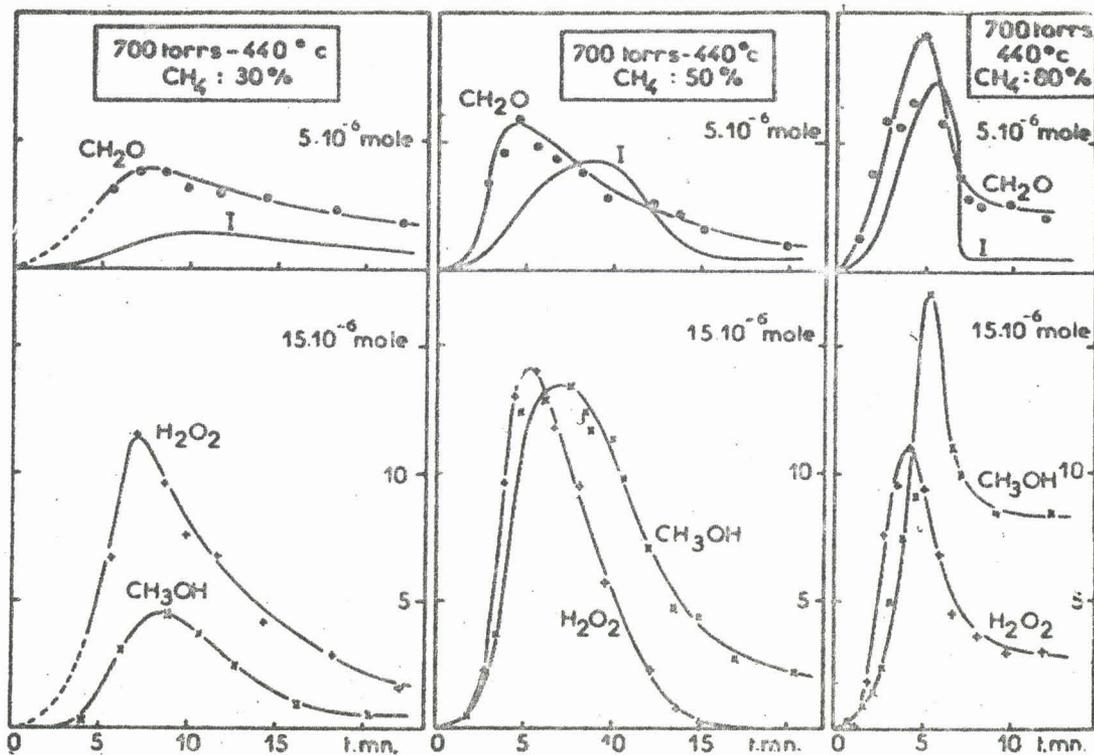


Fig. 25

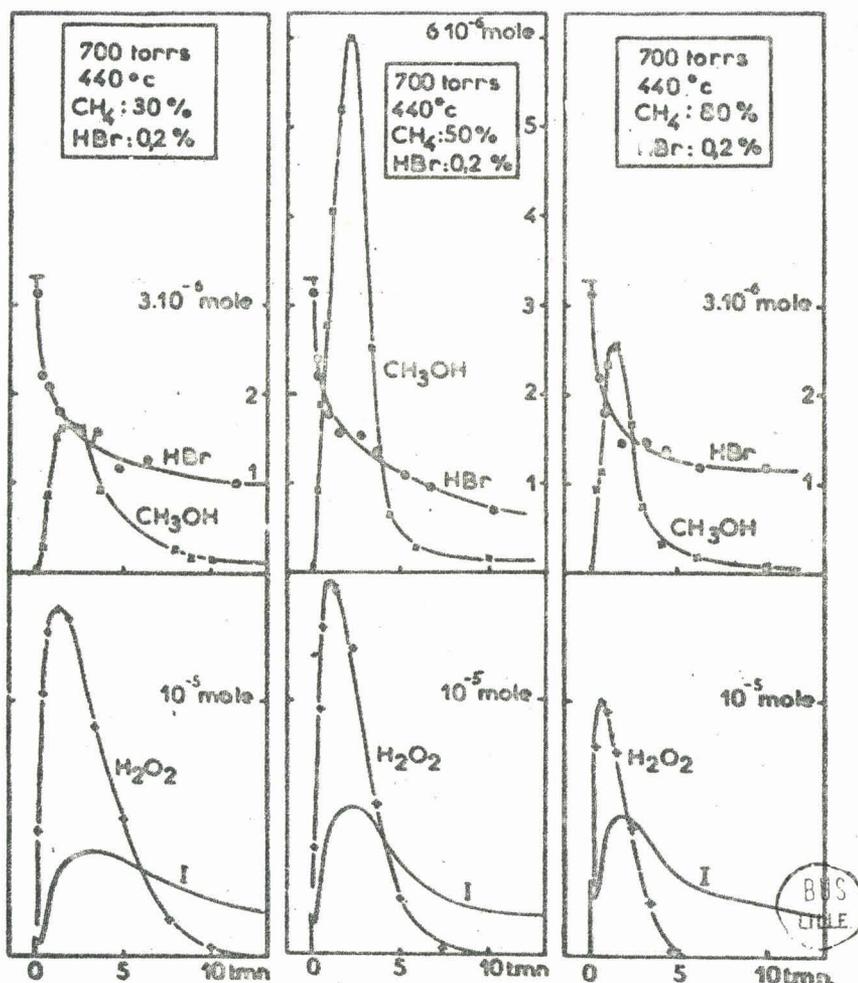


Fig. 26

Sur la fig. 24, nous avons reporté la période d'induction et l'intensité lumineuse maximale de la réaction en fonction de la concentration en hydrocarbure. En comparant les courbes obtenues avec 0,2% de HBr et celles obtenues sans HBr, on constate avec l'addition de HBr :

- une diminution des périodes d'induction dans tout le domaine de concentration, très marquée pour les fortes concentrations en oxygène (par exemple pour le mélange à 20% de  $\text{CH}_4$ ,  $\tau_{I_M}$  passe de 15 à 4 mn, par contre pour le mélange à 80%,  $\tau_{I_M}$  passe de 5 à 2 mn).

- l'intensité lumineuse maximale de la réaction est notablement accentuée du côté des faibles concentrations en hydrocarbure, alors que pour les fortes concentrations en méthane, on observe une légère diminution de l'intensité lumineuse malgré la diminution de la période d'induction dans ce domaine.

## II - ETUDE ANALYTIQUE DE L'ISOTHERME 440°C, SOUS 700 TORRS :

C'est dans cette zone qu'ont travaillé en général de nombreux chercheurs et c'est vraisemblablement là que la cinétique est relativement la plus simple. Paradoxalement, c'est dans cette zone qu'il subsiste des divergences dans l'interprétation des résultats expérimentaux par les différents auteurs. La controverse vient principalement du rôle attribué aux trois composés suivants : le formaldéhyde, le méthanol et le peroxyde d'hydrogène.

Pour essayer d'apporter une solution à ce problème, nous nous sommes donc attachés plus particulièrement à étudier l'évolution de ces trois composés en fonction du temps et en fonction de la concentration, d'une part en l'absence de HBr et d'autre part en présence de 0,2% de HBr.

### 1) Oxydation en l'absence de HBr :

Les dosages en fonction du temps sont réalisés successivement pour les concentrations 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90% en méthane. Sur la fig. 25, nous avons reporté les courbes d'accumulation de nos trois composés pour les mélanges 30, 50 et 80%. On constate les faits suivants :

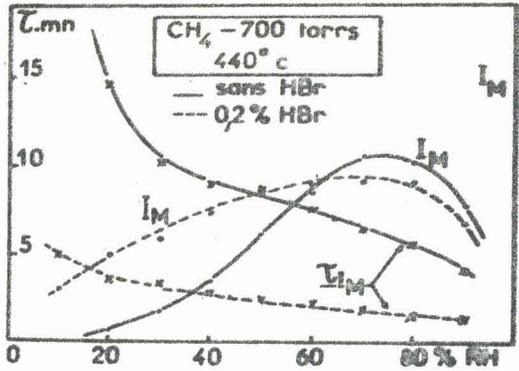


Fig. 24

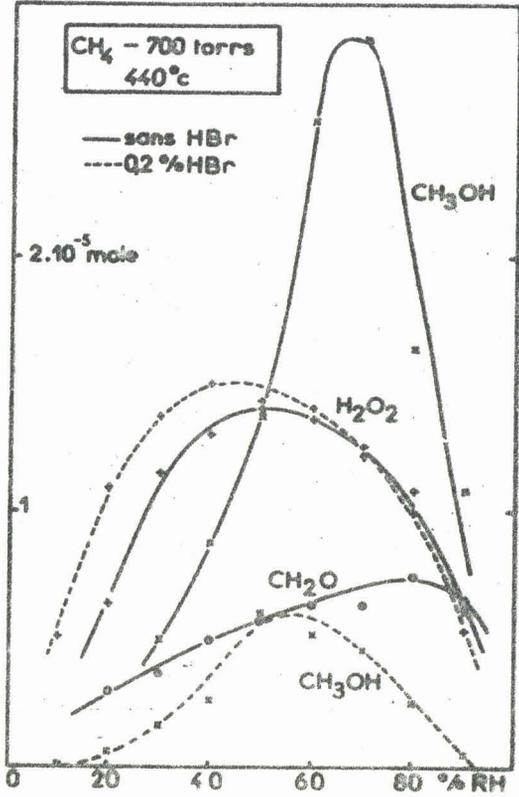


Fig. 27

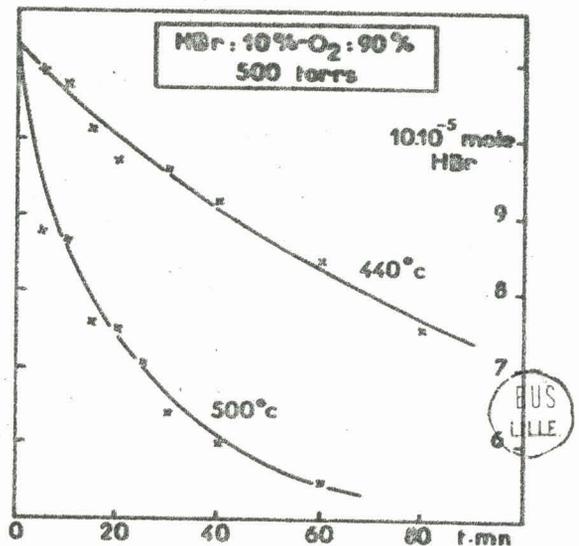


Fig. 28



- tous trois passent par un maximum, légèrement avant le maximum d'intensité lumineuse de la réaction (tous trois peuvent donc être considérés comme des composés intermédiaires susceptibles de s'oxyder dans nos conditions opératoires). Le maximum de méthanol se produit sensiblement après les maximums pratiquement confondus, de formaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène.

- les quantités maximales de formaldéhyde restent toujours inférieures à celles des deux autres produits.

- à 30% le composé prépondérant est le peroxyde d'hydrogène, à 50% on obtient aux maximums autant de peroxyde d'hydrogène que de méthanol, à 80% c'est le méthanol qui l'emporte. Ces résultats apparaissent plus clairement sur la fig. 27, où sont représentées les quantités maximales de ces trois constituants en fonction de la concentration. On observe des maximums pour le peroxyde d'hydrogène, le méthanol et le formaldéhyde respectivement vers 50, 70 et 80%.

## 2) Oxydation en présence de 0,2% de HBr :

Nous avons effectué les mêmes dosages que précédemment, mais en ajoutant aux mélanges 0,2% de HBr. Quelles sont les modifications apportées par l'addition de HBr ?

La réaction se produit immédiatement, à tel point que sur la courbe d'évolution de l'intensité lumineuse en fonction du temps, on observe, à l'introduction des gaz dans le réacteur, un pic lumineux dont les caractéristiques sont les suivantes :

- il est apparu après plusieurs mois de manipulations, donc au bout d'un très grand nombre d'expériences.

- son intensité augmente avec la concentration en hydrocarbure.

- pour une concentration donnée, son amplitude reste pratiquement indépendante de la pression et de la température. Il s'agit très vraisemblablement d'un pic parasite de nature hétérogène qui apparaît avec le vieillissement du réacteur. Il semble que l'explication vienne surtout des atomes de brome, qui avec la répétition des expériences activent les parois du réacteur ;

cette activation jouant ensuite un certain rôle dans l'initiation de l'oxydation, par un processus du type :  $\text{RH} + \text{Br} \cdot \xrightarrow{\text{paroi}} \text{HBr} + \text{R} \cdot$  .

Le fait le plus marquant est la disparition du formaldéhyde. On n'en détecte plus aucune trace dans tout le domaine de concentration.

L'acidité des produits de la réaction, mesurée par pH métrie, décroît sans cesse au cours du temps. Les quantités d'acide formique étaient très faibles (de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  mole au maximum) dans l'oxydation du méthane sans additif. On peut penser qu'il en est de même en présence de bromure d'hydrogène, et assimiler avec une bonne approximation, la courbe d'évolution des acides à celle de consommation de HBr (quantité initiale introduite :  $3 \cdot 10^{-6}$  mole). Dans ces conditions, on constate sur la fig. 26 que HBr est très rapidement consommé dans les premiers stades de la réaction, puis reste sensiblement stationnaire après le maximum d'intensité lumineuse de la réaction.

Le peroxyde d'hydrogène et le méthanol passent encore par un maximum, respectivement dans l'ordre  $\text{H}_2\text{O}_2$  puis  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ceci légèrement avant le maximum d'intensité lumineuse de la réaction (fig. 26).

Sur la fig. 27 (courbes en pointillés), on remarque que :

- les quantités maximales de peroxyde d'hydrogène obtenues sont pratiquement les mêmes que celles obtenues dans l'oxydation sans additif, du côté des concentrations élevées en hydrocarbure ; elles sont supérieures du côté des fortes concentrations en comburant. Le maximum de peroxyde d'hydrogène est légèrement décalé vers la gauche du diagramme. Il se situe maintenant vers 40 - 45%.
- on observe un maximum de méthanol vers 55%. Il correspond à une quantité qui est environ cinq fois plus faible que celle obtenue dans l'oxydation en l'absence de promoteur.

### III - OXYDATION DU BROMURE D'HYDROGENE :

Une étude de l'oxydation de HBr dans les mêmes conditions de températures s'impose. En effet, le problème posé est le suivant : le peroxyde d'hydrogène joue-t-il un rôle dans l'oxydation de basse température du méthane en présence ou en l'absence de l'additif ?

Un certain nombre d'auteurs (65,83) observent, en effet, la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène, quand il est seul, suivant le processus :  $H_2O_2 + M \longrightarrow 2 OH^\bullet + M$ , déjà à des températures voisines de 400-440°C. Un des aspects de notre argumentation repose sur le raisonnement suivant : il paraît difficile d'expliquer l'oxydation de HBr, sans passer par l'intermédiaire de  $H_2O_2$ . Par conséquent, si le peroxyde d'hydrogène conduit à la ramification dans le cas du méthane, il doit forcément en être de même dans l'oxydation de HBr qui alors, dans ces conditions, doit présenter toutes les caractéristiques d'une réaction auto-accélérée, avec notamment des courbes de consommation de HBr ayant l'allure de sigmoïdes.

Nous avons suivi la consommation de HBr en fonction du temps par des dosages par polarographie et par pH métrie, pour les mélanges 1, 5 et 10% en HBr à 440 et 500°C et sous 500 torrs. Les courbes d'évolution sont représentées sur la fig. 28. La vitesse d'oxydation de HBr est faible. En effet, on constate qu'au bout d'une heure, la consommation de HBr, n'est que d'environ 25% à 440°C et de 50% à 500°C. La réaction se produit toujours avec une vitesse maximale dès l'origine. Il n'y a donc pas de sigmoïde.

D I S C U S S I O N

--oo O oo--

A la suite de l'étude morphologique et analytique comparée du méthane avec et sans additif, le problème est de savoir si l'on peut envisager un mécanisme d'oxydation général qui conduise à une bonne interprétation des faits expérimentaux observés. Notre proposition repose en plus sur un certain nombre d'arguments d'ordre cinétique. Nous avons jugé nécessaire de les rappeler brièvement, en les précisant et au besoin en les interprétant avant d'entamer toute discussion.

I - RAPPELS DE CINÉTIQUE ET INTERPRÉTATION :

1) Généralités sur les réactions complexes :

Pour les réactions complexes, on obtient souvent une interprétation satisfaisante de leur cinétique en supposant qu'elles résultent d'une suite de réactions élémentaires, dont l'ensemble constitue le mécanisme de la réaction complexe. La loi de vitesse globale d'une telle réaction est une solution d'un système d'équations différentielles dont la résolution rigoureuse présente en général des difficultés mathématiques pratiquement insurmontables, à moins de s'adresser à des calculatrices électroniques. C'est pourquoi, pour simplifier les calculs, on utilise classiquement deux approximations :

- le principe de l'état quasi-stationnaire, qui revient à admettre qu'au bout d'un intervalle de temps assez faible, la concentration de certaines espèces chimiques très réactives, demeure pratiquement constante.

- le principe de l'étape la plus lente : lorsque dans une suite de réactions élémentaires, l'une d'entre elles est beaucoup plus lente que toutes les autres, c'est elle qui impose la vitesse à la réaction globale.

2) Signification physique de l'approximation de l'état quasi-stationnaire :

Pour généraliser l'application du principe de l'état quasi-stationnaire à diverses réactions complexes, il nous paraît absolument indispensable d'en donner une signification physique. Celle-ci n'apparaît pas clairement dans la littérature.

