

50376
1970
61
N° d'ordre 165

50376
1970
61

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^{me} CYCLE EN CHIMIE PHYSIQUE

par

Lucien DELFOSSE

Licencié es-Sciences



OXYDATION DES HYDROCARBURES EN PHASE VAPEUR

soutenue le 17 Février 1970, devant la Commission d'examen

MM. LUCQUIN	Président
LANDAIS	} Examineurs
SOCHET	

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

MAITRES DE CONFERENCES :

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

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

SECRETARE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

--:--:--

A mes parents

A ma femme

A mes enfants, Sabine et José

En témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Combustion sous la direction de Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici nos remerciements les plus vifs et l'expression de notre reconnaissance, pour nous avoir accueilli dans son laboratoire et pour nous avoir initié à la Recherche.

Cette reconnaissance va aussi à Monsieur le Professeur LANDAIS et à Monsieur SOCHET, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour l'honneur qu'ils nous font de participer à notre jury,

à Monsieur LEMAHIEU, notre coéquipier, pour l'aide et les conseils qu'il nous a apporté depuis notre entrée au Laboratoire,

à Madame VANNEAU-DELROCH et à Mademoiselle BAILLET qui ont réalisé une partie des expériences.

Enfin, nous remercions les chercheurs, les techniciens et le personnel du Laboratoire, de l'aide qu'ils ont bien voulu nous apporter.

PLAN DU MEMOIRE

I - INTRODUCTION

II - ETUDE DE QUELQUES APPAREILS GENERALEMENT UTILISES DANS LES REACTIONS D'OXYDATION DES HYDROCARBURES LOURDS

A - METHODES STATIQUES

- a) Réacteurs statiques avec agitation
- b) Réacteurs statiques sans agitation

B - LES METHODES MIXTES

- a) Réacteurs à recyclage en circuit fermé
- b) Réacteurs en circuit ouvert

C - METHODES TOTALEMENT DYNAMIQUES

- a) Méthodes utilisant une phase gazeuse et une phase liquide
- b) Méthodes en phase gazeuse

D - CONCLUSION

III- ETUDE EXPERIMENTALE

A - APPAREIL POUR L'OXYDATION DE L'HEXADECANE EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE PHASE LIQUIDE

- a) Montage primitif
- b) Modifications apportées
 - Le four
 - Enregistrement de l'effet lumineux

- Enregistrement automatique de l'effet de pression

- Enregistrement de l'effet thermique

B - METHODES D'ANALYSE DES PRODUITS

a) Système de piégeage - Produits utilisés

b) Méthode chromatographique

C - APPAREIL POUR L'OXYDATION EN PHASE GAZEUSE DES HYDRO-CARBURES LOURDS

a) Considération sur la morphologie de l'oxydation d'hydrocarbures lourds en présence de liquide

b) Description de l'appareil

IV - RESULTATS

A - MORPHOLOGIE D'UN HYDROCARBURE LOURD - LE DECANE

a) Isochore 50%

b) Isotherme 250°C

c) Conclusion

B - ETUDE THERMOMETRIQUE DE LA REACTION EN PHASE GAZEUSE EN PRESENCE DE LIQUIDE

a) Allure des courbes de variation de température

b) Déphasage dans le temps entre les différents effets physiques caractérisant la réaction.

C - EVOLUTION DES PRODUITS ACCUMULES DANS LA PHASE GAZEUSE EN FONCTION DU TEMPS

a) Examen d'une courbe de variation de pression

b) Analyse des produits de la réaction

c) Essai d'interprétation

- 1) Etude bibliographique sommaire
- 2) Mécanisme de l'oxydation en phase gazeuse de l'hexadécane

V - CONCLUSION

--o 0 o--

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

Si l'étude des réactions d'oxydation des hydrocarbures légers ne présente pas de difficultés techniques particulières, il n'en va pas de même de celle des hydrocarbures lourds. Aussi, la plupart des expériences qui sont à l'origine des théories généralement admises en ce qui concerne les réactions de combustion ont elles été effectuées sur les premiers termes de cette série.

Il doit cependant exister une continuité entre ce qui se passe pour les hydrocarbures légers, et leurs homologues supérieurs. Cette continuité doit se manifester sur le plan morphologique et du même coup sur celui des mécanismes réactionnels, du moins dans leurs grandes lignes. Les divergences qui risquent d'être mises en évidence seront dues à la plus grande fragilité de ces espèces chimiques vis à vis de l'oxygène et de la température par exemple. Ainsi les valeurs moins élevées en général des énergies d'activation tendent à faire glisser l'ensemble des phénomènes morphologiques vers les basses températures et vers les basses pressions. Parallèlement les réactions élémentaires qui font intervenir des processus diffusionnels doivent être de moins en moins favorisées au fur et à mesure que la grosseur de la molécule augmente (dans cette hypothèse la nature des parois du réacteur ne devrait pas jouer un rôle aussi important que dans l'oxydation des premiers termes). Une autre conséquence de la grosseur de ces molécules, est que le nombre de coupures possibles augmente beaucoup plus rapidement que le nombre d'atomes de carbone ajoutés à la chaîne. Il s'en suit la formation d'un grand nombre de composés conduisant à l'obtention et à l'analyse de mélanges de plus en plus complexes au fur et à mesure de l'allongement du squelette hydrocarboné.

Dans ces conditions, les interprétations théoriques sont souvent malaisées. Aussi, ces réactions n'ont-elles pas souvent été abordées dans le cadre d'un programme de recherche fondamentale, mais le plus souvent dans un but pratique, tel que la possibilité de synthétiser des acides gras directement, pour ne citer qu'un exemple.

Ces recherches ont tout de même nécessité des développements théoriques, mais la multitude d'expériences réalisées, la grande diversité des conditions expérimentales font que les résultats sont difficiles à rassembler en une seule théorie générale d'autant plus que certains d'entre eux semblent parfois contradictoires.