Pour cela, considérons par exemple, la réaction complexe particulière :



Ecrivons les vitesses d'évolution de chaque espèce :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{d(A)}{dt} = k_1(A) \\ -\frac{d(B)}{dt} = k_2(B) - k_1(A) \\ \frac{d(C)}{dt} = k_2(B) \end{array} \right.$$

La solution générale de ce système d'équations différentielles est donnée par:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} (A) = (A)_0 e^{-k_1 t} \\ (B) = (A)_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right] \\ (C) = (A)_0 \left[ 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right] \end{array} \right.$$

La concentration du corps intermédiaire B, passe par un maximum au cours du temps. Appliquons, le principe de l'état quasi-stationnaire au corps intermédiaire :

$$\frac{d(B)}{dt} = k_2(B) - k_1(A) \approx 0$$

soit  $k_1(A) \simeq k_2(B)$  et par conséquent :

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} (A) = (A)_o e^{-k_1 t} \\ (B) \simeq (A)_o \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} \\ (C) \simeq (A)_o \left[ 1 - e^{-k_1 t} \right] \end{array} \right.$$

Comparons alors, la solution exacte de ce système d'équations différentielles, avec la solution obtenue en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire. On constate que pour passer en première approximation des équations (1) aux équations (2), il faut réaliser simultanément les deux conditions :

$$k_2 \gg k_1$$

et

$$k_2 t \gg 1$$

Physiquement cela revient à dire, que si le corps B se forme lentement mais disparaît très vite, au bout d'un intervalle de temps assez faible ( $k_2 t \gg 1$ ) généralement inaccessible à l'expérience car  $k_2$  est très grand, la solution obtenue en utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, représente de façon assez correcte la loi d'évolution du système. La concentration de B est alors négligeable dans le milieu réactionnel.

Remarque : Dans ce cas tout à fait particulier, l'application du principe de l'étape la plus lente conduit exactement au même résultat. En effet, si  $k_1 \ll k_2$ , la vitesse globale de la réaction est déterminée par la faible vitesse de cette réaction ; on obtient directement :

$$\frac{d(C)}{dt} \simeq k_1(A) \text{ soit } (C) \simeq (A)_o \left[ 1 - e^{-k_1 t} \right]$$

3) Déterminations expérimentales de l'énergie d'activation d'une réaction :

a) Réaction simples :

On appelle réaction simple, toute réaction qui obéit à un ordre c'est-à-dire dont la cinétique est représentable par une relation de la forme :

$$W = k(A)^\alpha (B)^\beta \dots\dots$$

$\alpha + \beta + \dots\dots$  est l'ordre global de la réaction.

Par exemple, pour une réaction d'ordre 1, on aura :

$$W = - \frac{d(A)}{dt} = k_1(A) \text{ qui une fois intégrée conduit à } kt = \text{Log.} \frac{(A)_0}{(A)}$$

D'une façon générale, pour une réaction d'ordre n quelconque, faisant intervenir par exemple un seul réactif initial, l'expression de la vitesse se réduit à :

$$W = - \frac{d(A)}{dt} = k(A)^n, \text{ dont l'intégration fournit :}$$
$$kt = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(A)^{n-1}} - \frac{1}{(A)_0^{n-1}} \right] \text{ si } n \neq 1$$

La plupart des réactions simples obéissent à la loi d'Arrhénius qui s'exprime par la relation :

$$d \text{ Log } k / dT = E/RT^2$$

Si l'énergie d'activation E ne varie pas ou très peu avec la température, l'intégration donne :

$$k = A. \exp(-E/RT)$$

Pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation, il suffit en principe de disposer de données se rapportant à deux températures différentes. En fait, il en faut davantage pour s'assurer que la réaction obéit effectivement à la loi d'Arrhénius, mais surtout pour effectuer cette détermination avec le plus de précision.

Détermination issue de l'équation intégrée reliant le degré d'évolution de la réaction au temps :

Considérons par exemple une réaction d'ordre 1, pour laquelle l'équation intégrée reliant le degré d'évolution au temps, s'exprime par :

$$kt = \text{Log} \frac{(A)_0}{(A)}$$

Partant des mêmes concentrations initiales, il suffit de mesurer à diverses températures, les valeurs du temps pour le même degré d'avancement de la réaction ; dans ces conditions en faisant le quotient :

$$\frac{k_1 t_1}{k_2 t_2} = \frac{\text{Log} \frac{(A)_0}{(A)}}{\text{Log} \frac{(A)_0}{(A)}} = 1 \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1}}$$

les constantes de vitesse sont dans le rapport inverse des temps mesurés pour le même degré d'avancement de la réaction.

Comme  $k_T = A \cdot \exp. \left( - \frac{E}{RT} \right)$

$$\text{Log } k_T = \text{Log } A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Log  $k_T$  est une fonction linéaire de  $\frac{1}{T}$  dont la pente est  $-\frac{E}{R}$  et par suite

Log  $t_T$  est également une fonction linéaire de  $\frac{1}{T}$  mais de pente  $\frac{E}{R}$ .

Détermination issue de l'équation de vitesse :

Il suffit de prendre à diverses températures les valeurs de la vitesse pour le même degré d'avancement de la réaction ; dans ces conditions quand on fait le quotient :

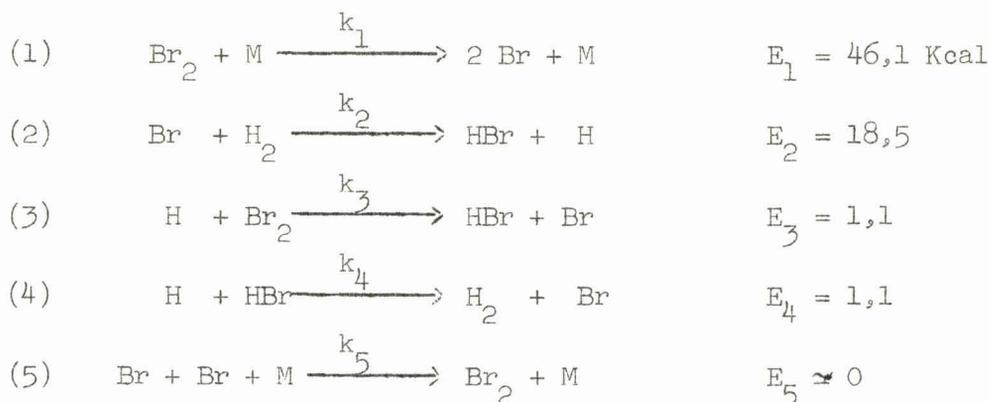
$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{k_1(A)}{k_2(A)} = \frac{k_1}{k_2}$$

les constantes de vitesse sont dans le même rapport que les vitesses de transformation. Et par suite  $\text{Log } W_T$  comme  $\text{Log } k_T$  est une fonction linéaire de  $\frac{1}{T}$  dont la pente est  $-\frac{E}{R}$ .

En conclusion, on voit donc qu'on peut aisément déterminer l'énergie d'activation pour des réactions dont en réalité ni l'ordre, ni la constante de vitesse ne sont connus.

b) Cas des réactions complexes :

Les réactions complexes n'admettent pas d'ordre, la vitesse est une fonction compliquée des concentrations. Néanmoins, nous allons montrer que la mesure de l'énergie d'activation globale peut être déterminée expérimentalement dans certaines conditions particulières que nous allons préciser, en considérant par exemple la réaction de synthèse thermique de HBr. Le mécanisme de cette réaction aujourd'hui classique, se réduit à cinq étapes élémentaires :



En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux atomes, on aboutit à une expression assez compliquée de la vitesse :

$$W = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = 2 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{(\text{H}_2) (\text{Br}_2)^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)}}$$

qui répond bien aux résultats expérimentaux.

Il est évident ici, que la mesure de l'énergie d'activation globale de la réaction n'a aucune signification physique, à cause du rapport  $k_4/k_3$  qui apparaît au dénominateur du terme de droite, et qui va varier avec la température. Or fait expérimental quelque peu inattendu, dans ces conditions, ce rapport reste constant aux erreurs d'expériences près. Ceci s'explique d'ailleurs aisément : les réactions (3) et (4) ont même énergie d'activation. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme générale :

$$W = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k \cdot \frac{(\text{H}_2) (\text{Br}_2)^{1/2}}{1 + m \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)}}$$

avec  $m = \frac{k_4}{k_3} = \text{cte}$  et  $k = 2 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}$

L'intégration de cette équation se fait assez facilement en prenant soin de distinguer trois cas, suivant les valeurs respectives des concentrations initiales d'hydrogène et de brome moléculaires. On aboutit à des relations du type :

$$kt = f(\text{concentrations})$$

L'énergie d'activation globale apparente de la réaction est égale à  $E = E_2 + 1/2 E_1 - 1/2 E_5$  ; elle peut être déterminée expérimentalement de la même façon que pour une réaction simple, en prenant les mêmes précautions, c'est-à-dire, de mesurer des grandeurs (temps ou vitesse) pour le même degré d'avancement de la réaction.

Conséquence : Ces considérations sont généralisables à des cas encore plus complexes, comme par exemple les réactions en chaînes ramifiées. La mesure de l'énergie d'activation globale (ou apparente) d'une réaction complexe aura une signification physique et pourra être déterminée expérimentalement chaque fois que la cinétique de la réaction pourra être exprimée par des relations de la forme :

$$W = k \cdot f' \text{ (concentrations)}$$

$$\text{ou} \quad k \cdot t = f \text{ (concentrations)}$$

avec les restrictions suivantes :

. k étant une fonction complexe de constantes de vitesse d'actes élémentaires mais ne renfermant pas de termes additif ou soustractif.

. f(concentrations) et f'(concentrations) sont des fonctions complexes des concentrations ne renfermant en aucun cas de constante de vitesse.

En toute rigueur, aucune de ces conditions n'est jamais remplie dans les cas réels. Néanmoins, moyennant certaines approximations justifiées a priori, diverses réactions complexes peuvent être traitées de cette manière . Ceci a été fait dans le cas du néopentane (voir p. 53-54) et sera à nouveau envisagé dans ce qui suit.

## II - OXYDATION DU BROMURE D'HYDROGENE :

Nous avons vu que l'allure des courbes de consommation de HBr en fonction du temps à 440 et 500°C, semble se faire sans auto-accélération : la réaction d'oxydation de HBr, tout au moins, dans nos conditions

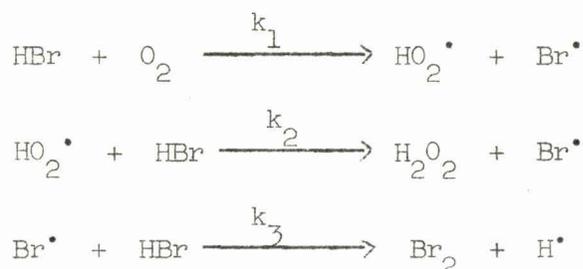
expérimentales, se présente ainsi comme une réaction purement en chaînes linéaires. Le peroxyde d'hydrogène que nous avons détecté seulement à l'état de traces, ne peut donc conduire par sa décomposition homogène à la ramification.

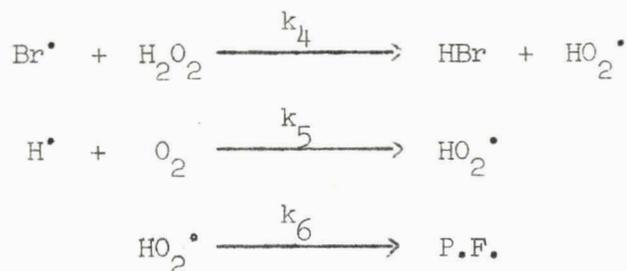
Un argument important d'ordre cinétique, s'ajoute au premier : le processus élémentaire d'ordre deux :  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow 2 \text{OH}^\bullet + \text{M}$ , a une énergie d'activation selon WALSH et ses collaborateurs (65) de 48 Kcal. Par contre, toutes les étapes élémentaires susceptibles d'intervenir dans le mécanisme d'oxydation de HBr, ont des énergies d'activation inférieures ou voisines de 5 Kcal ; par conséquent, la réaction :  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow 2 \text{OH}^\bullet + \text{M}$ , surtout à cause de son énergie d'activation élevée, est forcément l'étape la plus lente : elle doit donc imposer sa vitesse à la réaction globale. On peut donc s'attendre à trouver une valeur expérimentale de l'énergie d'activation pour la réaction globale voisine ou un peu inférieure à 48 Kcal. Or en mesurant à 440 et 500°C, les temps au bout desquels la même quantité de HBr est consommée, et en appliquant la relation générale :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1} = \exp. \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

On trouve pour les faibles valeurs du taux de conversion, une valeur moyenne de l'énergie d'activation globale de la réaction voisine de 36 Kcal.

Il est donc, dans ces conditions manifestement difficile de faire jouer un rôle d'agent de ramification au peroxyde d'hydrogène. Le mécanisme réactionnel simplifié que nous proposons est alors le suivant :





Ecrivons les vitesses d'évolution de chaque espèce et appliquons le principe de l'état quasi-stationnaire à tous les radicaux et au peroxyde d'hydrogène.

$$(1) \quad \frac{d(\text{Br}^\bullet)}{dt} = k_1(\text{HBr})(\text{O}_2) + k_2(\text{HO}_2^\bullet)(\text{HBr}) - k_3(\text{Br}^\bullet)(\text{HBr}) - k_4(\text{Br}^\bullet)(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$$

$$(2) \quad \frac{d(\text{HO}_2^\bullet)}{dt} = k_1(\text{HBr})(\text{O}_2) - k_2(\text{HO}_2^\bullet)(\text{HBr}) + k_4(\text{Br}^\bullet)(\text{H}_2\text{O}_2) + k_5(\text{H}^\bullet)(\text{O}_2) - k_6(\text{HO}_2^\bullet) = 0$$

$$(3) \quad \frac{d(\text{H}^\bullet)}{dt} = k_3(\text{Br}^\bullet)(\text{HBr}) - k_5(\text{H}^\bullet)(\text{O}_2) = 0$$

$$(4) \quad \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_2(\text{HO}_2^\bullet)(\text{HBr}) - k_4(\text{Br}^\bullet)(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$$

$$(5) \quad W = - \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_1(\text{HBr})(\text{O}_2) + k_2(\text{HO}_2^\bullet)(\text{HBr}) + k_3(\text{Br}^\bullet)(\text{HBr}) - k_4(\text{Br}^\bullet)(\text{H}_2\text{O}_2)$$

Le remplacement de l'expression (4) dans celle de (1), conduit à :

$$k_3(\text{Br}^\bullet)(\text{HBr}) = k_1(\text{HBr})(\text{O}_2)$$

ce qui donne immédiatement, compte tenu de (4), une expression très simple de la vitesse :

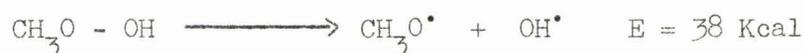
$$W = - \frac{d(\text{HBr})}{dt} = 2 k_1(\text{HBr})(\text{O}_2)$$

et que nous avons vérifié expérimentalement en particulier, au voisinage de l'origine. En effet, en portant  $\log W_1$  en fonction de  $\log P$ , pour  $P = 25$  et 50 torrs de HBr, en gardant la pression partielle d'oxygène constante

et en mesurant les vitesses à l'origine, on trouve un ordre partiel par rapport à HBr, voisin de un. L'énergie d'activation théorique de la réaction est égale à  $E = E_1 \simeq 38$  Kcal, alors qu'expérimentalement nous avons mesuré 36 Kcal. L'accord entre la théorie et l'expérience est donc assez satisfaisant.

### III - OXYDATION DE BASSE TEMPERATURE DU METHANE (température inférieure à 550°C).

Pour les mêmes raisons que celles citées précédemment, il apparaît qu'une ramification par le peroxyde d'hydrogène est peu probable dans nos conditions expérimentales. De plus, dans le domaine des fortes concentrations en hydrocarbure, nous avons trouvé des quantités appréciables de méthanol (de l'ordre de 2% par rapport à la quantité de matière introduite pour le mélange à 80% de méthane). La présence de cet alcool ne peut s'expliquer autrement, qu'en passant par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde de méthyle qui a d'ailleurs été mis en évidence par FISHER et TIPPER (73) aux environs de 400°C. Considérons alors les énergies d'activation des deux réactions :



Si l'un ou l'autre de ces processus se produit, il doit imposer sa vitesse à la réaction globale, toujours pour des raisons énergétiques. La connaissance de la valeur expérimentale de l'énergie d'activation globale de la réaction fournit alors un argument qui permet de choisir l'un ou l'autre de ces processus. Nous avons mesuré cette énergie de la manière suivante : pour le mélange à 66% de  $\text{CH}_4$ , sous 678 torrs, nous avons fait varier la température de 400 à 480°C et mesuré la période d'induction du "pic d'arrêt". A cet instant de la réaction, nous sommes certains que tout l'oxygène est pratiquement consommé, nous travaillons donc à consommation complète du réactif minoritaire. En portant le  $\text{Log } \tau_{\text{P.A.}}$  en fonction de  $1/T$ , on trouve une droite dont la pente fournit le rapport  $E/R$ , on en tire une valeur expérimentale  $E = 39$  Kcal.

Par conséquent, il paraît plus probable que l'agent de ramification soit l'hydroperoxyde de méthyle plutôt que le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier disparaît vraisemblablement par un processus hétérogène ou même par des réactions du type radical + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'énergies d'activation voisines ou inférieures à 10 Kcal. A ce propos, il nous faut signaler qu'à la suite de leurs travaux sur l'oxydation du méthane en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dans l'intervalle de températures 400-500°C, NALBANDYAN et ses collaborateurs (84) concluent également à la non dégénérescence par le peroxyde d'hydrogène.

Remarque :

Expérimentalement, nous avons constaté que le formaldéhyde, le peroxyde d'hydrogène et le méthanol passent par un maximum au cours de la réaction, dans l'ordre CH<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensiblement en même temps, puis le méthanol. Ceci s'explique aisément par un simple examen des énergies de dissociation des liaisons.

| Liaison.         | H-CHO | H-OOH | H-CH <sub>2</sub> OH |
|------------------|-------|-------|----------------------|
| E en Kcal/ mole. | 87    | 89    | 98                   |

Elles croissent dans le même sens, et par suite les réactions radical + molécule sont donc plus difficiles dans le sens CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>OH.

Compte tenu de tous ces arguments, nous proposons le schéma réactionnel général suivant :

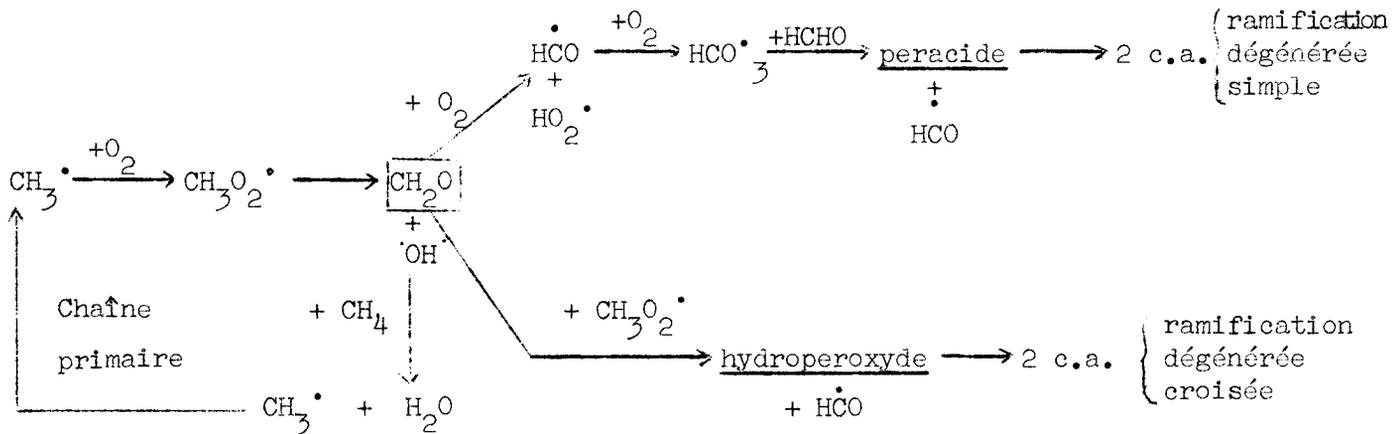
La réaction débute par un processus en chaînes linéaires ou chaînes primaires, qui accumulent du formaldéhyde :



puis le radical OH<sup>•</sup> réagit sur la molécule de méthane, pour redonner un radical méthyle, qui ferme le cycle.

Au bout d'un certain nombre de cycles, quand la quantité de  $\text{CH}_2\text{O}$  devient suffisante, les processus de ramification prennent de l'importance :  $\text{CH}_2\text{O}$  est oxydé ou attaqué par un radical perméthoxyle, ce qui conduit au peracide (63) ou à l'hydroperoxyde (73) qui ramifient la réaction.

Schématiquement, on a :



L'une ou l'autre de ces ramifications est prépondérante suivant les conditions paramétriques.

a) Concentrations élevées en hydrocarbure :

Aux fortes concentrations en hydrocarbure, comme il y a peu d'oxygène, le radical  $\text{HCO}$  se décompose plutôt qu'il ne réagit avec l'oxygène. La ramification par le peracide est négligeable. On constate effectivement que les quantités d'acide formique obtenues à  $440^\circ\text{C}$  sont très faibles (environ cent à mille fois moins que de formaldéhyde).

b) Concentrations élevées en comburant :

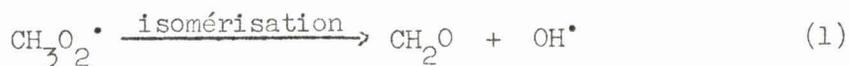
Aux fortes concentrations en oxygène, le formaldéhyde s'oxyde très rapidement au détriment de la réaction :



La ramification par l'hydroperoxyde est alors secondaire. On observe effectivement (fig. 27), une diminution rapide de la quantité maximale de méthanol, quand on se déplace vers la gauche du diagramme.

c) Effet de la température :

Aux températures voisines de 440°C, il y a interférence de deux réactions en chaînes ramifiées. Ce qui revient à dire, qu'il y a compétition entre les deux processus :

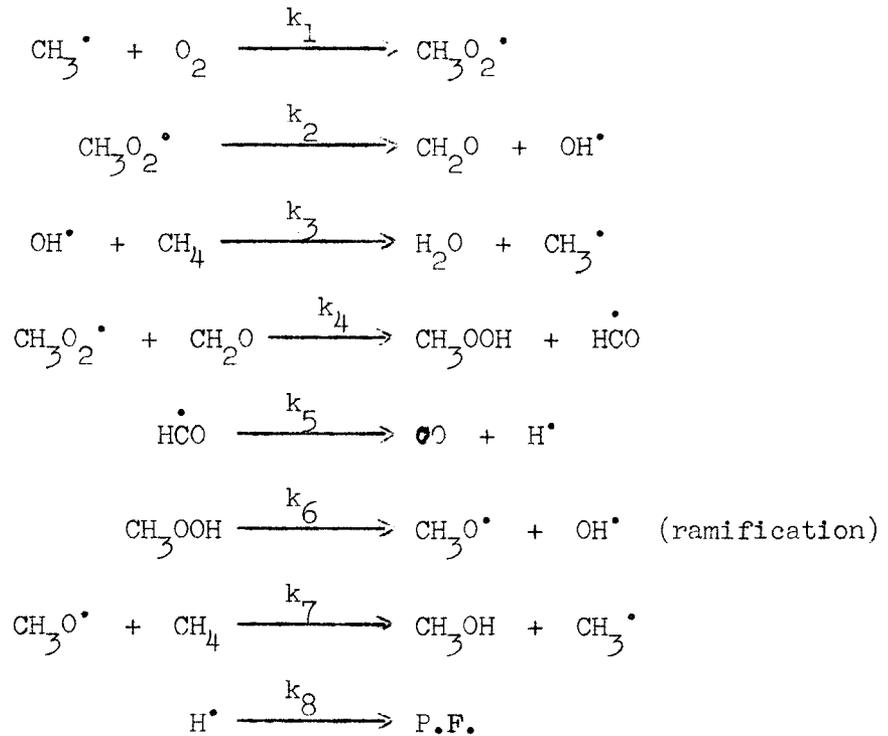


Lorsque la température augmente, la stabilité du radical  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  diminue et sa décomposition devient trop rapide pour lui permettre de réagir avec une molécule  $\text{CH}_2\text{O}$ . La ramification assurée par l'hydroperoxyde diminue d'importance au profit de la ramification par le peracide. Ce deuxième processus pourrait conduire finalement à la flamme froide.

d) Calculs cinétiques :

Nous proposons un schéma le plus condensé possible où n'entrent en ligne de compte que les réactions importantes du point de vue mécanisme. Il n'est évidemment pas question de rendre compte de la formation de tous les produits, surtout si l'on veut effectuer des calculs. Le mécanisme doit donc être aussi simplifié que possible.

Compte tenu de ces simplifications, dans le domaine des fortes concentrations en hydrocarbure aux alentours de 440°C, les étapes déterminantes de l'oxydation du méthane, sont les suivantes :



On néglige la consommation des réactifs initiaux par la réaction d'initiation.

Ecrivons les vitesses d'accumulation des corps, et appliquons le principe de l'état quasi-stationnaire à tous les radicaux, au voisinage du maximum de vitesse de la réaction :

$$(1) \quad \frac{d(\text{R}^\bullet)}{dt} = -k_1(\text{CH}_3^\bullet)(\text{O}_2) + k_3(\text{OH}^\bullet)(\text{CH}_4) + k_7(\text{CH}_3\text{O}^\bullet)(\text{CH}_4) = 0$$

$$(2) \quad \frac{d(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)}{dt} = k_1(\text{CH}_3^\bullet)(\text{O}_2) - k_2(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) - k_4(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)(\text{CH}_2\text{O}) = 0$$

$$(3) \quad \frac{d(\text{OH}^\bullet)}{dt} = k_2(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) - k_3(\text{OH}^\bullet)(\text{CH}_4) + k_6(\text{CH}_3\text{OOH}) = 0$$

$$(4) \quad \frac{d(\overset{\bullet}{\text{HCO}})}{dt} = k_4(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)(\text{CH}_2\text{O}) - k_5(\overset{\bullet}{\text{HCO}}) = 0$$

$$(5) \quad \frac{d(\text{H}^\bullet)}{dt} = k_5(\overset{\bullet}{\text{HCO}}) - k_8(\text{H}^\bullet) = 0$$

$$(6) \quad \frac{d(\text{CH}_3\text{O}^\bullet)}{dt} = k_6(\text{CH}_3\text{OOH}) - k_7(\text{CH}_3\text{O}^\bullet)(\text{CH}_4) = 0$$

Si on définit la vitesse de la réaction, par la vitesse de disparition du réactif minoritaire, on aura :

$$W = - \frac{d(O_2)}{dt} = k_1 (CH_3^\bullet)(O_2)$$

ou encore, en tenant compte de l'équation (2)

$$W = - \frac{d(O_2)}{dt} = \left[ k_2 + k_4 (CH_2O) \right] (CH_3O_2^\bullet)$$

La somme des expressions de (1) à (6) conduit à :

$$(H^\bullet) = \frac{2 k_6 (CH_3OOH)}{k_8}$$

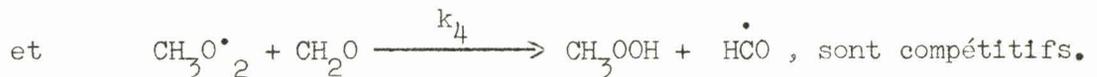
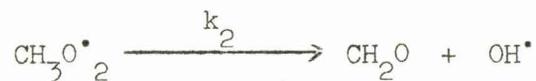
celle des équations (4) + (5), à :

$$(CH_3O_2^\bullet) = \frac{k_8 (H^\bullet)}{k_4 (CH_2O)} = \frac{2 k_6 (CH_3OOH)}{k_4 (CH_2O)}$$

et par conséquent :

$$W = - \frac{d(O_2)}{dt} = \left[ k_2 + k_4 (CH_2O) \right] \frac{2k_6 (CH_3OOH)}{k_4 (CH_2O)}$$

Pour simplifier cette expression, on peut utiliser la remarque suivante . Les processus :



Il existe donc un rapport simple et peu élevé entre leur vitesse respective, soit :

$$\frac{k_4(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)}{k_2(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)} = \lambda \quad \text{d'où } k_2 = \frac{k_4(\text{CH}_2\text{O})}{\lambda}$$

Evaluation du rapport  $\lambda$  :

En l'absence de données expérimentales concernant les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation de ces deux réactions, on peut se contenter de valeurs qui sont de l'ordre de grandeur de celles de réactions du même type. On peut estimer alors :

$$k_4 \simeq 10^{13} \exp. \left( - \frac{9}{RT} \right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\text{et } k_2 \simeq 10^{13} \exp. \left( - \frac{20}{RT} \right) \text{ sec}^{-1} .$$

Pour ce qui est de la concentration en formaldéhyde, on utilise les données expérimentales de YENIKOLOPYAN (85) qui a trouvé que dans l'intervalle de température 423 à 513°C, la concentration maximale en formaldéhyde croît avec la température comme le terme  $\exp. \left( - \frac{8,5}{RT} \right)$ .

Dans ces conditions, on aboutit à :

$$\lambda \simeq \exp. \left( \frac{2,5}{RT} \right) \quad \text{soit } \lambda \simeq 6,4 \text{ à } 400^\circ\text{C}$$

$$\text{et } \lambda \simeq 5,0 \text{ à } 500^\circ\text{C}$$

On peut alors considérer en première approximation que  $\lambda$  reste pratiquement constant dans nos conditions opératoires. Finalement :

$$W = - \frac{d(\text{O}_2)}{dt} \simeq 2 \left[ \frac{1}{\lambda} + 1 \right] k_6(\text{CH}_3\text{OOH}).$$

La valeur théorique de l'énergie d'activation globale de la réaction est alors :

$$E \simeq E_6$$

Par analogie avec les valeurs expérimentales obtenues par KIRK et KNOX (60) pour la décomposition homogène de  $C_2H_5OOH$  et  $(CH_3)_3COOH$  pour lesquels ils trouvent respectivement 37,7 et 37,8 Kcal, on peut attribuer raisonnablement une valeur voisine de 38 Kcal pour la décomposition de l'hydroperoxyde de méthyle ; d'où  $E_6 \simeq 38$  Kcal. Or, expérimentalement nous avons trouvé  $E = 39$  Kcal. En dépit de nos hypothèses simplificatrices, cet accord entre la théorie et l'expérience est donc intéressant.

#### IV - OXYDATION DU METHANE EN PRESENCE DE BROMURE D'HYDROGENE :

De nos résultats expérimentaux, il faut retenir les faits marquants suivants :

- la réaction se produit dès l'introduction des gaz dans le réacteur.
- on observe une accumulation immédiate de peroxyde d'hydrogène et de méthanol, à la différence près que ce dernier s'accumule en quantité moins importante qu'en l'absence de HBr .
- on note une consommation rapide de HBr dans les premiers stades de la réaction.
- enfin, en présence de 0,2% de HBr, on ne détecte plus de formaldéhyde dans les produits de la réaction, alors qu'on en observe encore des quantités notables avec 0,1% de HBr .

De ces faits et en accord avec la plupart des auteurs, nous admettons que l'action de HBr sur les étapes initiales de la réaction est indéniable ; en effet, cette addition favorise considérablement la formation des radicaux méthyle ; le processus :



est remplacé par le couple de réactions :



de vitesse nettement plus élevée.

Mais la disparition du formaldéhyde et l'accumulation immédiate de méthanol indiquent également une action de HBr sur la ramification. En effet, les énergies de dissociation de liaison H-CHO et H-Br sont les mêmes (87 Kcal environ) ; la présence d'un donneur d'hydrogène en début de la réaction a pour effet d'orienter immédiatement la réaction vers la formation de l'hydroperoxyde, suivant :



Ce processus est évidemment favorisé au détriment de la réaction d'isomérisation des radicaux  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ , ce qui provoque une diminution notable de la quantité de formaldéhyde. Néanmoins, il doit quand même se produire du formaldéhyde suivant le processus  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^\bullet$ . Seulement, comme la ramification est plus rapide, le formaldéhyde très oxydable se détruit plus rapidement. L'action conjuguée de ces deux effets, se traduit par la suppression apparente du formaldéhyde lors de l'oxydation des mélanges à 0,2% de HBr. Or, pour la même quantité d'additif, simultanément on constate une disparition des flammes froides. Ceci confirme donc les résultats de VANPEE (62) qui a réussi à obtenir des flammes froides, en ajoutant du formaldéhyde au cours de réactions lentes, lors de l'oxydation du méthane et qui a montré ainsi le rôle critique du formaldéhyde dans la formation des flammes froides.

Cependant, si en présence de HBr, la réaction est orientée essentiellement vers la formation de l'hydroperoxyde de méthyle, il peut paraître curieux que l'on trouve des quantités de méthanol bien inférieures à celles trouvées dans l'oxydation sans additif. Cette diminution nous apporte un argument important en faveur de la réaction de formation de l'hydroperoxyde,

dans l'oxydation en l'absence de HBr, par le processus croisé :



et en présence de HBr, par le processus :



excluant ainsi, la possibilité de la réaction :



envisagée antérieurement (28). En effet, on peut tout d'abord montrer par un calcul approximatif, que la réaction :



est largement dépassée par la réaction d'isomérisation :



Si on estime l'énergie d'activation de la réaction (1) au moins égale à 20 Kcal, on aura raisonnablement :

$$W_1 \simeq 10^{13} (\text{CH}_4)(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) \exp. \left(-\frac{20}{RT}\right)$$

et  $W_2 \simeq 10^{13}(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) \exp. \left(-\frac{20}{RT}\right)$  et par suite

$$\frac{W_1}{W_2} \simeq (\text{CH}_4) < 10^{-5} \text{ dans nos conditions expérimentales.}$$

Par conséquent, la vitesse de la réaction d'isomérisation est au moins  $10^5$  fois plus grande que celle de la réaction (1). Ensuite, on peut considérer  $\text{CH}_2\text{O}$  et HBr comme des donneurs d'hydrogène équivalents (en raison des énergies de dissociation très voisines), or dans le tableau qui suit, on constate un rapport direct entre la quantité maximale de méthanol formé en fonction

de la concentration et la quantité de donneur d'hydrogène présente dans le milieu réactionnel au moment de ce maximum, CH<sub>2</sub>O dans un cas, HBr dans l'autre.

| Oxydation | % CH <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> OH<br>mole | A - H<br>mole                          | $\frac{CH_3OH}{AH}$ |
|-----------|-------------------|----------------------------|--|---------------------|
| Sans HBr  | 70                | 28,5.10 <sup>-6</sup>      | 7.10 <sup>-6</sup> (CH <sub>2</sub> O) | 4                   |
| 0,2% HBr  | 50                | 6.10 <sup>-6</sup>         | 1,5.10 <sup>-6</sup> (HBr)             | 4                   |

Comme la quantité de méthanol dépend directement de la quantité d'hydroperoxyde, ceci nous montre que la réaction de formation de l'hydroperoxyde constitue l'une des étapes déterminantes de l'oxydation, cette étape étant conditionnée par l'introduction ou la formation d'un donneur d'hydrogène dans le milieu réactionnel :



Mais comme la quantité de donneur d'hydrogène introduite dans l'oxydation avec additif est nettement inférieure à celle qui se produit dans l'oxydation sans HBr, il est alors normal que l'on obtienne moins de méthanol.

Enfin, HBr est consommé dans les premières étapes par des réactions secondaires conduisant vraisemblablement à du bromure de méthyle et peut être à du brome...