De par les propriétés physiques de ces hydrocarbures (faible tension de vapeur à la température ordinaire, viscosité, etc...) l'étude de ces réactions débouche principalement sur les problèmes de la réactivité en phase liquide. C'est principalement sous cet angle que les différents auteurs ont étudié la question. On trouve donc dans la bibliographie toute une série de montages permettant de réaliser ces expériences. Nous verrons plus loin lors d'une revue rapide et non exhaustive des différents procédés quels en sont les avantages et les inconvénients. Disons tout de suite que le fait de travailler dans un état relativement condensé, pose le problème de la mise en contact des réactifs d'où nécessité de s'affranchir au maximum des phénomènes de diffusion par agitation du mélange. Par ailleurs, nous aurons sur le plan réactionnel une plus grande possibilité de mécanismes faisant intervenir par exemple des chocs triples. Les processus de désactivation par choc seront aussi avantagés par rapport aux réactions en phase gazeuse.

Si les réactions en phase liquide constituent la majeure partie des travaux qui ont été effectués, il n'en reste pas moins que certains auteurs ont essayé de travailler en phase gazeuse. Ici se posent des problèmes technonologiques difficiles à résoudre (vaporisation de l'hydrocarbure, introduction de l'oxygène etc.etc..). Cependant ce sont ces dernières méthodes qui permettent de mettre en évidence la continuité qui existe entre les réactions d'oxydation des hydrocarbures légers et leurs homologues plus lourds. Ajoutons que ces réactions s'opèrent à des températures généralement élevées par rapport à celles qui s'effectuent en phase liquide.

En collaboration au sein du laboratoire, nous avons introduit à seule fin de jeter un pont entre ces deux grandes classes de méthodes, des réactions que nous avons appelées "oxydations en phase

gazeuse en présence de liquide". En effet, dans ces expériences le liquide n'intervient dans la réaction que par sa seule présence. En particulier il n'y a pas d'agitation, et nous faisons jouer à la diffusion un rôle important. Nous verrons qu'alors la réaction se produit uniquement dans la phase gazeuse et nous tenterons de montrer que cette méthode est l'image de ce qui se passe lors d'un barbotage quand on augmente la température.

Enfin, de rares travaux ont été effectués sur des paraffines solides, nous verrons plus loin l'une des méthodes qui ont été utilisées.

ETUDE DE QUELQUES APPAREILS GÉNÉRALEMENT UTILISÉS DANS LES RÉACTIONS D'OXYDATION DES HYDROCARBURES LOURDS.

Le nombre des expériences qui ont été réalisées dans ce domaine jusqu'à ce jour est tellement important qu'il ne peut être question dans une telle étude de les mentionner toutes. Nous nous sommes donc attachés dans ce qui suit à distinguer des types d'appareils et à les classer en familles. Ces familles groupent des appareillages conçus généralement sur le même principe et présentant des détails de montage identiques. Le problème se trouve donc ainsi considérablement restreint, et il se ramène à l'étude d'une dizaine de schémas de base auxquels il est possible de rattacher un bon nombre d'appareils existants. Nous terminerons par l'étude détaillée des deux montages qui nous ont plus particulièrement servi dans notre travail.

Il est tout de suite possible de distinguer deux grandes classes d'appareils, qui diffèrent par leur régime de fonctionnement. Il s'agit des régimes statique et dynamique. Dans le premier cas, les produits sont confinés dans l'enceinte réactionnelle et la réaction est suivie par différentes méthodes que nous examinerons plus loin. Dans le second, les réactifs sont introduits de façon continue dans le réacteur et en ressortent après un temps plus ou moins long.

Le nombre de moyens qui permettent alors de suivre la réaction se réduit considérablement et il faut pratiquement la suivre uniquement par l'analyse des produits.

La méthode statique est particulièrement précieuse chaque fois que l'expérimentateur désire obtenir des renseignements d'ordre cinétique ou physico-chimique. Elle est plus facile à mettre en oeuvre. En revanche, elle conduit toujours à l'emploi de quantités de produits très limitées ce qui présente parfois des inconvénients sur le plan analytique.

Par contre, si l'on désire faire un travail préparatif, la méthode dynamique est évidemment la plus adéquate car elle permet d'accumuler les produits de la réaction. L'analyse et l'identification des produits s'en trouvent grandement facilités. Sur le plan pratique, elle est plus délicate à mettre en place, il faut en effet connaître les différents débits avec le plus de précision possible, les stabiliser et en outre la connaissance des lois de transfert de chaleur et de matière au sein du réacteur est indispensable.

Dès qu'il y a plusieurs phases en réaction (gaz liquide par exemple) on pourra trouver toutes les combinaisons possibles entre ces deux méthodes selon que les deux phases sont soumises à un régime dynamique ou l'une d'entre elle seulement. Nous conviendrons de dire que l'un des réactifs est soumis à un régime statique lorsque pendant toute la durée de la réaction il ne sort pas des limites du réacteur. Il sera soumis à un régime dynamique dans le cas contraire.

A - LES METHODES STATIQUES :

Dans ces méthodes donc, les deux réactifs sont confinés dans le réacteur que l'on a préalablement vidé ou purgé. Dans la plupart des cas, les expérimentateurs essaient alors de diminuer au maximum les effets de la diffusion par une agitation violente, afin de toujours se trouver dans des conditions de régime cinétique. Nous distinguerons donc les réacteurs avec agitation et les réacteurs sans agitation qui sont utilisés exceptionnellement dans notre cas.

a) Réacteurs statiques avec agitation :

Nous décrirons pour fixer les idées l'appareil (Fig.1) d'ALAGY CLEMENT et BALACEANU (1) qu'ils ont utilisé pour étudier l'oxydation de mélanges d'hydrocarbures liquides. Il se compose essentiellement d'un réacteur de 50 à 100 cc dont la partie supérieure est démontable. Ce couvercle possède un rodage qui permet le passage d'une cuillère servant au déversement de l'initiateur à un instant donné.