C O N C L U S I O N

--oo O oo--

Nous avons étudié l'oxydation de basse température du méthane en l'absence et en présence de bromure d'hydrogène, en suivant la réaction par des mesures de l'effet lumineux et en dosant le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène par polarographie, les acides par pH métrie et le méthanol par chromatographie en phase gazeuse. Le fait le plus important est la disparition du formaldéhyde et des flammes froides quand on ajoute 0,2% de bromure d'hydrogène.

Pour déterminer le rôle exact du peroxyde d'hydrogène, dans l'oxydation du méthane, avec ou sans additif, nous avons été amenés à étudier l'oxydation de HBr à 440 et 500°C. Nous avons ainsi montré que la ramification par la réaction  $H_2O_2 + M \longrightarrow 2 OH^\bullet + M$ , ne se produisait pas dans ce domaine de température. Nous en avons déduit qu'il devait en être de même pour l'oxydation du méthane.

Pour rendre compte de nos résultats expérimentaux, nous proposons un mécanisme inédit pour ce qui est de l'oxydation du méthane : la réaction débute par un processus en chaînes linéaires accumulant du formaldéhyde, qui, suivant les conditions paramétriques conduit à la ramification par l'intermédiaire du peracide ou de l'hydroperoxyde. La présence du bromure d'hydrogène oriente la réaction principalement vers la formation de l'hydroperoxyde.

--oo O oo--

QUATRIEME PARTIE

MORPHOLOGIE DES EXPLOSIONS  
NORMALES DE SECOND STADE DES COMPOSES  
HYDROCARBONES - LES THEORIES DES LOBES

--oo O oo--

## I - INTRODUCTION.

Lors de la combustion des composés hydrocarbonés, plusieurs types de phénomènes macroscopiques sont susceptibles de se produire. Leur apparition est fonction des paramètres pression, température et concentration. Le diagramme isochore est celui qui illustre le mieux ces divers modes de réactivité. Dans le plan pression-température, on distingue ainsi plusieurs domaines.

### 1) Le domaine des explosions normales (F.N.)

Les explosions normales sont obtenues aux hautes températures 400-500°C et plus. Elles sont facilement visibles dans le réacteur, bleues ou jaunes suivant les concentrations et les pressions. Sur les enregistrements de pression et d'intensité lumineuse, elles se manifestent par un pic dû à leur caractère très énergétique.

### 2) Le domaine des explosions froides multiples (F.F.)

Les explosions froides se produisent généralement à des températures inférieures à 400°C. Dans le cas du méthane, elles n'apparaissent qu'à partir de 550°C. Elles se manifestent par des pics successifs d'amplitude bien inférieure à celle d'une explosion normale. Du point de vue optique, l'explosion froide se manifeste par une lueur bleue qui semble prendre naissance dans le centre du réacteur et se propager vers la paroi.

### 3) Le domaine des explosions de second stade (F.N.2)

Les explosions de second stade se produisent dans le domaine de température des explosions froides. On observe d'abord une explosion peu lumineuse qui est une flamme froide, suivie immédiatement par une flamme normale bien plus intense. On explique ceci en disant que la flamme froide, en chauffant les gaz et laissant derrière elle une certaine quantité de produits d'oxydation partielle, modifie la concentration et la nature du mélange. Ceci se traduit par l'apparition d'une flamme normale dans une zone où elle ne devrait pas se produire si elle n'était pas précédée par une flamme froide.

Les flammes dites de deuxième stade sont bleues ou jaunes, et beaucoup plus intenses que les flammes froides qui les précèdent. Ces explosions de second stade jouent un rôle très important dans le fonctionnement des moteurs Diésel et le mécanisme du cognement des moteurs à allumage commandé.

4) Les domaines des explosions de troisième et de quatrième stade  
(F.N.3 et F.N.4)

Pour certains combustibles, on observe la présence d'un domaine d'explosion de troisième stade et même dans le cas du propane (87,88) d'un domaine d'explosion de quatrième stade. Ces domaines sont fermés par la limite des explosions de second stade.

Ces inflammations de plusieurs stades sont identiques aux inflammations de second stade à la différence près que ce n'est plus la première flamme froide qui "allume" le reste du mélange, mais respectivement la seconde et la troisième flamme froide.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la limite assez complexe (existence d'un ou plusieurs lobes) des explosions de second stade, qui apporte des renseignements intéressants sur le mécanisme de l'oxydation.

WALSH et ses collaborateurs ont été les premiers à avoir essayé de donner une interprétation chimique des phénomènes correspondant aux lobes. L'idée de base est que ces lobes sont dus à la variation du mécanisme chimique des explosions froides et du facteur de ramification  $\varphi$  avec la température. Trois théories ont été successivement proposées (89,90,91) que nous allons envisager tout d'abord, les unes après les autres. Ensuite, comme aucune ne rend compte suffisamment des faits expérimentaux, nous en proposerons une quatrième.

II - THEORIE DE CHAMBERLAIN ET WALSH (89)

Toutes les étapes élémentaires constituant les schémas réactionnels de l'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures sont radicalaires.

Elles sont de deux sortes :

- les réactions du type radical + radical, qui sont des réactions de rupture de chaînes. Elles peuvent se produire en phase homogène (généralement lors d'un choc triple en raison de leur caractère très énergétique) ou sur les parois du réacteur.
- les réactions du type radical + molécule, qui sont des réactions de propagation de chaînes. La molécule d'oxygène étant paramagnétique, on peut la considérer comme un biradical avec deux électrons non couplés. La réaction oxygène + hydrocarbure, entre donc dans cette catégorie.

Or, l'énergie de dissociation de la liaison C-H qui va se rompre lors de cette attaque, est différente selon que l'hydrogène est porté par un carbone primaire, secondaire ou tertiaire et décroît précisément dans ce sens. L'arrachement d'un hydrogène se fera respectivement sur le carbone tertiaire, secondaire puis primaire à des températures de plus en plus élevées, ce qui se traduira par l'existence de trois lobes sur la limite des explosions de second stade, qu'on intitulera  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ .

Cette hypothèse bien que très séduisante doit être rejetée en raison de contradictions flagrantes. En effet, considérons tout d'abord le cas des hydrocarbures cycliques comme le cyclohexane (92) et le cyclopentane (24). Ces deux composés qui ne comportent que des carbones secondaires, devraient d'après l'hypothèse précédente, n'avoir qu'un lobe  $L_2$ . Or deux lobes sont particulièrement marqués sur la limite des explosions de second stade.

Le cas de l'isooctane est encore plus frappant (93). Bien que la molécule d'isooctane renferme des carbones primaire, secondaire et tertiaire, la limite des inflammations en deux stades ne présente qu'un seul lobe principal particulièrement prononcé.

III - THEORIE DE MALHERBE ET WALSH (90)

L'origine des lobes doit être cherchée au niveau de la ramification. Or par analogie avec les résultats obtenus en phase liquide, un certain nombre d'auteurs supposent la formation de l'hydroperoxyde suffisamment stable pour s'accumuler. MALHERBE et WALSH considèrent alors la réaction de ramification :

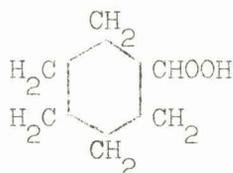


et postulent : si l'hydroperoxyde renferme des carbones tertiaire, secondaire et primaire, l'attaque aura lieu à des températures différentes et conduira à  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ . Autrement dit la première hypothèse formulée reste valable à condition de considérer la molécule d'hydroperoxyde et non plus la molécule d'hydrocarbure.

Cependant le lobe  $L_3$ , se produisant normalement aux températures les plus élevées, devrait être pratiquement inexistant, compte tenu que l'arrachement d'un hydrogène porté par un carbone primaire se produit avec de grande difficulté. Les auteurs sont arrivés à cette conclusion, s'appuyant notamment sur le fait que pour obtenir des explosions avec l'éthane, il faut considérablement s'élever en pression (94). La formation de l'hydroperoxyde d'éthyle qui ramifie la réaction serait donc très difficile et par suite l'action de l'oxygène sur ce dernier également.

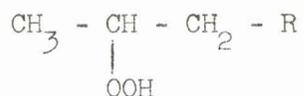
En tenant compte de cette dernière remarque, les auteurs ont pensé fournir une explication correcte des lobes. Considérons rapidement quelques exemples :

1) Cas du cyclohexane : L'hydroperoxyde correspondant a pour formule développée :



Le lobe inférieur ( $L_1$ ) serait dû à l'attaque de la liaison C-H tertiaire, le lobe supérieur ( $L_2$ ) à celle de la liaison C-H secondaire.

2) Cas des hydrocarbures saturés linéaires : l'hydroperoxyde est de la forme :



On doit donc s'attendre à avoir deux lobes principaux, ce qui est en général le cas, le lobe inférieur étant dû à l'attaque de la liaison C-H tertiaire, le lobe supérieur à celle de la liaison C-H secondaire, tout comme pour le cyclohexane.

L'attaque de la liaison C-H primaire à pression et température élevées devrait conduire à un "résidu" de lobe  $L_3$ , qui selon les auteurs apparaît assez nettement sur la limite des explosions de second stade du n-octane et du n-heptane (93).

3) Cas de l'isooctane : la molécule d'hydroperoxyde



tertiaire, on doit donc s'attendre à un seul lobe ( $L_2$ ) particulièrement marqué et trouver également un deuxième lobe ( $L_3$ ) situé à plus haute température et plus haute pression et qui serait dû à l'attaque des liaisons C-H primaires. Ce lobe bien que très faible apparaîtrait également sur la limite des inflammations en deux stades de l'isooctane (93).

Les difficultés apparaissent véritablement quand on s'adresse à des molécules comme l'éthane, le propane et l'isobutane. En ce qui concerne l'éthane, en dépit de la présence de liaisons C-H secondaire et primaire dans la molécule d'hydroperoxyde  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ , MALHERBE et WALSH pensent que l'unique lobe plus ou moins bien défini, que l'on trouve sur le diagramme d'explosions présenté par MACCORMAC et TOWNEND (93), serait du type  $L_3$ .

Dans le cas du propane, l'hydroperoxyde essentiel est  $\text{CH}_3\underset{\text{OOH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ .

Il ne comporte pas de liaison C-H secondaire, donc il ne devrait avoir qu'un seul lobe principal ( $L_1$ ) correspondant à l'attaque de la liaison C-H tertiaire. Ceci est contraire aux résultats expérimentaux de NEWITT et THORNES (95) qui font apparaître deux lobes bien marqués.

Quant à l'isobutane pour lequel l'hydroperoxyde de tertio-butyle  $(CH_3)_3COOH$  ne comporte que des liaisons C-H primaires, on devrait s'attendre à trouver un lobe du type  $L_3$ , donc pratiquement inexistant dans la zone haute pression, haute température. Or d'après les résultats de TOWNEND et ses collaborateurs (96) en plus de ce lobe  $L_3$ , un autre lobe relativement bien prononcé apparaît du côté des plus basses températures.

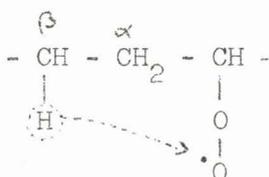
#### IV - THEORIE DE WALSH (91)

WALSH (91) considère trois réactions en chaînes ramifiées ou plus exactement trois formes différentes d'une même réaction de ramification ayant des énergies d'activation de plus en plus élevées qui donneront naissance aux lobes  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ . Il envisage les radicaux peroxyde produits par la réaction  $R^\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2^\bullet$ . Ce processus a une énergie d'activation sensiblement nulle, et par suite il est très rapide. Mais le radical peroxyde  $RO_2^\bullet$  a une valence libre. L'interaction entre un groupement méthylène de la chaîne carbonée du radical et cette valence libre peut se traduire par le transfert d'un atome d'hydrogène du groupement méthylène à la valence libre. Il y a donc isomérisation du radical  $RO_2^\bullet$  pour former un hydroperoxyde radicalaire sur lequel pourra se fixer une nouvelle molécule d'oxygène. Ce nouveau radical renfermant quatre atomes d'oxygène, peut se décomposer ou réagir avec une molécule d'hydrocarbure pour donner un dihydroperoxyde qui peut se décomposer à son tour. La formation du dihydroperoxyde ne peut pas être mise en doute (97), car elle permet d'expliquer la formation des composés  $\beta$  dicarbonylés qui ont été détectés lors des expériences.

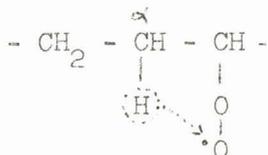
Ultérieurement, l'auteur envisage une nouvelle isomérisation des radicaux peroxyde et le processus décrit plus haut peut se reproduire. Les divers mécanismes qui donneront naissance aux lobes  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  diffèrent donc essentiellement du mode d'isomérisation des radicaux peroxyde.

On aura essentiellement :

- Dans le mécanisme  $L_1$ , un transfert d'un hydrogène d'un groupement méthylène situé en position  $\beta$  ou plus éloigné du groupement  $\text{>CHOO}^\bullet$  :



- Dans le mécanisme  $L_2$ , un transfert d'un hydrogène du groupement  $\text{CH}_2$  en position  $\alpha$  du groupement  $\text{>CHOO}^\bullet$  :

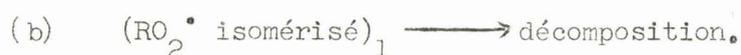


Ce transfert étant plus difficile, il est normal que le mécanisme ait lieu à une température plus élevée.

- Enfin pour le mécanisme  $L_3$ , on aura un transfert d'un hydrogène d'un groupement méthyle cette fois-ci sur la valence libre. Ce mécanisme intervenant bien entendu à la température la plus élevée.

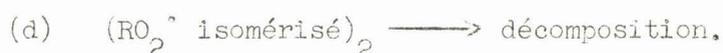
Passage d'un mécanisme à un autre :

Le passage d'une pente négative à une pente positive sur la limite des explosions en deux stades, par le mécanisme  $L_1$  implique une compétition entre le processus de ramification et un autre processus ayant une énergie d'activation supérieure mais un ordre inférieur. La compétition serait :



La réaction (a) ayant une énergie d'activation voisine de zéro est d'ordre deux, la réaction (b) d'énergie d'activation différente de zéro est d'ordre un. L'élévation de température favorise la réaction (b) aux dépens de la réaction (a).

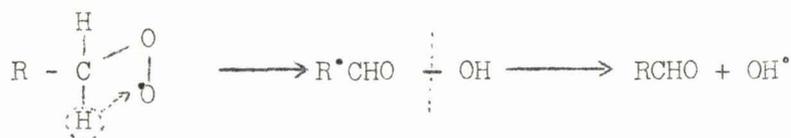
A une température plus élevée, une nouvelle isomérisation des radicaux peroxy se produit (mécanisme lié à  $L_2$ ). De la même façon avec l'élévation de température la ramification décroît par suite de la compétition :



Il en sera de même, pour le mécanisme  $L_3$ . Dans ces conditions chaque mécanisme possède un coefficient négatif de température, les réactions de décomposition des radicaux  $RO_2^\circ$  isomérisés, donnant une molécule et un seul radical, sont en chaînes linéaires.

Malheureusement, cette troisième hypothèse, beaucoup plus élaborée que les deux premières, ne permet pas encore de rendre compte de tous les résultats expérimentaux. Les contradictions revêtent en particulier plusieurs aspects.

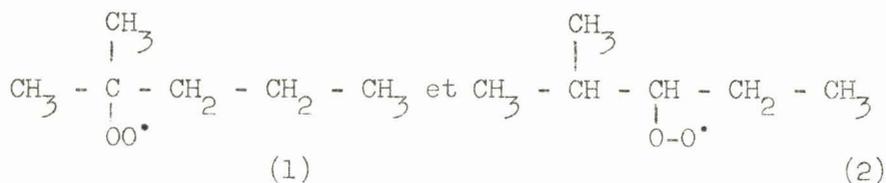
Tout d'abord, WALSH n'envisage nullement la possibilité d'un transfert d'un hydrogène porté par le groupement  $\text{>CHOO}^\circ$  lui-même. Ce quatrième mode d'isomérisation, postulé par LUCQUIN (98) permet notamment d'expliquer la formation d'aldéhydes et de cétones ayant le même nombre d'atomes de carbone que la molécule d'hydrocarbure initiale. Contrairement à WALSH, nous pensons que cette isomérisation est possible, en raison de la forme triangulaire du radical peroxy et la proximité d'une liaison C - H avec l'orbitale libre de l'oxygène. Son évolution se ferait de la manière suivante :



La rupture de la liaison O - O s'expliquerait alors plus facilement à l'intérieur d'un radical et le réarrangement final donnerait l'aldéhyde. Le problème se complique singulièrement quand on s'adresse à un combustible comme le méthane. WALSH, semble-t-il n'attache aucune importance aux travaux de VANPEE (63) mettant en évidence le mécanisme de basse température du méthane, pas plus qu'à l'observation d'EGERTON (99) qui en travaillant par compression adiabatique, met en évidence une inflammation en deux stades.

Aujourd'hui, le rôle privilégié que joue le formaldéhyde dans l'oxydation de basse température du méthane est indiscutable. L'existence d'un lobe sur la limite des explosions de second stade l'est également. LUCQUIN et ses collaborateurs (28) ont appelé ce lobe  $L_3$  avec le seul souci de préserver la terminologie proposée par WALSH, et étant donné le fait que le lobe  $L_3$  de WALSH n'a jamais été observé de façon certaine. Or on ne voit pas comment, on peut expliquer la formation du formaldéhyde dans l'oxydation du méthane, sinon par l'isomérisation et la décomposition des radicaux perméthoxyle.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ces contradictions, mais soulignerons cependant la question importante que l'on peut se poser à la lueur de cette troisième hypothèse formulée par WALSH. Compte tenu qu'à chaque mode d'isomérisation correspond un lobe, on devrait trouver pour un hydrocarbure quelconque, autant de lobes que de possibilités d'isomérisation des radicaux peroxyde. Examinons si ceci est en accord avec la réalité. Considérons par exemple, une molécule comme le méthyl-2 pentane :  $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$ . Elle conduira principalement à deux types de radicaux peroxyde :



Les radicaux peroxyde du type (1) pourront s'isomériser par transfert d'hydrogène des groupements méthylène en  $\beta$  et en  $\alpha$ , puis des groupements méthyle terminaux : ce qui devrait normalement conduire à trois lobes au maximum, selon WALSH. Mais avec les radicaux peroxydes du type (2), il existe également deux possibilités de transfert d'hydrogène des groupements en  $\alpha$  et des groupements méthyle terminaux, donc deux lobes supplémentaires vraisemblablement moins marqués, car l'attaque initiale de la molécule d'hydrocarbure est plus importante sur la liaison C-H tertiaire. Ceci est absolument en défaut avec les résultats expérimentaux (deux ou trois lobes suivant le volume du réacteur utilisé : voir plus loin).

Signalons enfin pour terminer, que la mise au point sur les lobes des limites des explosions de second stade concernant un assez grand nombre d'hydrocarbures, publiée par FISH (101) très récemment, sur la base de cette troisième hypothèse, nous paraît assez ambiguë.

#### V - NOUVELLE HYPOTHESE

Dans une publication récente (36), nous avons fait brièvement le point sur les lobes des limites des explosions froides et de second stade et examiné la nature chimique des phénomènes correspondant aux lobes de la limite des explosions de second stade présentée par chaque combustible. Suivant WALSH nous avons donné à ces lobes les noms  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ . Pour ne pas avoir à changer la nomenclature, nous avons proposé en accord avec l'auteur,  $L_0$  pour le nouveau lobe observé par FISH (100) dans le cas du méthyl-2 pentane.

Notre conviction est qu'il faut rechercher l'origine des lobes de la limite des explosions de second stade au niveau de la ramification et nous avons postulé à la suite de nos résultats expérimentaux, les ramifications suivantes pour les différents lobes, dans l'ordre croissant de température :



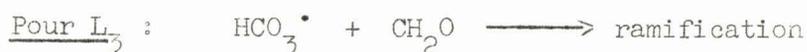
Ce mécanisme ne peut prendre de l'importance et se transformer en explosion que si les molécules de combustible sont des donneurs d'hydrogène (liaison C-H tertiaire essentiellement, ou liaison C-H aldéhydique dans le cas où le combustible initial est un aldéhyde).



La molécule AH symbolise d'une façon générale un donneur d'hydrogène produit dans les premières étapes de la réaction ou introduit comme additif en début de réaction. Ne peuvent entrer dans la catégorie donneur d'hydrogène que les corps qui possèdent une liaison C-H relativement faible par rapport à celle de l'hydrocarbure, de façon à rendre négligeable la réaction concurrente  $RO_2^\bullet + RH$ . C'est en particulier le cas des liaisons C-H aldéhydique, des liaisons C-H en  $\alpha$  d'une double liaison, ou même de la liaison H-Br.



Ce mécanisme consiste en une hydroperoxydation de produits obtenus dans les premières étapes de la réaction. Ces produits sont surtout des aldéhydes fournis par les différents modes d'isomérisation des radicaux peroxyde.

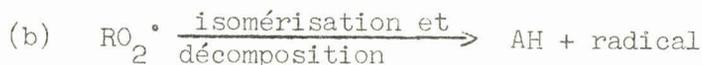


Ce mécanisme s'apparente à  $L_2$ , mais en considérant uniquement l'oxydation du formaldéhyde.

Passage d'un mécanisme à un autre :

Chaque mécanisme possède évidemment un coefficient négatif de température. Et à ce propos, l'idée de WALSH de faire intervenir une compétition entre le processus de ramification et un autre processus ayant une énergie d'activation supérieure mais un ordre inférieur, reste valable.

Le passage d'une pente négative à une pente positive sur la limite des explosions de second stade, par le mécanisme  $Lo$ , implique la compétition :



La réaction (a) d'ordre deux, d'énergie d'activation inférieure à celle de la réaction (b) qui est d'ordre un, perd de l'importance au profit de la réaction (b), quand la température augmente.

A une température plus élevée, une nouvelle ramification se produit (mécanisme lié à  $L_1$ ). De la même façon, avec l'élévation de température, la ramification décroît par suite de la compétition :



Le point sur lequel il faut insister ici, c'est que tous les modes d'isomérisation possibles (isomérisation de SEMENOFF qui consiste à fixer sur la valence libre du radical peroxy, un hydrogène ; isomérisation de SHTERN qui concerne les déplacements de groupements alcoyle sur la valence libre) sont susceptibles de se produire sans que la nature du lobe soit modifiée. Ce qu'il faut retenir, c'est que ces modes différents d'isomérisations fournissent tout compte fait, des donneurs d'hydrogène. Par exemple, l'isomérisation de  $RO_2^\bullet$  en  $\beta$  conduira à un donneur d'hydrogène  $A_1H$ , celle en  $\alpha$  à un donneur d'hydrogène  $A_2H$ , mais le remplacement avec l'élévation de température du processus :



par le processus :



n'implique pas forcément la disparition du processus de ramification, suivant  $RO_2^\bullet + A_2H \longrightarrow \text{ramification}$ .

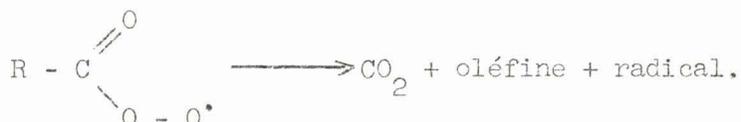
Finalement on aura une pente positive sur la limite d'inflammation de second stade par le mécanisme  $L_1$ , quand le dernier mode d'isomérisation des radicaux peroxy :



l'emportera sur le processus de ramification :



De la même façon, le passage de la pente négative à la pente positive par le mécanisme  $L_2$ , se produira quand le processus d'isomérisation, suivi de décomposition :



l'emportera sur le processus de ramification :



VI - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE CETTE  
NOUVELLE HYPOTHESE



La meilleure façon de confronter cette hypothèse avec l'expérience est encore celle qui consiste à rappeler les résultats expérimentaux importants qui nous ont amenés précisément à la formuler. Plusieurs aspects sont à considérer.

1) Considérations purement morphologiques :

Quand on compare les morphologies des hydrocarbures saturés linéaires, on est frappé par l'existence de nombreuses analogies qualitatives. Cela prouve qu'il n'y a pas entre eux de différences importantes de comportement. En particulier, la limite des explosions normales de second stade comporte toujours deux lobes plus ou moins prononcés, que l'on a pris l'habitude d'appeler  $L_1$  et  $L_2$ . De plus, les différents lobes  $L_1$  et  $L_2$  se correspondent respectivement entre-eux quand on passe d'un hydrocarbure à un autre, ce qui implique le même mécanisme pour le lobe  $L_1$ , mais aussi

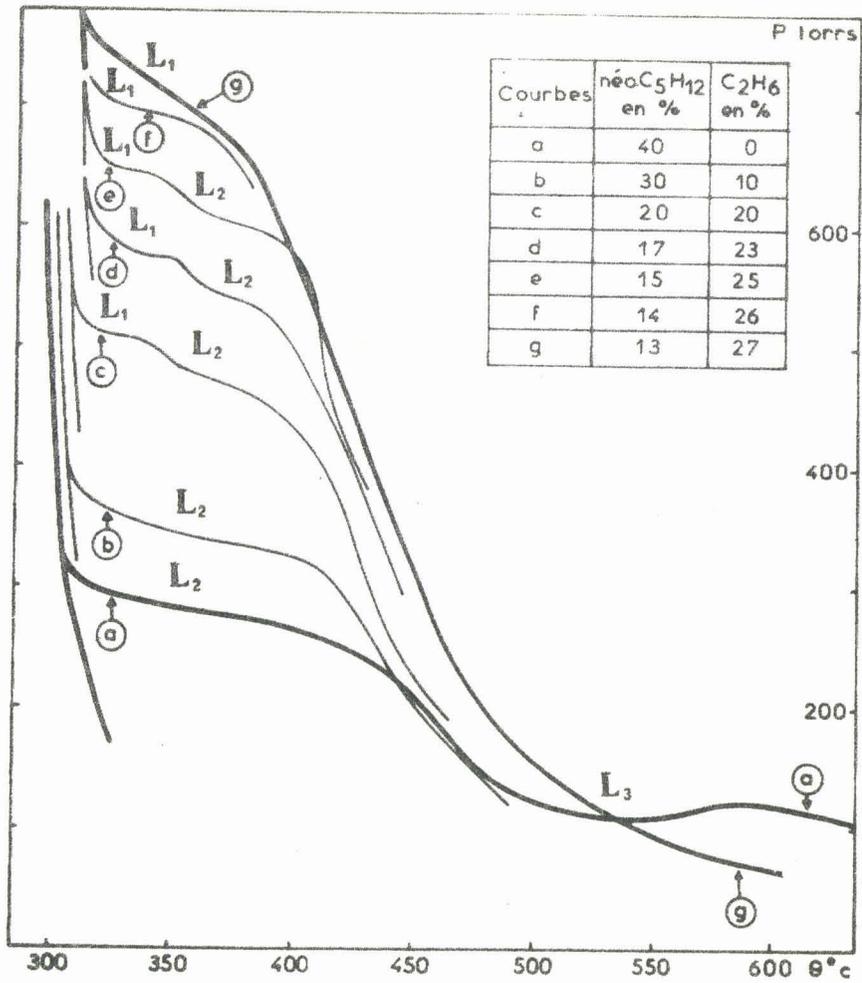


Fig. 29

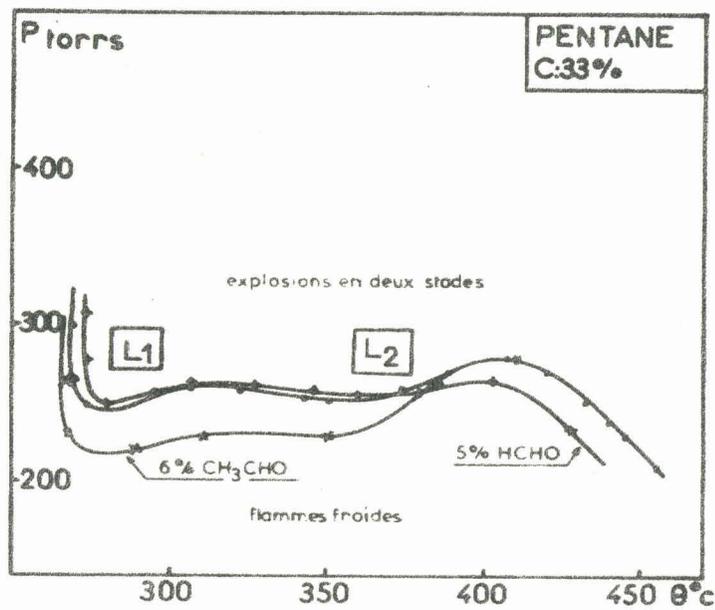


Fig. 30

le même mécanisme pour le lobe  $L_2$ , pour tous les hydrocarbures saturés linéaires. A la suite de cette remarque, la première idée qui vient à l'esprit c'est de comparer tout combustible de comportement inconnu, avec un hydrocarbure linéaire de comportement connu, et ceci indépendamment de toute hypothèse sur la nature chimique des phénomènes correspondant aux lobes. La technique utilisée, mise au point par LUCQUIN (24) est la suivante

- on part d'un hydrocarbure connu et en conservant le rapport combustible sur comburant constant, on substitue progressivement l'hydrocarbure connu par celui dont on veut interpréter la morphologie. C'est ainsi que le néopentane substitué au pentane fait disparaître progressivement le lobe  $L_1$  du pentane ; quand l'hydrocarbure ramifié devient l'unique combustible, seul subsiste le lobe  $L_2$ . C'est pourquoi les flammes froides du néopentane sont assez semblables aux flammes froides du pentane qui se produisent du côté des hautes températures.

De la même façon, en travaillant sur des mélanges, néopentane-méthane, LUCQUIN et coll. (28) ont mis en évidence sur la limite des explosions de second stade du néopentane un nouveau lobe situé vers 500-550°C environ et qu'ils ont intitulé  $L_3$ , pour des raisons que nous avons évoquées plus haut. Comme il y a continuité entre le lobe  $L_3$  du néopentane avec celui du méthane, ces auteurs ont conclu que le mécanisme de basse température du méthane est aussi un mécanisme  $L_3$ . Cette technique relativement simple fournit donc des renseignements extrêmement intéressants. Nous l'avons également appliquée aux mélanges néopentane-éthane afin de situer le mécanisme de la combustion de l'éthane, par rapport aux autres hydrocarbures.

#### Etude des mélanges néopentane-éthane :

L'étude des mélanges néopentane-éthane présente un intérêt certain, compte tenu de la morphologie inhabituelle des limites d'explosions du néopentane. Une première question qui se pose est celle de l'identification du mécanisme correspondant à l'unique lobe plus ou moins bien défini, de la limite d'inflammation de second stade, que l'on trouve sur le diagramme d'explosions présenté par MACCORMAC et TOWNEND (93).

Le réacteur utilisé est un cylindre de silice de 100 cm<sup>3</sup> environ. Sur la fig. 29 nous avons représenté toute une suite de limites relatives à des mélanges dont les caractéristiques sont les suivantes :

| courbes      | a. | b. | c. | d. | e. | f. | g. |
|--------------|----|----|----|----|----|----|----|
| néopentane % | 40 | 30 | 20 | 17 | 15 | 14 | 13 |
| éthane %     | 0  | 10 | 20 | 23 | 25 | 26 | 27 |

La concentration en combustible est toujours égale à 40%. Nous avons limité notre investigation à la concentration de 40% de combustible dans le mélange combustible-comburant, pour deux raisons. D'une part à cette concentration les flammes normales de second stade sont encore bleues et ne déposent pas trop de carbone comme le font les flammes jaunes aux plus grandes concentrations en oxygène. D'autre part comme le lobe de l'éthane se situe à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, pour pouvoir remplacer le maximum de néopentane par le maximum d'éthane, il était nécessaire d'avoir le minimum  $L_2$  du néopentane le plus bas possible dans le plan pression-température.

Examinons la déformation du diagramme du néopentane au fur et à mesure que l'on remplace le néopentane par de l'éthane. On observe d'abord un relèvement du minimum  $L_2$  quand on remplace 10% de néopentane par 10% d'éthane (courbe b). Le remplacement de 20% de néopentane par 20% d'éthane fait apparaître un lobe sur la limite des explosions de second stade du côté basses températures (courbe c). Il s'agit très probablement d'un mécanisme  $L_1$ . Sur les courbes d et e, on constate de plus un déplacement sensible du minimum  $L_2$  vers la droite du diagramme. Ce minimum semble disparaître ensuite vers 26% d'éthane. A 26 et 27% d'éthane (courbes f et g) il semblerait que seul subsiste le lobe  $L_1$ .

L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que, quand on remplace du néopentane par de l'éthane, on change également la stoechiométrie de la réaction. En effet, le stoechiométrique du néopentane se situe