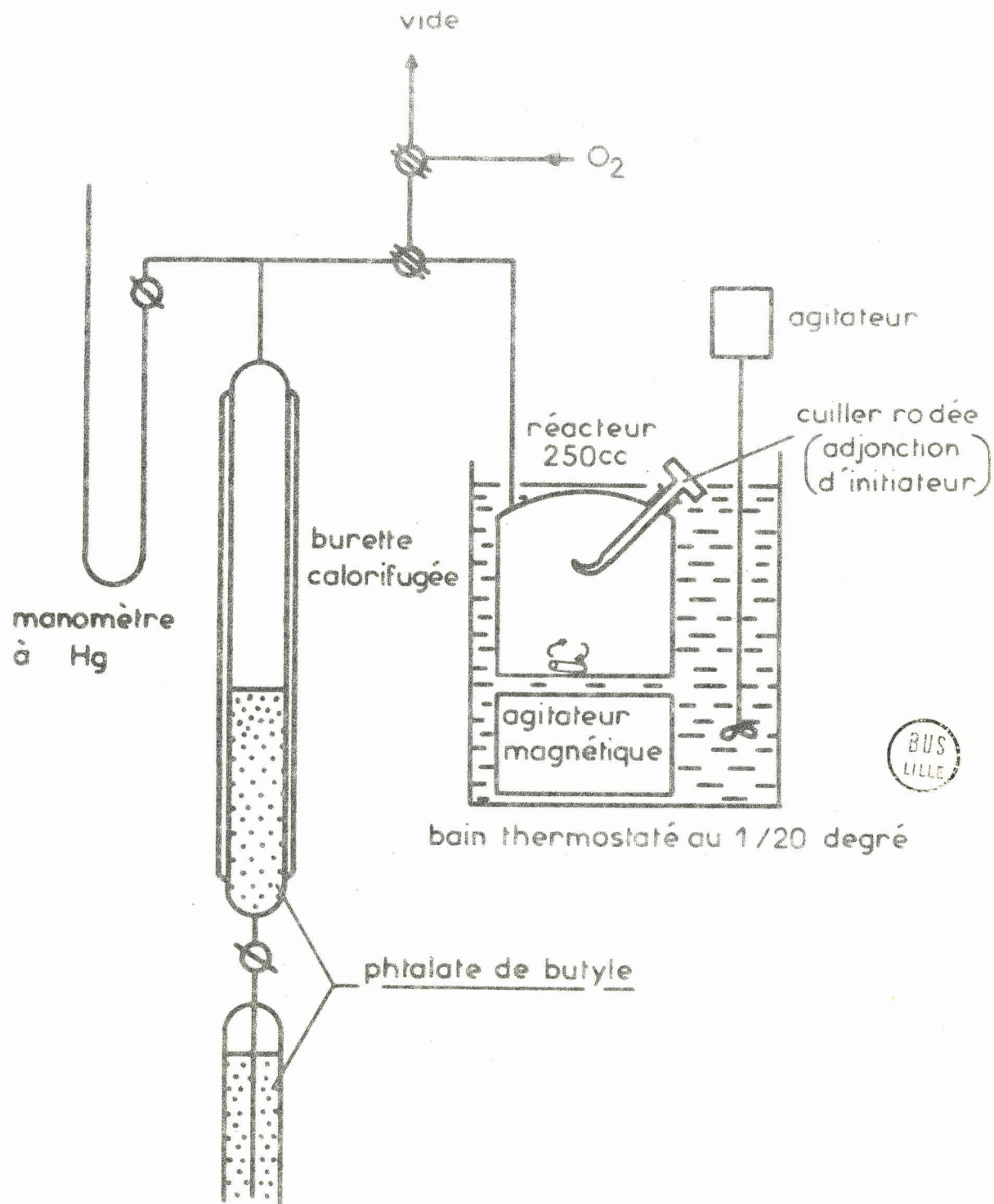


Figure 1

L'ajutage qui amène l'oxygène est également fixé sur ce couvercle. La pression est maintenue constante dans l'appareil, et on suit la réaction par le volume d'oxygène absorbé, par mesure sur une burette à phtalate de butyle, calorifugée. Le chauffage est réalisé par un bain thermostatique.

L'agitation du mélange se fait au moyen d'un agitateur magnétique. Il a l'avantage sur l'agitateur à palettes d'être moins encombrant et il supprime un passage étanche dans la paroi du réacteur, ce qui est toujours appréciable quand on travaille dans un système fermé.

Quels sont les avantages d'un tel système ? La simplicité de sa conception, fait qu'il est facile à manipuler et il est susceptible de donner des renseignements rapides sur différentes réactions. La mesure de la consommation de l'oxygène est immédiate et l'appareil peut servir à la comparaison rapide des cinétiques d'oxydation de divers hydrocarbures. Cependant il convient tout de même de prendre certaines précautions et tout particulièrement en ce qui concerne la mesure de l'oxygène consommé par lecture directe. Pour que la mesure soit exploitable il est nécessaire que la réaction d'oxydation ne donne pas naissance à des produits volatils dont la présence viendra fausser la lecture. Or, c'est justement ce qui se passe à température élevée où il existe une dégradation importante de la molécule d'hydrocarbure. Précisons que les auteurs cités ont travaillé à 60°C domaine où les produits formés restent vraisemblablement en solution.

Ce genre d'appareil pourrait être amélioré par l'adjonction d'un système de prise d'essai de phase liquide. Tel qu'il est conçu, il faut évidemment arrêter la réaction quand on veut effectuer une analyse et ceci multiplie considérablement le nombre des expériences.

Les auteurs ont effectivement réalisé un appareil avec prise d'essai (2). Conçu à peu près sur le même principe ils travaillent alors à très forte pression (200 torrs) et entre 65°C et 120°C. La pression étant plus élevée, il est en effet possible d'élever la température car la concentration d'équilibre des produits volatils en solution est elle-même grande.

ROUCHAUD et NIETERA (3) ont utilisé un appareil statique du même genre, mais sous forte pression dans l'étude de l'oxydation du butane en phase liquide. Ils prévoient un système de prise d'essai de phase gazeuse et de phase liquide. L'opération est facilitée grâce à la pression élevée qui règne dans le réacteur. Remarquons enfin, qu'il s'agit d'un appareil à pression constante. Il serait intéressant de le modifier légèrement pour travailler à volume constant. L'examen des courbes de variation de pression donne souvent des renseignements très intéressants.

b) Réacteurs statiques sans agitation :

Nous n'avons pas trouvé d'exemple dans la littérature de l'utilisation de tels systèmes. Par contre, pour des raisons que nous définirons plus loin lors de l'étude des systèmes à barbotage l'étude de l'oxydation d'hydrocarbures lourds en système statique sans aucune agitation a été entreprise au laboratoire. Nous décrirons en détail l'appareillage utilisé et les modifications que nous y avons apporté dans une autre partie de cet exposé.

B - LES METHODES MIXTES :

Ce sont de loin les plus nombreuses. Ce sont celles où l'une des phases, généralement la phase liquide, reste dans les limites du réacteur alors que l'autre est amenée et évacuée de façon continue. Nous débouchons ici sur les systèmes à barbotage, l'agitation étant automatiquement réalisée. Nous pouvons alors distinguer deux cas. Ou bien le gaz qui sort du réacteur est recyclé indéfiniment, ou bien il est définitivement évacué vers des analyseurs ou vers un traitement ultérieur. Nous avons convenu d'appeler le premier type d'appareil un système à recyclage en circuit fermé, et le second un système dynamique ouvert (il existe des systèmes à recyclage ouvert, mais dans ce cas le débit dans la "boucle" est très supérieur au débit global, et on peut donc considérer le système comme pratiquement fermé.).

a) Réacteurs à recyclage en circuit fermé :

Nous prendrons comme exemple l'appareil mis au point par LEMAIRE, NICLAUSE et DZIERZINSKI pour la photooxydation du n heptanal à t° ambiante. L'appareil se compose d'un réacteur tubulaire pouvant contenir la substance à oxyder, placé devant une puissante lampe à irradier. L'oxygène arrive par un ajutage axial, barbote dans le liquide et repart vers une pompe alternative à double effet dont le schéma est représenté sur la figure (2a). La pression est maintenue constante à l'intérieur de l'appareil au moyen d'un système électrolytique. Comme pour précédemment dans le cas du système purement statique on mesure directement la quantité d'oxygène absorbée par lecture directe sur une burette à mercure. Pour être certains de ne pas se trouver en régime diffusionnel, les auteurs tracent d'abord des courbes : Vitesse initiale d'oxydation = f(nombre d'aller et retour des pistons). Ils obtiennent les courbes de la figure (2b). La fréquence du mouvement des pistons correspondant au début du palier, marque le début du régime cinétique.

Il n'existe finalement pas une grande différence entre un tel système et celui que nous avons examiné précédemment. Nous pouvons le considérer comme une amélioration du précédent. En effet, ici le brassage n'affecte pas seulement la phase liquide mais aussi la phase gazeuse. Les avantages de ce système sont donc très grands, et il assure la plus grande sécurité sur le plan des renseignements qu'il peut donner.

Il faut ici encore faire des réserves au sujet des mesures de consommation d'oxygène, quand on veut élever la température. D'ailleurs les auteurs ont pris la précaution de se placer entre 2°C et 18°C zone où la tension de vapeur du n heptanal est de l'ordre du torr (1 torr à 12°C). Notons qu'un système de prise d'échantillon n'a pas été prévu aussi bien pour la phase gazeuse que pour la phase liquide. Un appareil de la même catégorie a été utilisé par les auteurs, référencés ci-après. (5).

b) Réacteurs en circuit ouvert :

Ici l'oxygène n'est pas ramené dans le réacteur. Si l'on veut éviter l'entraînement du liquide par le gaz, il est nécessaire de placer un condenseur à reflux total à la sortie du réacteur, sinon il se produirait des pertes importantes de matière. On trouve donc généralement cet accessoire sur les appareils utilisés.

L'appareil utilisé par BASUALDO, CLEMENT et BALACEANU (6) pour l'étude de l'autoxydation photochimique de l'hexadécane sensibilisée par le chlore peut très bien servir de type dans cette catégorie (Fig. 3 a - ~~8~~).

Le réacteur est un récipient cylindrique de 375 cm^3 , contenant l'hydrocarbure dans sa partie inférieure. L'oxygène y barbote et traverse ensuite un condenseur qui renvoie les vapeurs lourdes d'hydrocarbure et de produit dans la zone de réaction. Dans ce cas particulier 3 lampes fluorescentes sont disposées à 8 cm du réacteur (elles émettent entre 3500 et 4500 \AA). Le dispositif de chauffage est ici constitué par un enroulement chauffant à même la paroi extérieure du réacteur et les auteurs travaillent entre 95° et 120°C . La réaction est suivie par le dosage des produits de la réaction.

L'une des critiques que l'on peut faire à cet appareil c'est que l'efficacité du condenseur n'est pas la même pour tous les produits de la réaction et en règle générale pour une température donnée de celui-ci elle décroît avec la volatilité du produit considéré. Cette efficacité varie aussi avec le débit des vapeurs à condenser. Cependant si on ne se préoccupe que de garder dans le réacteur l'hydrocarbure lourd initial, il n'y a pas de difficulté.

On peut aussi ranger dans cette série, quoiqu'il soit utilisé pour une réaction gaz-solide, l'appareil de DONALD HOPKINS (7) mis au point pour l'étude de l'oxydation de l'hexatriacontane ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$). Le principe de la manipulation repose sur l'analyse thermique différentielle. (Fig 3 b)