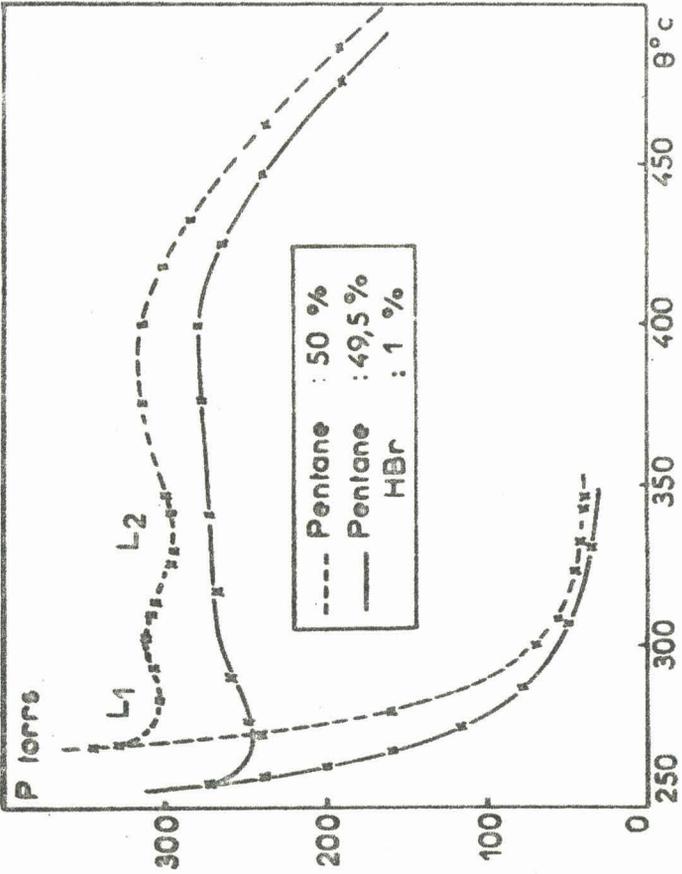


Fig. 32

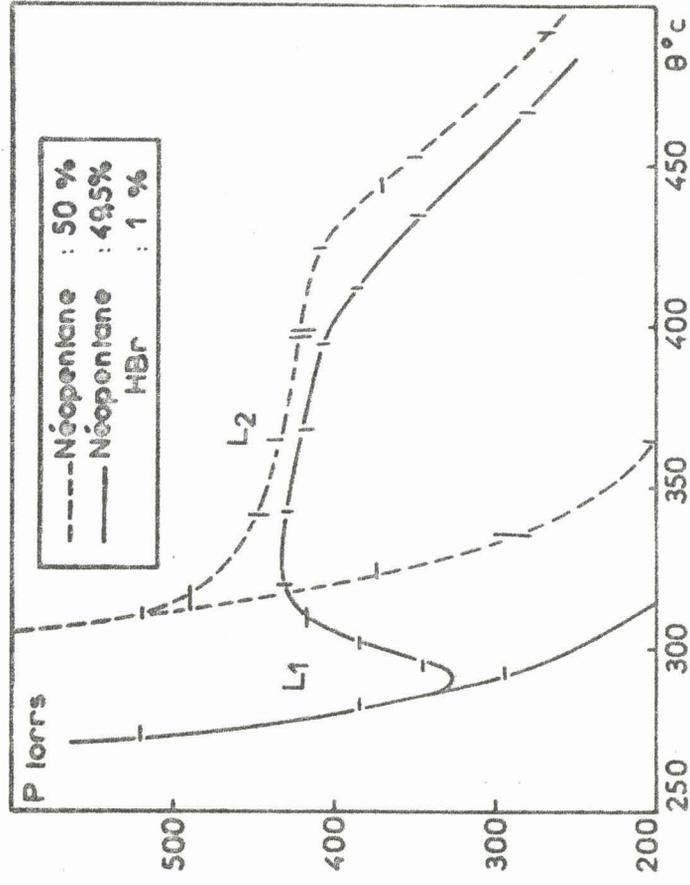


Fig. 34

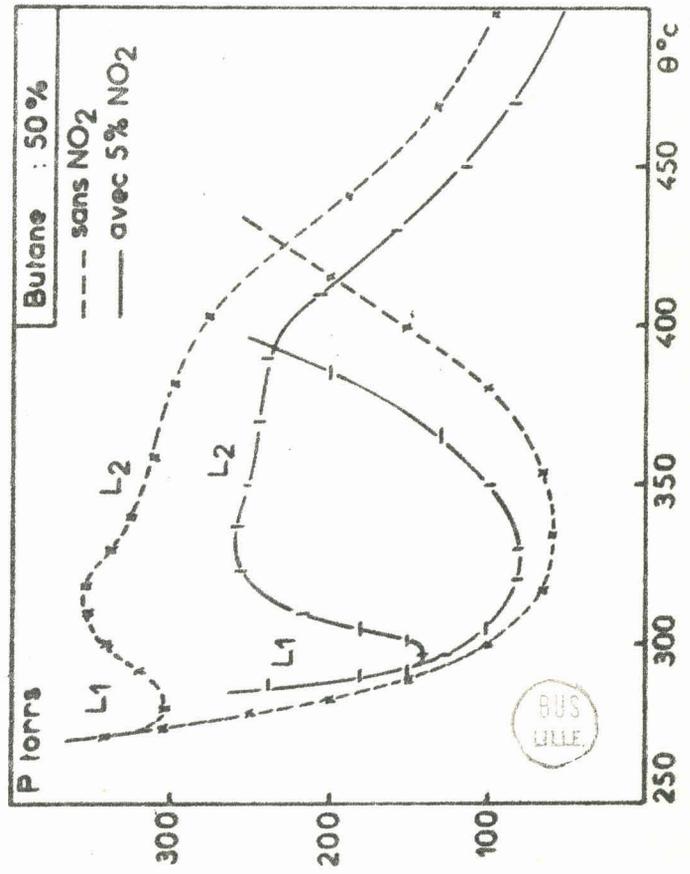


Fig. 33

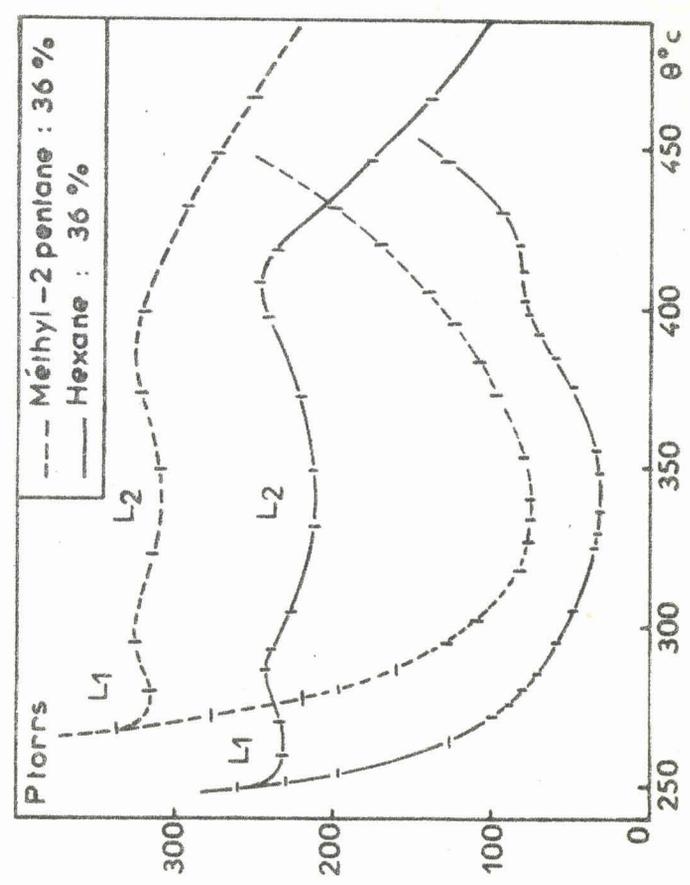


Fig. 31

vers 11% de néopentane, alors que pour l'éthane on l'a vers 22%. Ceci se traduit par l'apparition de flammes de second stade jaunes qui déposent beaucoup de carbone, ce qui nécessite des nettoyages de réacteur beaucoup plus fréquents.

La conclusion de cette comparaison est que la nature des mécanismes des explosions froides, semble différente dans les cas du néopentane et de l'éthane. Le mécanisme de l'éthane est très vraisemblablement un mécanisme  $L_1$ .

Quant au mécanisme  $L_3$  situé à plus haute température (courbe a), il est probablement trop faible dans le cas de l'éthane (courbe g) pour se manifester par une modification de la limite d'explosion ; néanmoins on peut toujours penser qu'il ne doit pas être complètement absent.

## 2) Modification des lobes en utilisant des additifs :

Un grand nombre de produits intermédiaires s'accumulent pendant l'oxydation et la combustion des composés hydrocarbonés. Certains peuvent jouer un rôle important dans la réaction explosive et, dans ce cas, être liés d'une façon plus ou moins spécifique à diverses limites. En effet, si on constate une action spécifique sur une limite, on peut penser que l'addition préalable du produit en question, ne fera qu'amplifier un effet existant déjà dans la réaction.

Les résultats que nous reportons, concernent principalement l'addition d'acétaldéhyde et de formaldéhyde, au mélange pentane-oxygène, l'addition de bromure d'hydrogène aux mélanges pentane-oxygène et néopentane-oxygène, puis pour terminer l'addition de  $\text{NO}_2$  au mélange butane-oxygène.

### a) Influence de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde (fig. 30) :

L'influence du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sur les limites du mélange pentane-oxygène 1-2 a été observée par LUCQUIN (102).

L'addition de 6% d'acétaldéhyde (fig. 30) abaisse de façon très nette les deux lobes  $L_1$  et  $L_2$ . Il y a lieu de remarquer qu'à partir de  $350^\circ\text{C}$ , l'influence de l'acétaldéhyde diminue pour devenir pratiquement nulle vers  $390^\circ\text{C}$ . Le rôle important des aldéhydes supérieurs dans l'inflammation normale de second stade correspondant aux deux lobes est ainsi confirmée. A haute température, par contre, il paraît être extrêmement secondaire. Pourtant, une concentration relativement importante en aldéhyde est nécessaire pour obtenir un effet appréciable.

Par contre, le formaldéhyde à la concentration de 5% relève légèrement la limite de la première flamme froide du côté des basses températures. Son action, semble à peu près identique sur les deux lobes.

Mais c'est seulement vers  $390^\circ\text{C}$ , que l'abaissement de la limite des explosions en deux stades est très net. On peut en déduire que le formaldéhyde joue un rôle important dans la flamme de second stade à haute température et par suite sur la flamme normale en un stade qui la prolonge aux températures plus élevées.

b) Influence du bromure d'hydrogène (fig. 31 et 32) :

Nous avons étudié l'influence du bromure d'hydrogène sur les limites des mélanges pentane-oxygène 1-1 et néopentane-oxygène 1-1.

A la concentration de 1%, l'influence de HBr sur les limites du mélange pentane-oxygène (fig. 31) est déjà appréciable aussi bien du côté des basses températures que du côté des hautes températures. On constate effectivement un déplacement de la limite de la première flamme froide d'environ  $15^\circ\text{C}$  vers la gauche du diagramme. On note également une action à peu près identique sur la limite des explosions de second stade à partir de  $420^\circ\text{C}$ . Mais c'est surtout sur le lobe  $L_1$  que l'effet est le plus appréciable (abaissement d'environ 50 torrs).

En ce qui concerne l'action de HBr sur le mélange néopentane-oxygène 1-1, on constate sur la fig. 32 que l'addition de HBr modifie de façon considérable le diagramme d'explosion. Les limites sont encore

plus nettement abaissées vers les basses températures que pour le pentane. On observe surtout l'apparition d'un nouveau lobe que nous avons appelé  $L_1$  par analogie avec les courbes du pentane.

Il apparaît dans les deux cas, que l'abaissement de la limite des explosions de second stade est le plus faible au niveau du lobe  $L_2$  : le bromure d'hydrogène aurait donc une influence très marquée surtout sur le mécanisme  $L_1$ .

c) Influence de  $\text{NO}_2$  (fig. 33) :

L'action de  $\text{NO}_2$  sur les limites du mélange butane-oxygène, a été étudiée au laboratoire par HERMANT, DECHAUX et LUCQUIN (103,104). Examinons rapidement la morphologie du mélange butane 50%, oxygène 45% et peroxyde d'azote 5%, représentée sur la fig. 33, qui comporte également en vue de la comparaison, le diagramme isochore butane-oxygène 1-1.

Il est à signaler que tout comme avec les aldéhydes, pour avoir des effets assez notables, les quantités de  $\text{NO}_2$  à ajouter doivent être de l'ordre de plusieurs pour cent.

On constate tout d'abord une translation nette de la limite de flammes normales (de l'ordre de  $25^\circ\text{C}$ ) vers les basses températures : les limites obtenues dans les deux cas sont parallèles. La limite de flamme normale de second stade est abaissée d'environ 60 torrs au niveau du lobe  $L_2$  et d'environ 170 torrs au niveau du lobe  $L_1$ . On voit donc que ces deux lobes sont très accentués, en particulier  $L_1$ , malgré le léger relèvement de la limite de la première flamme froide que l'on observe du côté basse température, haute pression.

L'abaissement des limites confirme les résultats de KANE et TOWNEND (105). Le creusement des lobes correspond à ce qui a été trouvé par CHAMBERLAIN et WALSH (106) en ce qui concerne l'éther diéthylique.

3) Lobe Lo :

Nous venons de voir que l'intérêt de la détermination des limites d'explosions de second stade d'un combustible est indiscutable. Elle permet en effet, de détecter et de localiser des mécanismes. Tous les spécialistes s'accordent pour considérer que les lobes des limites d'explosion de second stade correspondent à des mécanismes chimiques différents. Nous avons jusqu'à présent, examiné un certain nombre de combustibles et avons donné aux différents lobes les noms  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ . Pour ne pas avoir à changer la nomenclature, nous avons proposé  $L_0$  (36) pour le nouveau lobe trouvé par FISH (100) dans le cas des mélanges méthyl-2 pentane-oxygène : 1-2, étudiés dans un réacteur sphérique de  $450 \text{ cm}^3$ , en "pyrex".

A ce propos, il faut signaler que lors de notre étude comparée de la morphologie de l'hexane avec celle du méthyl-2 pentane que nous avons effectuée en 1962 (107) au moyen d'un réacteur de  $33 \text{ cm}^3$  en "pyrex", nous n'avons pas mis en évidence le lobe  $L_0$  observé par FISH. Sur la fig. 34, nous reportons les diagrammes isochores à 36% de combustible, que nous avons obtenus en cette occasion. Comme il est facile de le voir, on met en évidence, dans les deux cas, deux lobes  $L_1$  et  $L_2$  particulièrement marqués, sur la limite des explosions de second stade. En comparant les courbes du méthyl-2 pentane à celles de l'hexane, on constate un relèvement appréciable des limites. Ceci confirme d'ailleurs les résultats de LUCQUIN (24) qui a montré que la présence de ramifications dans la molécule d'hydrocarbure, se traduit par un relèvement des limites au point de vue pression et température.

Le problème est de savoir pourquoi, tout en travaillant dans des conditions sensiblement voisines de celles de FISH, nous n'avons pas détecté de nouveau lobe. C'est pourquoi, nous avons repris l'étude des mélanges méthyl-2 pentane-oxygène : 1-2, mais en faisant varier cette fois-ci, le volume du réacteur. Les résultats que nous reportons concernent essentiellement deux diagrammes isochores obtenus dans deux réacteurs différents, l'un de  $33 \text{ cm}^3$  et l'autre de  $77 \text{ cm}^3$ . Sur la fig. 35-a, on retrouve avec le réacteur de  $33 \text{ cm}^3$ , les deux minimums et les deux

maximums de la limite des explosions de second stade . On observe également la présence d'un domaine fermé d'inflammations de troisième stade, mais le lobe de FISH n'apparaît pas, quand on travaille avec un petit réacteur. Par contre, avec le réacteur de  $77 \text{ cm}^3$  on constate (fig. 35-b) que le diagramme d'explosion est considérablement modifié. En plus, d'un déplacement appréciable des limites d'explosions vers les basses températures et les basses pressions, il apparaît nettement du côté des plus basses températures, un nouveau lobe, que nous avons précisément convenu d'appeler Lo.

La conclusion de cette étude est qu'il semblerait que l'utilisation de réacteurs de volume plus important, fasse apparaître dans le cas du méthyl-2 pentane, un nouveau mécanisme Lo. Ce résultat assez inattendu, sera confirmé plus loin, dans le cas du propane, où nous verrons que le fait d'utiliser un grand réacteur au lieu d'un petit, modifie totalement l'allure des courbes d'évolution des périodes d'induction de la réaction en fonction de la concentration, et par suite le mécanisme chimique de la réaction.

#### 4) Lobes et variation de la période d'induction des réactions lentes en fonction de la concentration :

L'étude de la réaction d'oxydation envisagée toujours sous son aspect macroscopique en suivant la période d'induction tout en faisant varier le paramètre concentration, permet aussi de mettre en évidence et de localiser des processus macroscopiques correspondant à des mécanismes chimiques. Cette période d'induction est définie par le temps qui sépare l'introduction des gaz dans le réacteur du maximum de vitesse de la réaction ou éventuellement du maximum d'intensité lumineuse de la réaction (cas du néopentane en présence et en l'absence de bromure d'hydrogène).

Une étude systématique d'un certain nombre de composés a été effectuée au laboratoire par CHAMBOUX sur l'acétaldéhyde), LEFEBVRE (propane, petit réacteur), DECHAUX (propane et butane, gros réacteur), EGRET (méthane), LANGRAND (butane, petit réacteur) et NGUYEN VAN HAI (propylène). Nous pouvons classer les résultats en deux catégories. Les conditions expérimentales, et en particulier le volume du réacteur en silice, sont indiqués à chaque fois sur les figures.