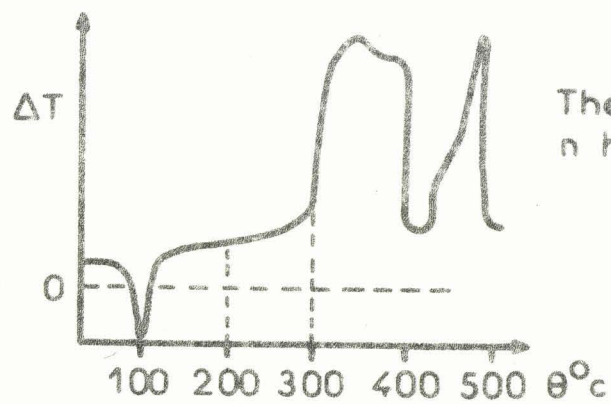
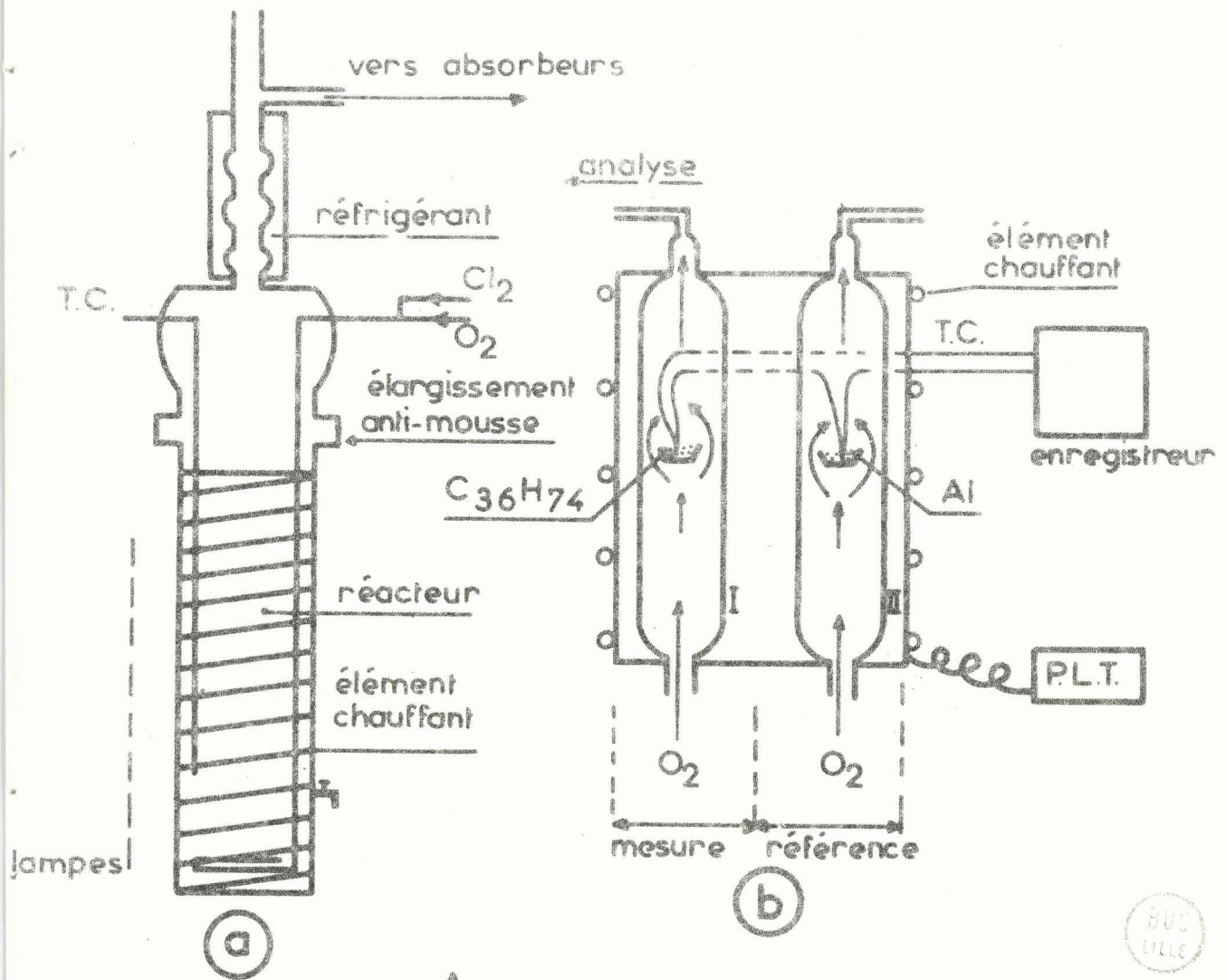


Figure 3

Deux tubes identiques sont placés dans un four relié à un programmeur linéaire de température. Dans l'un d'eux est placée une coupelle en Inconel, contenant la paraffine, dans le second, une autre coupelle contient un alliage dans lequel trempe la soudure de référence d'un thermocouple, la soudure chaude est placée à quelques millimètres de la surface de la paraffine fondue dans la coupelle de mesure. Un même débit d'oxygène balaie les deux tubes. Le signal provenant du thermocouple est appliqué à un enregistreur qui ne doit pas dévier quand on fait croître la température du four en absence d'hydrocarbure. Dans le cas contraire on obtient le thermogramme de la figure (3c). Les pics observés correspondent à des zones où la réaction d'oxydation devient explosive. On met ainsi en évidence un coefficient négatif de température.

Dans un tel appareil évidemment, il est impossible d'empêcher les phénomènes de diffusion, et c'est le principal inconvénient de cette méthode qui ne peut donner que des renseignements qualitatifs. Des analyses ont été faites tant sur les gaz sortants que sur la paraffine qu'on gèle brusquement dans un courant d'oxygène froid.

Remarque sur les méthodes mixtes utilisant le barbotage :

Le but du barbotage, outre celui d'agiter le mélange, est d'assurer à chaque instant une concentration maximum d'oxygène dans le liquide organique. C'est effectivement ce qui se passe quand la température n'est pas trop basse. Si elle vient à s'élever, d'une part la solubilité de l'oxygène dans la phase organique diminue, et simultanément la tension de vapeur de l'hydrocarbure augmente. Ceci conduit inévitablement à une accélération considérable de la réaction en phase gazeuse. Afin de préciser ce phénomène LEMAHIEU et LUCQUIN ont mis au point une méthode statique où l'oxydation s'opère en présence de liquide sans agitation. Cette façon de faire fait jouer un rôle maximum à la diffusion. Nous rappellerons plus loin les principaux résultats qu'ils ont obtenus. Disons dès maintenant qu'il est possible dans le cas d'un barbotage de considérer chaque bulle comme un microréacteur dont les parois seraient liquides.

Ces réactions dites en présence de liquide permettent de faire le lien entre les basses et les hautes températures. Les méthodes utilisant le barbotage ne sont donc pratiquables qu'aux températures où la réaction en phase vapeur demeure négligeable.

C - LES METHODES TOTALEMENT DYNAMIQUES :

Deux cas peuvent se présenter :

a) Méthodes utilisant une phase gazeuse et une phase liquide.

Nous distinguerons encore ici le cas où les deux phases circulent dans le même sens, et le cas où elles circulent à contre courant. Le premier type est assez bien illustré par l'appareil suivant de SACHIO - ISHIMOTO, TA DAHISA SAJANO, KENJI KAWAMURA (8) qu'ils ont utilisé pour l'étude de l'oxydation du cyclohexanol. Il est constitué d'une succession de trois réacteurs en cascade (Fig.4) . Chacun possède un système d'agitation qui vient renforcer l'effet du barbotage. Chaque réacteur possède son propre circuit d'oxygène et est surmonté d'un condenseur à reflux total. C'est le cyclohexanol qui passe d'un réacteur à l'autre au moyen d'une pompe à circulation.

Il est lui-même refroidi à la sortie et analysé. Ce système est d'un fonctionnement suffisamment complexe pour avoir fait l'objet d'un calcul d'optimisation sur ordinateur. Un tel appareillage n'est concevable que si l'on veut orienter la réaction vers la fabrication d'un produit donné ou pousser l'oxydation à son dernier terme, puisqu'il correspond à une série d'oxydations de plus en plus complètes.

Dans un second type d'appareil, les deux phases circulent à contre courant. C'est le cas du réacteur sans gradient de TIKHONOV et SHESTAKOV (9). Comme le montre la Fig. (5), l'oxygène arrive au bas du réacteur au travers d'un verre fritté, il barbote dans le liquide violemment aspiré par une pompe centrifuge qui le recycle à la partie supérieure du réacteur sous forme d'une pulvérisation.

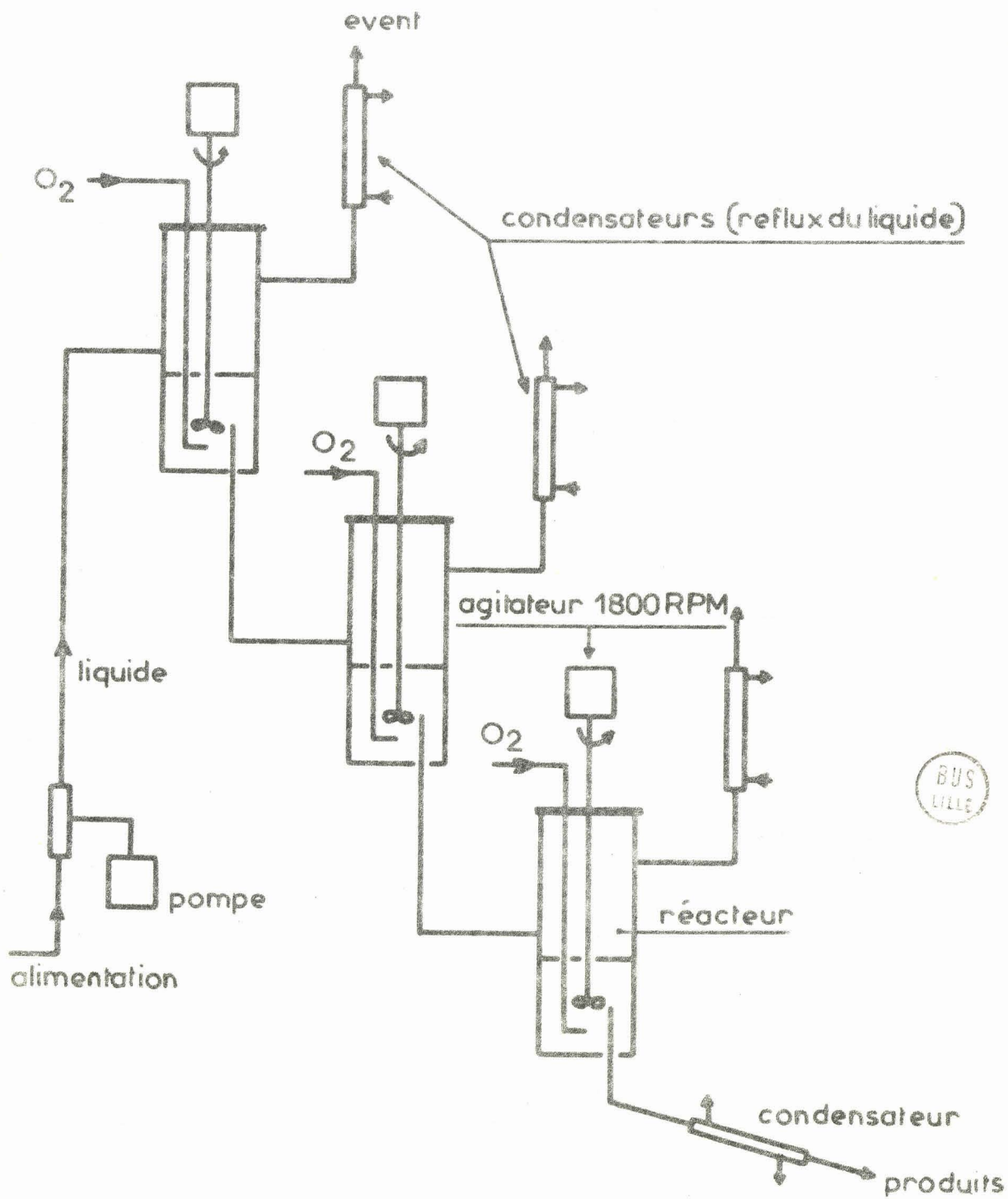
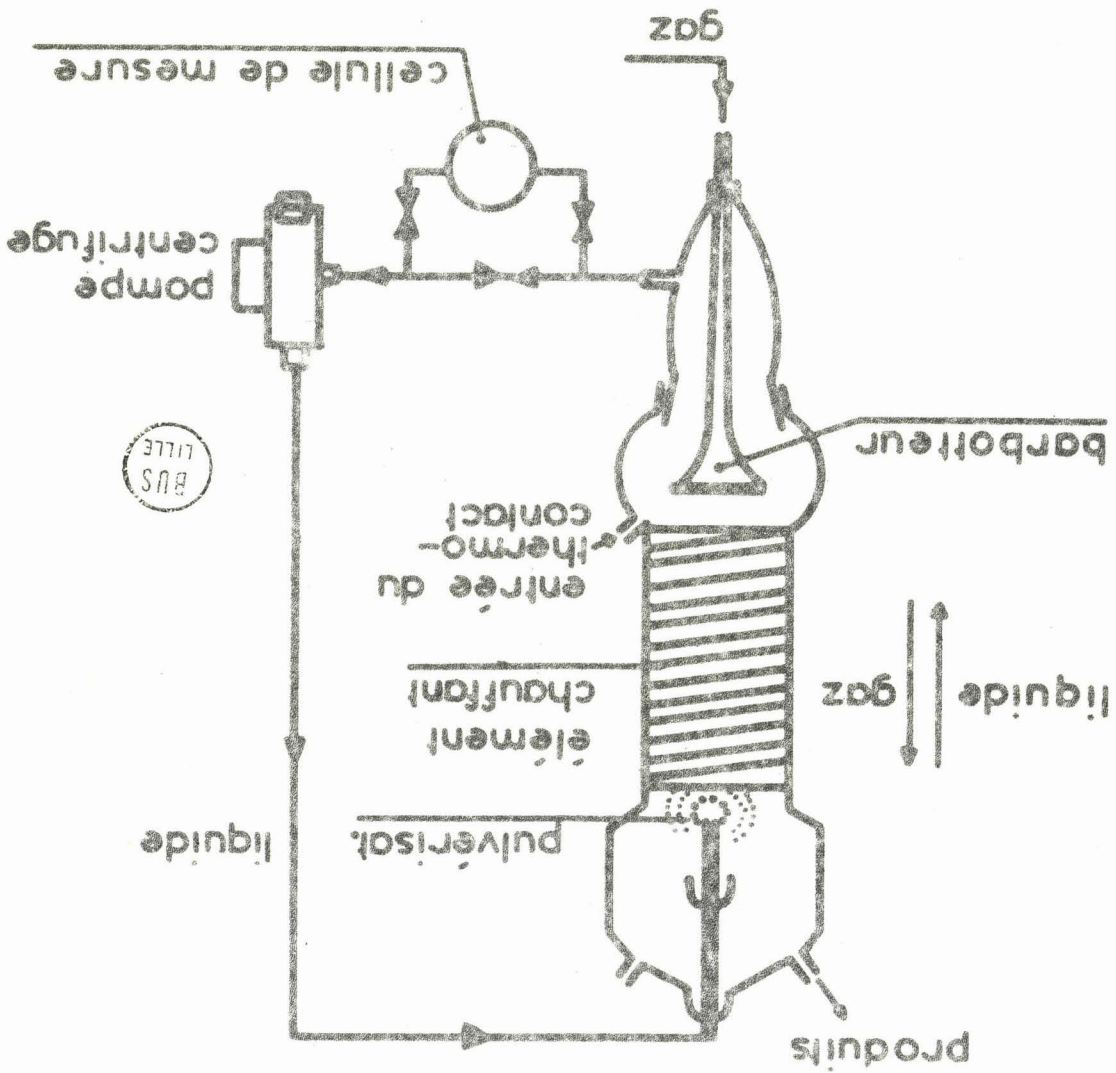