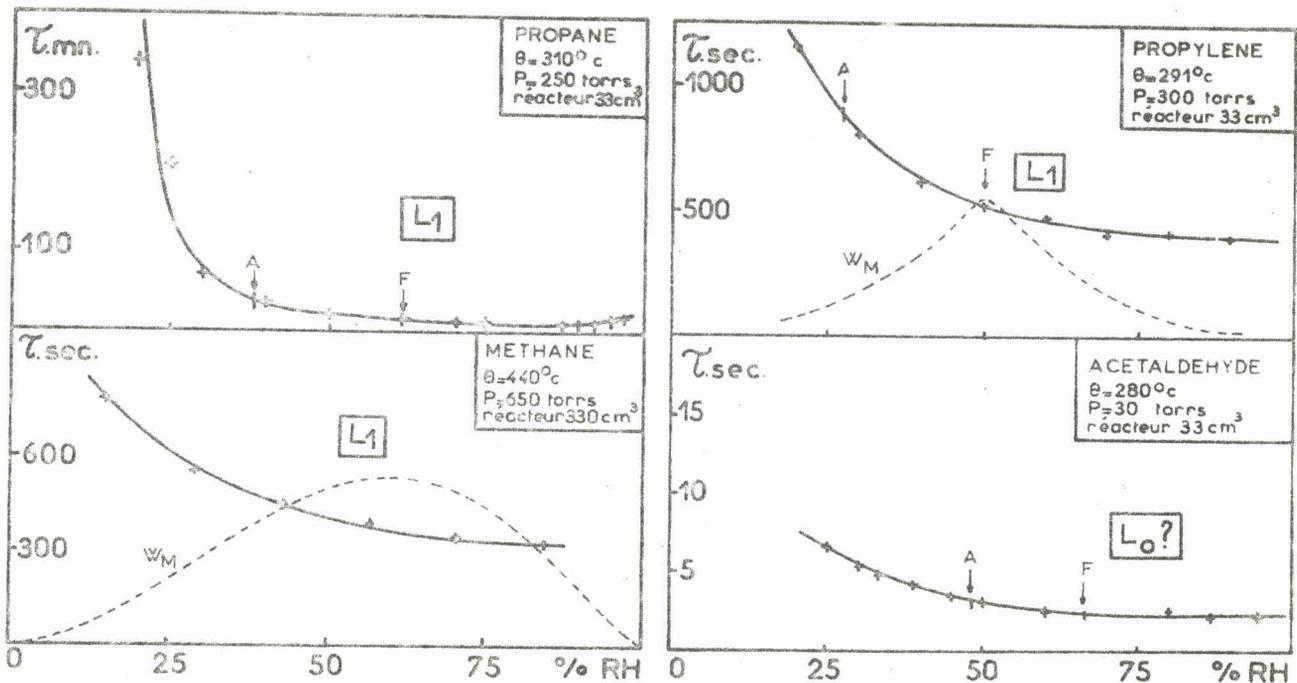


Fig. 36

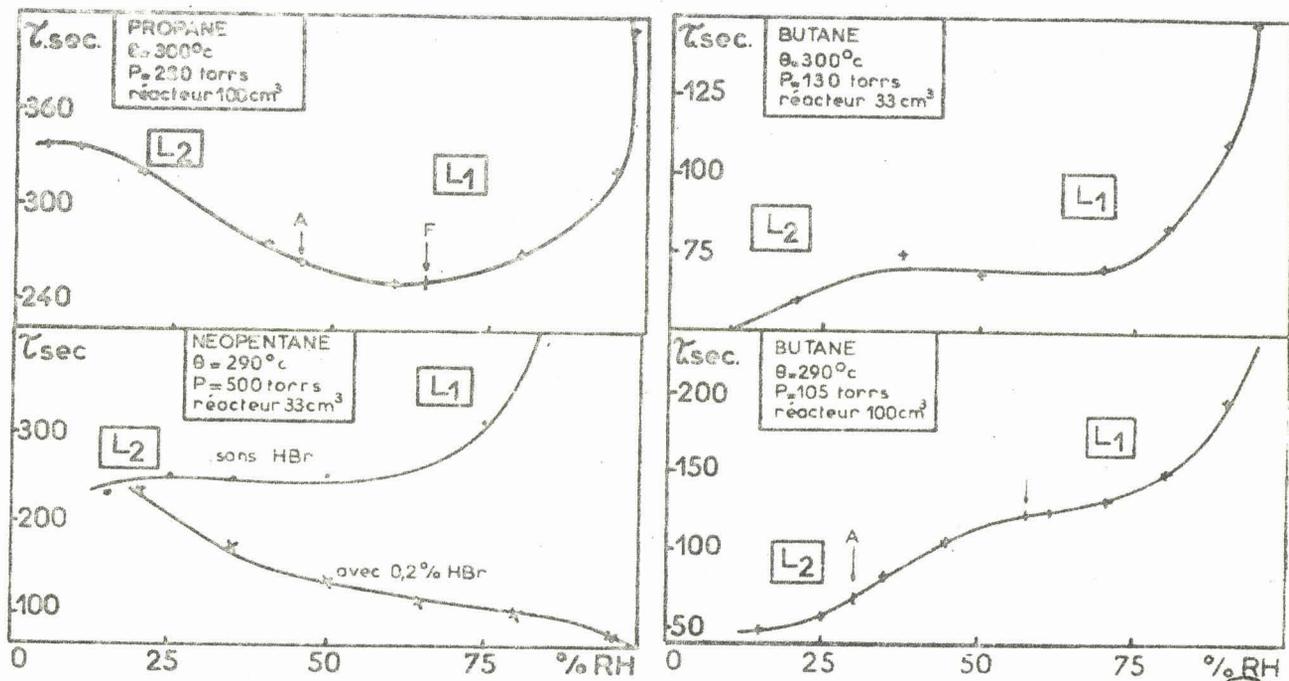


Fig. 37

BUS  
LILLE

a) Première catégorie (fig. 36):

La période d'induction diminue quand la concentration en hydrocarbure augmente. Nous l'avons observé pour le propane, le propylène, l'acétaldéhyde avec un petit réacteur et pour le méthane avec un gros réacteur. Nous en déduisons de cette observation que le mécanisme correspondant est favorisé par les concentrations élevées en hydrocarbure. Comme nous nous trouvons dans presque tous les cas au voisinage d'une limite d'explosions froides avec un lobe  $L_1$  (ou  $L_0$ ) très marqué, nous en déduisons que le mécanisme correspondant à ce type de courbe est un mécanisme  $L_1$  (ou  $L_0$  pour l'acétaldéhyde).

Le cas du méthane est un peu différent car le mécanisme d'explosion  $L_1$  n'a pas été mis en évidence sous forme de lobe. Nous avons vu en effet que le seul mécanisme d'explosions connu est un mécanisme  $L_3$ . Il est probable que le mécanisme  $L_1$  puisqu'il existe dans la réaction lente, puisse être observé sous forme de lobe, à condition de le rechercher à très haute pression.

La courbe en pointillés représentée pour le propylène et le méthane, correspond à la mesure de la vitesse maximale de la réaction lente.

b) Deuxième catégorie (fig. 37) :

La période d'induction diminue quand la concentration en comburant augmente ou bien est fortement raccourcie aux concentrations élevées en oxygène. C'est le cas du butane (petit et gros réacteur), du néopentane (en l'absence d'additif) et du propane où le fait d'utiliser un grand réacteur au lieu d'un petit, modifie considérablement la courbe aux concentrations élevées en comburant.

En considérant ce qui se passe avec le néopentane en l'absence d'additif, même allure de courbe d'évolution de la période d'induction et mécanisme  $L_2$  prépondérant, on en déduit que l'utilisation d'un réacteur plus volumineux fait apparaître un mécanisme  $L_2$  dans le cas du propane.

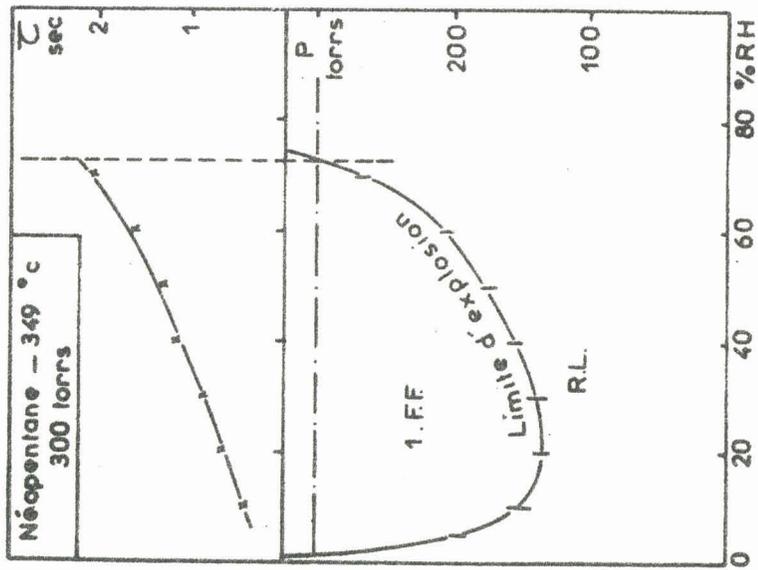


FIG. 38

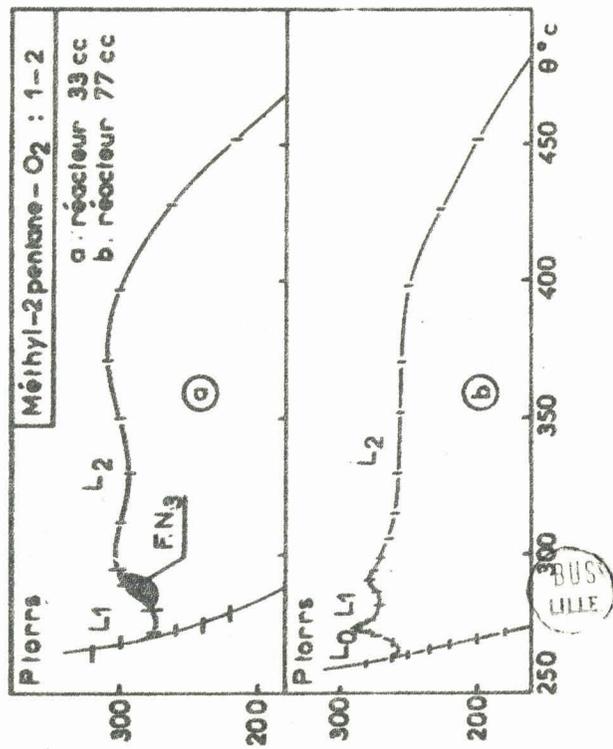


FIG. 35

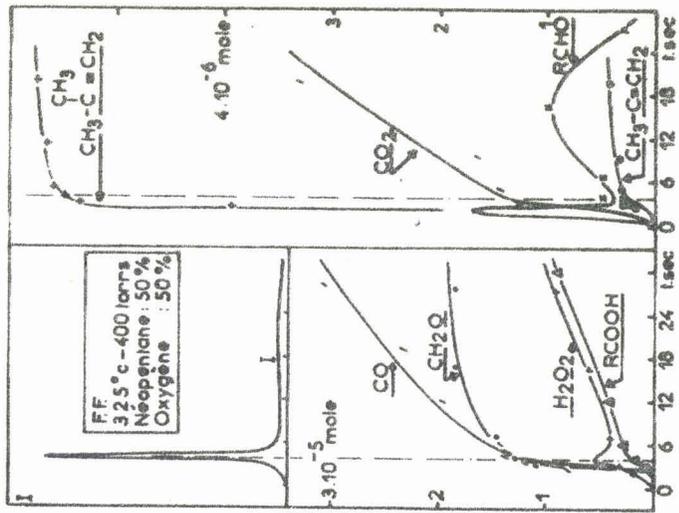


FIG. 39

Il semble donc possible de conclure de ces observations que le mécanisme  $L_2$  est favorisé par les concentrations élevées en comburant, les grands réacteurs mais aussi les grosses molécules.

Revenons sur le cas du néopentane. L'addition d'une quantité très faible de bromure d'hydrogène (0,2%) modifie considérablement la période d'induction et la fait diminuer du côté des hautes concentrations en hydrocarbure. On en déduit d'après ce que nous avons vu précédemment qu'il y a apparition d'un mécanisme  $L_1$  et ceci est en parfait accord avec notre interprétation de la modification du diagramme d'explosions par 1% de HBr.

Il y aurait lieu pour être complet, de suivre les périodes d'induction des explosions froides en fonction de la période d'induction des explosions froides en fonction de la concentration et de la température. Nous avons effectué des mesures en ce qui concerne la concentration pour le néopentane à 349°C sous 300 torrs (fig. 38). L'allure de la courbe d'évolution de la période d'induction de la flamme froide dans ces conditions est analogue à celle de la réaction lente que l'on observe à plus basse température au voisinage de la limite d'explosions froides. Par contre, les mesures en ce qui concernent la température, ne donnent rien d'intéressant, car les périodes d'induction ne font que diminuer quand la température s'élève et par suite deviennent très faibles pour être mesurables (ce qui semble être aussi une caractéristique du mécanisme  $L_2$ ).

##### 5) Lobes et périodicité des flammes froides :

Si l'on considère les diagrammes isochores relatifs au néopentane, en l'absence et en présence de HBr (pas de périodicité avec un mécanisme  $L_2$  et apparition d'une périodicité en même temps qu'un mécanisme  $L_1$ ) ainsi que ceux des autres hydrocarbures (pas de périodicité du côté des hautes températures au niveau du lobe  $L_2$ ), on peut conclure que le mécanisme  $L_2$  ne favorise pas la périodicité.

De plus, toujours à propos du néopentane, si l'on compare les bilans d'oxygène en fin de réaction, en l'absence et en présence de HBr, on constate que la consommation de l'oxygène est plus faible en présence de l'additif. Ce fait est d'ailleurs confirmé par la disparition du pic d'arrêt au-delà de 2% de HBr.

Il s'agit donc d'une question de réactivité. Le mécanisme  $L_1$  se produisant à plus basse température, consomme moins de réactifs. Il permet la répétition des explosions froides.

La réactivité et la périodicité varient constamment en fonction inverse l'une de l'autre. Par exemple :

- néopentane : forte réactivité  $\longrightarrow$  une explosion froide  
(sans HBr)
- acétaldéhyde : forte réactivité  $\longrightarrow$  deux explosions froides au maximum
- propane : faible réactivité  $\longrightarrow$  sept explosions froides au maximum

#### 6) Identification du mécanisme $L_2$ :

Le néopentane qui avait à priori, retenu notre attention par suite de sa structure particulière est donc un hydrocarbure très intéressant pour l'étude du mécanisme de la combustion en général. LUCQUIN et ses collaborateurs (24,28) ont pu établir une correspondance entre son comportement et celui des hydrocarbures saturés possédant plusieurs atomes de carbone, puis avec celui du méthane. Nous avons également comparé son comportement à celui de l'éthane.

Il reste maintenant à confronter la morphologie du néopentane avec des analyses chimiques, afin d'identifier le mécanisme relatif au lobe  $L_2$ . Dans ce but, une étude analytique détaillée de l'oxydation de basse température du néopentane a été effectuée entre 250 et 310°C, sous 500 torrs pour toutes les concentrations. Les résultats les plus significatifs ont été exposés dans la seconde partie de notre travail.

Ces analyses nous ont permis en particulier de préciser et de justifier le mécanisme d'oxydation que l'on peut décrire de la manière suivante :

Dans les premiers stades de la réaction, un processus en chaînes linéaires conduit à la formation de radicaux peroxy et à leurs produits d'isomérisation. Au cours des étapes suivantes, deux ramifications assurées par l'intermédiaire des hydroperoxydes d'une part et les peracides d'autre part, interfèrent ; l'une ou l'autre de ces ramifications étant prépondérante suivant les conditions paramétriques du milieu réactionnel. En particulier, quand on pénètre dans le domaine d'explosions froides, la ramification assurée par les hydroperoxydes disparaît progressivement laissant place à la ramification par l'intermédiaire des peracides, qui subsiste seule. Le mécanisme  $L_2$  est donc un mécanisme d'oxydation d'aldéhydes formés au cours de la réaction. Très schématiquement, nous avons :



Pour mieux illustrer ce que nous venons de dire, et pour compléter l'étude analytique effectuée dans le domaine de réaction lente, nous reportons sur la fig. 39, l'évolution d'un certain nombre de produits au cours d'une flamme froide, obtenue avec le mélange 50% à 325°C et sous 400 torrs. Nous constatons :

- une accumulation d'aldéhydes pendant la période d'induction et une brusque diminution au cours de la flamme froide ;
- une accumulation rapide, dans l'ordre d'importance, d'oxyde de carbone de formaldéhyde, de peroxyde d'hydrogène, d'acides organiques, d'isobutène, d'anhydride carbonique et de propylène.

Puisque l'apparition d'une flamme froide s'accompagne d'un auto-échauffement du mélange réactionnel, le résultat de l'analyse des produits est une intégration, non seulement en fonction du temps mais aussi en fonction de la température. Néanmoins nous pouvons conclure, compte tenu de la distribution et de la nature de ces produits

(acides, CO<sub>2</sub>, CO...), que la flamme froide du néopentane est due à une oxydation rapide d'aldéhydes, par l'intermédiaire de peracides.

7) Identification du mécanisme L<sub>1</sub> :

Nous avons vu que l'addition de quantités relativement faibles de bromure d'hydrogène, modifie de façon considérable les limites critiques du néopentane. Les faits les plus importants sont l'apparition d'une périodicité dans les flammes froides et d'un lobe L<sub>1</sub> sur la limite des explosions de second stade. Or, les résultats analytiques en présence de HBr, nous indiquent clairement une régression de la ramification par l'intermédiaire des peracides au profit de celle assurée par les hydroperoxydes. Un tel bouleversement s'explique facilement par la présence en début de la réaction d'un corps donneur d'hydrogène qui permet à la réaction :



de se produire rapidement au détriment de la réaction d'isomérisation des radicaux peroxyde.

Mais simultanément avec l'augmentation de la quantité d'hydroperoxydes dans le milieu réactionnel, on constate l'apparition du lobe L<sub>1</sub> sur la limite des inflammations normales de second stade. Par conséquent le mécanisme L<sub>1</sub> consiste essentiellement en une hydroperoxydation favorisée par la présence d'un corps donneur d'hydrogène introduit en début de réaction (cas de HBr) ou d'une façon générale formé au cours de la réaction (cas des aldéhydes avec une liaison C-H plus faible que celle de H-Br). Nous avons donc schématiquement :



8) Identification du mécanisme L<sub>3</sub> :

La morphologie et l'analyse des produits formés dans l'oxydation et la combustion du méthane, en l'absence et en présence de

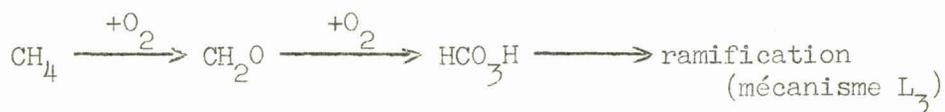
bromure d'hydrogène, en dépit de la température beaucoup plus élevée, nous ont révélé des similitudes de comportement avec le néopentane. En particulier, nous avons noté une accumulation immédiate de méthanol et une disparition du formaldéhyde en présence de quantités très faibles de bromure d'hydrogène.

Une telle action s'explique, par la présence en début de la réaction d'un donneur d'hydrogène qui empêche la réaction d'isomérisation  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet \longrightarrow \text{OH}^\bullet + \text{CH}_2\text{O}$  de se produire, au profit de la réaction



Par analogie avec ce qui se passe, à plus basse température, dans l'oxydation du néopentane en l'absence et en présence de HBr, nous traduisons ceci en disant qu'il y a régression de la ramification par l'intermédiaire de l'acide performique au profit de la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle.

Comme simultanément avec la disparition du formaldéhyde, nous constatons une disparition des flammes froides du méthane, il nous paraît normal d'admettre que le mécanisme  $L_3$  s'apparente à  $L_2$ , mais en considérant uniquement l'oxydation de  $\text{CH}_2\text{O}$ . Schématiquement, nous avons :



9) Identification du mécanisme  $L_0$  :

Ce mécanisme qui se produit aux températures les plus basses, est très certainement un mécanisme d'hydroperoxydation pure. Mais il ne peut prendre de l'importance et se transformer en explosion que si les molécules de combustible lui-même sont des donneurs d'hydrogène, comme par exemple, l'acétaldéhyde et le méthyl-2 pentane.