Figure 4

Figure 5



L'élément chauffant est directement bobiné sur le réacteur et le contrôle de la température se fait au moyen d'un thermomètre à contact directement plongé dans le liquide. Les auteurs prétendent avoir réalisé ainsi un réacteur sans gradient de concentration. Une cellule de mesure placée en dérivation sur le circuit du liquide permet différentes opérations de contrôle. (prise d'échantillon, mesure du pH, etc...). Les produits gazeux sont récupérés à la partie supérieure du réacteur.

Il est évident que pour n'avoir jamais de gradient de concentration, il faut que la vitesse de circulation du liquide soit bien déterminée. En particulier, elle dépend de la vitesse de la réaction chimique elle-même, ce qui oblige à une mise au point de la méthode pour chaque type de réaction étudiée. L'avantage majeur d'un tel appareil est qu'il limite au maximum l'effet de la diffusion.

b) Méthodes en phase gazeuse :

Dans toutes ces méthodes, il est obligatoire de d'abord gazéifier le liquide. Deux types de méthodes sont utilisées. Celles qui utilisent un gaz porteur, et celles qui procèdent par injection directe dans l'enceinte où va se produire la réaction. La plus connue des méthodes utilisant un gaz porteur est celle du saturateur. Le gaz, en général un gaz neutre comme l'azote, barbote dans un récipient ou une suite de récipients maintenus à température constante, plus ou moins élevée. Il s'y charge des vapeurs de l'hydrocarbure à la tension de vapeur saturante à la température du saturateur. Le tout arrive dans un mélangeur, où un autre ajoutage amène l'oxygène. Bien entendu il ne faut aucune perte de chaleur entre le saturateur et le réacteur. Cette partie de l'appareil doit être rigoureusement isotherme. Pour faire varier la concentration de l'hydrocarbure, il suffit de changer la température du saturateur.