La réaction de propagation de chaîne avec formation de l'acide peracétique suivant :  $\text{CH}_3\text{CO}_3^\bullet + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ , est admise par tous les auteurs qui ont étudié l'oxydation de basse température de l'acétaldéhyde (108).

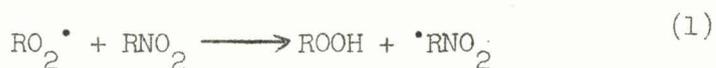
Quant au méthyl-2 pentane, nous avons vu que le fait de travailler avec un gros réacteur, se traduit par l'apparition d'un nouveau lobe (Lo) sur la limite des explosions de second stade, du côté des plus basses températures. En vue de vérifier sur ce point précis la théorie que nous proposons, nous avons l'intention d'entreprendre une étude analytique, dans un proche avenir.

### VII - INTERPRETATION DE L'INFLUENCE DE NO<sub>2</sub> SUR LES LOBES

HERMANT, DECHAUX et LUCQUIN (103,104) ont montré que l'addition de NO<sub>2</sub> dans le mélange butane-oxygène, se traduit par la formation de dérivés nitrés RNO<sub>2</sub>, selon :



Ces dérivés nitrés, dans la phase échauffement d'une flamme froide se comportent comme des donneurs d'hydrogène et fournissent en se décomposant des aldéhydes suivant les deux processus :



La présence de RNO<sub>2</sub> et RCHO, tout au début de la phase échauffement de la flamme froide, favoriserait le lobe L<sub>1</sub>, celle de RCHO favoriserait également le lobe L<sub>2</sub>..... De plus, dans ce cas particulier, il y a lieu de faire intervenir le phénomène de pyrolyse pure des dérivés nitrés, qui a un rôle promoteur vis-à-vis de l'inflammation normale elle-même (109).

### VIII - CONCLUSION

Dans cette dernière partie de notre travail, nous avons examiné la nature chimique des phénomènes correspondant aux lobes de la limite des explosions en deux stades présentés par chaque combustible. Suivant WALSH (91) nous avons donné à ces lobes les noms L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>. Pour ne pas avoir

à changer la nomenclature nous avons proposé  $L_0$  pour le nouveau lobe découvert par FISH (100) dans le cas du méthyl-2 pentane. Nous pouvons résumer dans le tableau suivant, les principaux résultats actuellement connus avec assez de précision.

|                  |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| Méthane          |       |       |       | $L_3$ |
| Ethane           |       | $L_1$ |       |       |
| Propane          |       | $L_1$ | $L_2$ |       |
| Butane           |       | $L_1$ | $L_2$ |       |
| Pentane          |       | $L_1$ | $L_2$ |       |
| Cyclohexane      |       | $L_1$ | $L_2$ |       |
| Néopentane       |       |       | $L_2$ | $L_3$ |
| Hexane           |       | $L_1$ | $L_2$ |       |
| Méthyl-2 pentane | $L_0$ | $L_1$ | $L_2$ |       |
| Acétaldéhyde     | $L_0$ |       |       |       |

Si nous reprenons tous les mécanismes dans l'ordre  $L_0$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ , nous constatons une évolution progressive qui semble assez logique. De plus, une cohésion importante se manifeste entre nos propositions, et un grand nombre de résultats expérimentaux. On peut remarquer aussi que nous n'avons pratiquement pas introduit de réactions élémentaires nouvelles, mais simplement essayé de coordonner et d'organiser celles qui existent. Enfin, nous pensons avoir rendu compatibles les théories aldéhydique et peroxydique.

C O N C L U S I O N   G E N E R A L E

--oo O oo--

Notre étude axée, pour une grande part, sur l'oxydation et la combustion de basse température du néopentane et du méthane, en l'absence et en présence de bromure d'hydrogène, a été entreprise dans le but de préciser les mécanismes d'oxydation de ces hydrocarbures et pour essayer de trancher entre les théories aldéhydique et peroxydique, qui prétendent toutes deux rendre compte de la ramification dégénérée.

Dans une première partie, nous exposons la méthode expérimentale.

L'oxydation et la combustion du néopentane en l'absence et en présence de bromure d'hydrogène, comparées à la fois sous les aspects morphologiques et analytiques, dans le domaine dit de basse température ( $\theta < 350^{\circ}\text{C}$ ), constitue la seconde partie de notre travail. Avec l'addition de bromure d'hydrogène, nous constatons :

- l'apparition d'une périodicité dans le domaine des flammes froides et d'un lobe  $L_1$  sur la limite des explosions en deux stades.
- la disparition du pic d'arrêt au-delà de 2% de HBr.
- un comportement tout à fait différent, des périodes d'induction en fonction de la concentration en néopentane.
- une énergie d'activation globale de la réaction plus faible (37,5 Kcal au lieu de 50).
- la régression de la filiation :

néopentane  $\longrightarrow$  aldéhydes  $\longrightarrow$  acides organiques, anhydride carbonique.

Le mécanisme de la réaction lente de basse température du néopentane justifié théoriquement, fait intervenir simultanément les peracides et les hydroperoxydes, comme agents de ramification. En présence de bromure d'hydrogène, les responsables de la ramification dégénérée sont essentiellement les hydroperoxydes moléculaires.

La comparaison des résultats morphologiques et analytiques en l'absence et en présence de bromure d'hydrogène, de l'oxydation et de la combustion de basse température du méthane ( $\theta < 550^{\circ}\text{C}$ ) est abordée dans une troisième partie. Le fait le plus important est la disparition du formaldéhyde et des flammes froides, avec l'adjonction de faibles quantités de HBr.

Pour déterminer le rôle exact du peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation du méthane avec ou sans additif, nous avons également étudié l'oxydation de HBr, dans le même domaine de température. Il y a de fortes présomptions, pour que la ramification par le processus :



ne puisse pas se produire à des températures inférieures à  $550^{\circ}\text{C}$ .

Le mécanisme que nous proposons pour l'oxydation du méthane, est sensiblement analogue à celui proposé pour l'oxydation du néopentane à plus basse température. En l'absence d'additif, il y a interférence de deux ramifications : la première se produit par l'intermédiaire de l'acide performique, la seconde met en jeu l'hydroperoxyde de méthyle. La présence de HBr, oriente la réaction vers une ramification unique assurée par l'hydroperoxyde.

Enfin, une explication de la nature chimique des différentes réactions en chaînes à ramification dégénérée qui constituent la combustion de basse température des composés hydrocarbonés est envisagée, à l'aide d'un certain nombre de résultats expérimentaux nouveaux, dans une quatrième et dernière partie.

Trois théories successivement proposées par WALSH et ses collaborateurs sont d'abord passées au crible, les unes après les autres. Ensuite comme aucune, ne rend suffisamment compte des faits expérimentaux, nous en proposons une autre, basée sur une série de mécanismes, en utilisant des réactions avancées plus ou moins isolément par ailleurs. La confrontation avec l'expérience justifie de façon assez satisfaisante les mécanismes proposés. En particulier, en mettant en évidence le phénomène nouveau de compétition entre mécanismes de ramification dans l'oxydation de basse température des hydrocarbures, nous pensons avoir rendu compatibles les théories aldéhydique et peroxydique.

B I B L I O G R A P H I E

- 200 0 00 - -

- (1) F.F. RUST et W.E. VAUGHAN Ind. Engng. Chem., 1949, 41, 2595
- (2) E.R. BELL, F.H. DICKEY, J.H. RALEY, F.F. RUST et W.F. VAUGHAN Ind. Engng. Chem., 1949, 41, 2597
- (3) P.J. NAMROCKI, J.H. RALEY, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN Ind. Engng. Chem., 1949, 41, 2604
- (4) E.R. BELL, G.E. IRISH, J.H. RALEY, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN Ind. Engng. Chem., 1949, 41, 2609
- (5) B. BARNETT, E.R. BELL, F.H. DICKEY, F.F. RUST et W.F. VAUGHAN Ind. Engng. Chem., 1949, 41, 2612
- (6) C.F. CULLIS, A. FISH et R.E. WARD Proc. Roy. Soc. A 1965, 275, 527
- (7) A.A. BABAEVA, Z.K. MAIZUS et N.M. EMANUEL Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1959, 1378, 1913  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1959, 15, 1009
- (8) E.R. ALLEN et C.F. H. TIPPER Proc. Roy. Soc. A 1960, 258, 251
- (9) P. HURST, G. SKIRROW et C.F. H. TIPPER Proc. Roy. Soc. A 1962, 268, 405
- (10) J.A. BARNARD et V.J. IBBERSON Comb. and Flame 1965, 9, 342
- (11) A. HARDACPE, G. SKIRROW et C.F. H. TIPPER Comb. and Flame 1963, 7, 100  
1965, 9, 53
- (12) M.F. SEDOWA et N.M. EMANUEL Izvest. Akad. Nauk., 1956, 67, 658
- (13) Z.K. MAIZUS et N.M. EMANUEL Publ. Akad. Nauk. SSSR, Moscou, 1955 p. 81
- (14) A. I. POROTKOWA, V. V. VOEVODSKI et A. B. NALIBANDYAN Armyansk. Khim. Zn., 1966, 19, 83, 89, 96

- (15) Z.K. MAIZUS et N.M. EMANUEL Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1955, 100, 115
- (16) E. MALLARD et H. LE CHATELIER Annales des mines 1883, 4, 274
- (17) E. FRELING Thèse Paris, 1955
- (18) M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 1958, 55, 827
- (19) V. Ya. SHTERN et S. S. POLAK Acta. Physicochim. URSS, 1939, 11, 2993
- (20) M. BERNARD C. R. Acad. Sc. 1953, 236, 2412
- (21) A. A. DOBRINSKYA et M. B. NIEMAN Acta. Physicochim. URSS, 1939, 10, 297
- (22) S. SANDLER et Yu HO CHUNG Anal. Chem. 1958, 30, 1252
- (23) W. M. MAC NEVIN et P. F. URONE Anal. Chem. 1953, 25, 1760  
Ve Symp. on Comb. Reinhold, New-York, 1955  
p. 402
- (24) M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1958 p. 1003
- (25) R. BEN AIM et M. LUCQUIN Rev. Inst. Franç. du Pétrole 1958, 13, 438
- (26) J. ENGEL Rev. Inst. Franç. du Pétrole 1957, 12, 627
- (27) A. P. ZEELENBERG Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1962, 81, 720
- (28) J. EGRET, L. R. SOCHET et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1965 p. 2205
- (29) A. D. WALSH IXe Symp. on Comb. Academic Press.  
New-York, 1963 p. 1046
- (30) A. FISH Comb. and Flame 1969, 13, 23
- (31) D. D. DRYSDALE et R. G. W. NORRISH Proc. Roy. Soc. A 1969, 308, 305
- (32) R. R. BAKER, R. R. BALDWIN et R. W. WALKER Comb. and Flame 1970, 14, 31
- (33) R. BEN AIM et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 1959, 66, 649

- (34) S. ANTONIK et M. LUCQUIN C.R. Acad. Sci. 1966, 262, 869
- (35) S. ANTONIK et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1968 p. 2796
- (36) S. ANTONIK et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1968 p. 4043
- (37) M. LEFEBVRE et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 1965, 62, 775
- (38) J. C. DECHAUX, F. LANGRAND, G. HERMANT et M. LUCQUIN  
Bull. Soc. Chim. 1968 p. 4031
- (39) R. G. W. NORRISH Far. Soc. Disc. 1951, 10, 269
- (40) S. S. POLAK et V. Ya. SHTERN Zh. Fiz. Khim. 1953, 27, 631
- (41) H. C. BAILEY et R. G. W. NORRISH Proc. Roy. Soc. A 1952, 212, 311
- (42) B. LEWIS et G. VON ELBE "Comb. Flames and explosions of gases".  
New-York, 1951 p. 175
- (43) M. B. NEUMANN et TOUTAKIN C.R. 1937, 205
- (44) J. BARDWELL et C. HINSHELWOOD Proc. Roy. Soc. A 1951, 205, 375
- (45) L. BLANCHARD Thèse Québec, 1955
- (46) B. V. AIVAZOV, M. B. NEUMANN et I. I. CHANOVA  
Act. Fiz. Khim. 1941, 14, 201
- (47) L. A. RIEPA et V. Ya. SHTERN Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1953, 91, 309
- (48) J. H. KNOX Comb. and Flame 1965, 9, 297
- (49) J. C. DECHAUX et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 1968, 65, 982
- (50) J. P. SAWERYSYN, L. R. SOCHET et M. LUCQUIN  
C.R. Acad. Sci. Paris, Série C 1969, 268, 1564
- (51) N. S. YENIKOLOPYAN et V. Ya. SHTERN  
The gas phase oxidation of hydrocarbons  
Pergamon Press, Oxford, London, New-York,  
Paris, 1964 p. 664



- (68) L.V.KARMILOVA, N.S.YENIKOLOPYAN et A.B.NALBANDYAN  
Zh.Fiz.Khim. 1960,34,550  
1960,34,990  
1961,35,1046
- (69) L.V.KARMILOVA, N.S.YENIKOLOPYAN, A.B.NALBANDYAN et V.T.II'IN  
Zh.Fiz.Khim.1961,35,1435
- (70) D.E.HOARE  
Proc.Roy.Soc. 1966,291,73
- (71) D.E.HOARE et G.B.PEACOCK  
Proc.Roy.Soc. 1966,291,85
- (72) B.MERIAUX et M.LUCQUIN  
Bull.Soc.Chim. 1968 p.3581
- (73) I.P.FISHER et C.F.H.TIPPER  
Trans.Faraday Soc. 1963,59,1163  
1963,59,1174
- (74) L.M.POSTNIKOV et V.J.SHLAPINTOCH  
D.A.N. SSSR, 1963,150,340
- (75) A.A.ANISONYAN, S.F.GUDKOV, N.S.YENIKOLOPYAN, N.A.KLEIMENOV, A.M.MARKEVICH,  
A.B.NALBANDYAN et A.P. SIDOROV  
Gazovaĭa Promislennosti 1957,6,32
- (76) N.S.YENIKOLOPYAN et G.V.KOROLEV  
Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 1958,118,983
- (77) D.M.RUDKOWSKI, A.G.TRIFEL et D.L.LIBINA  
C.R. de "Khimgaz". Leningrad, 1949
- (78) Gulttenhoffnungshütte Oberhausen, Brevets allemands  
n° 694 330 (1930) n° 700 823 (1931)  
n° 770 179 (1934) n° 788 533 (1935)
- (79) W.A.ROSSER, H.WISE et A.A.MILLER  
J.Phys.Chem. 1959,63,1753
- (80) A. FISH  
Comb.and Flame 1964,8,84
- (81) N.S.YENIKOLOPYAN, G.V.KOROLEV et G.P.SAVISKINI  
Zh.Fiz.Khim. 1957,31,965
- (82) S.ANTONIK et M. LUCQUIN  
Bull.Soc.Chim. 1970 p.2861

- (83) R.R. BALDWIN et D. BRATTAN VIIIe Symp. on Comb. Williams et Wilkins.  
Baltimore, 1962 p.110
- (84) L.V. KARMILOVA, N.S. YENIKOLOPYAN et A.B. NALBANDYAN  
Russian J. of Phys. Chem. 1961, 35, 512
- (85) N.S. YENIKOLOPYAN VIIe Symp. on Comb. Butterworths Publica-  
tions. London, 1959 p.157
- (86) G.B. KISTIAKOWSKY et E.R. VAN ARTSDALEN  
J. Chem. Phys. 1944, 12, 469
- (87) G. LOREK D.E.S. Lille , 1962
- (88) NGUYEN VAN HAI, S. ANTONIK, L.R. SOCHET et M. LUCQUIN  
Bull. Soc. Chim. 1970 p.2150
- (89) G.H. CHAMBERLAIN et A.D. WALSH Rev. Inst. Franç. du Pétrole 1949, 4, 301
- (90) F.E. MALHERBE et A.D. WALSH Trans. Faraday Soc. 1950, 46, 835
- (91) A.D. WALSH IXe Symp. on Comb. Academic Press.  
New-York, 1963 p.1046
- (92) J.H. BURGOYNE, T.L. TANG et D.M. NEWITT  
Proc. Roy. Soc. A 1940, 174, 379
- (93) M. MACCORMAC et D.T.A. TOWNEND J. Chem. Soc. 1938, 238
- (94) D.T.A. TOWNEND Chem. rev. 1937, 21, 259
- (95) D.M. NEWITT et L.S. THORNES J. Chem. Soc. 1937, 1656
- (96) D.T.A. TOWNEND, L.L. COHEN et M.R. MANDLEKAR  
Proc. Roy. Soc. A 1934, 146, 113
- (97) J. CARTLIDGE et C.F.H. TIPPER Proc. Chem. Soc. 1959, 190
- (98) M. LUCQUIN Thèse Paris, 1956 p.58

- (99)A. EGERTON Proc.Roy.Soc. A 1956,235,158
- (100)A.FISH Proc.Roy.Soc. A 1966,293,378
- (101)A.FISH Angew.Chem.Internat.Edit. 1968,7,45
- (102)M. LUCQUIN Rev.Inst.Franç.du Pétrole 1957,12,1079  
1957,12,1168
- (103)G. HERMANT Doctorat de spécialité Lille, 1969 p.31
- (104)G. HERMANT, J.C.DECHAUX et M. LUCQUIN Bull.Soc.Chim. 1970 p.473
- (105)G.P.KANE et D.T.A. TOWNEND Proc.Roy.Soc. A 1937,160,174
- (106)G.H.N. CHAMBERLAIN et A.D.WALSH IIIe Symp.on Comb. 1949 p.368
- (107)S. ANTONIK D.E.S. Lille, 1962
- (108)J. CHAMBOUX Thèse Paris, 1961 p.45
- (109)J.L.FLAMANT, J.C.DECHAUX et M.LUCQUIN Résultats à paraître.

--oo O oo--