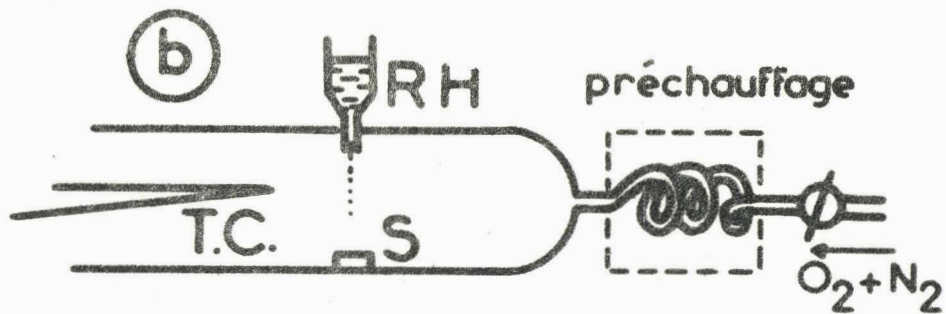
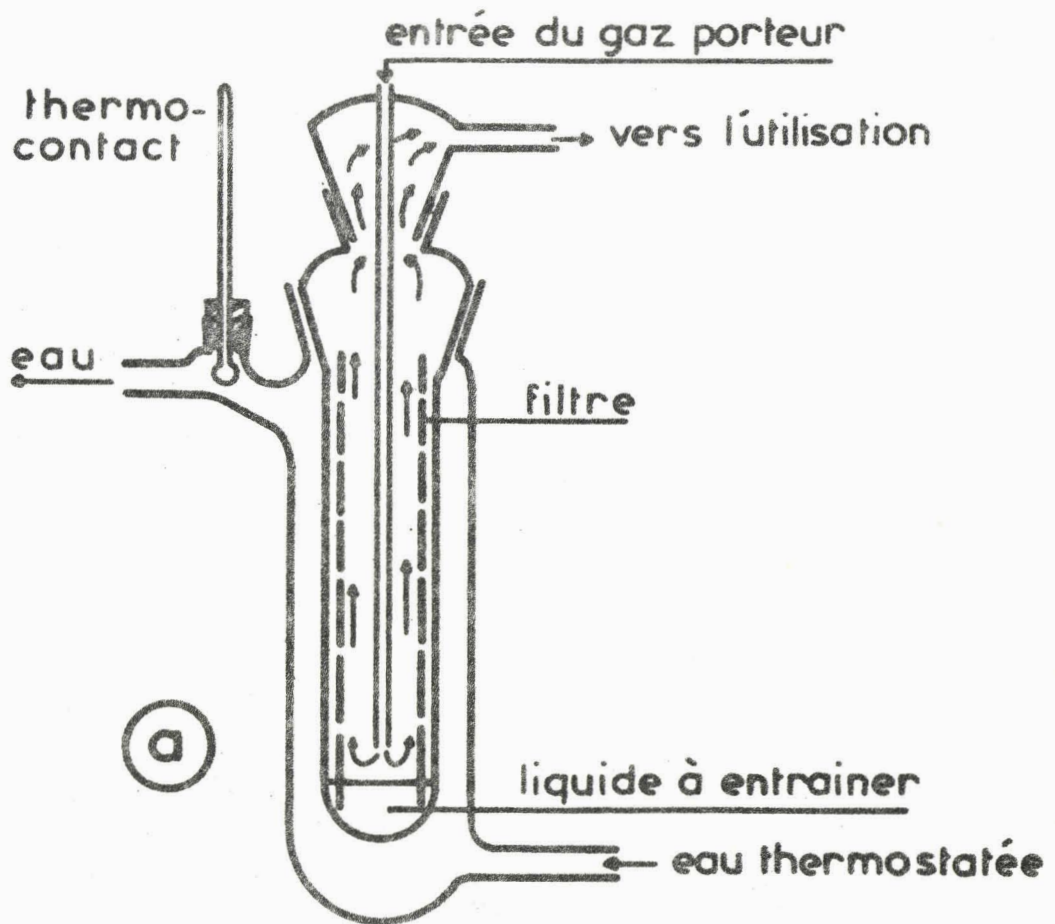
Une méthode plus élaborée a été mise au point à l'I.F.P. par COMBE, LABARDIN, MAUSS, MEYER et VAUCHER (10). C'est la méthode dite du carburateur.

L'appareil représenté sur la Fig. 6a se compose d'un tube contenant le liquide à entraîner à sa partie inférieure. Une bande de papier filtre épais (Durieux 268) tapisse tout l'intérieur du tube et plonge dans le liquide. Le gaz porteur arrive par un ajutage central, et vient lécher la surface du liquide sans y barboter, puis il achève de se saturer en remontant le long du papier filtre. Tout l'ensemble est placé dans une jaquette d'eau thermostatée. Cette méthode a l'avantage de donner un entraînement linéaire en fonction du débit du gaz porteur, du moins pour les faibles débits. La linéarité disparaît ensuite, mais il est toujours possible alors de faire un étalonnage. On évite aussi en procédant de cette façon les entraînements globulaires, chose qui arrive fréquemment si on essaie de forcer le débit dans un barbotage.

Pour les hydrocarbures, encore volatils à température modérée (50 à 60°C) on peut envisager d'utiliser directement l'oxygène comme gaz porteur, ce qui supprime le mélangeur. Enfin pour les hydrocarbures très lourds, nous avons nous-mêmes constaté qu'il est possible d'utiliser une huile thermorésistante à la place de l'eau de la jaquette chauffante.

La présence du gaz porteur est parfois gênante, il n'est pas toujours possible d'utiliser l'oxygène (si la température du saturateur ou du carburateur est trop élevée le mélange commencerait à réagir avant l'introduction dans le réacteur). Aussi dans ce cas, certains auteurs préfèrent injecter directement l'hydrocarbure dans un courant d'oxygène chaud.

C'est cette méthode qui a été utilisée par JOHNSON-CRELLIN et CARHART (11) pour étudier le comportement des différents hexanes vis à vis de l'inflammation. L'oxygène passe d'abord dans un serpentin placé dans un four auxiliaire où il est préchauffé. Il entre ensuite dans le réacteur l'hexane contenu dans une burette dont la pointe arrive au niveau de l'axe du réacteur, tombe goutte à goutte sur un socle de grande capacité calorifique, chauffé à la température du réacteur, et il se vaporise. Une batterie de thermocouples placée plus loin dans le courant gazeux détecte l'inflammation éventuelle du mélange (Fig. 6b).



BUS
LILLE

Figure 6

Cette méthode est beaucoup moins rigoureuse que les précédentes. En effet, la composition du mélange est mal définie dans tout le volume du réacteur par suite de l'établissement d'un gradient de concentrations au voisinage du socle. Cependant il est permis de penser que si la période d'induction du phénomène est suffisamment longue, le mélange a le temps de se réaliser avant l'inflammation. Les auteurs ont pu ainsi tracer des limites d'explosion, en travaillant dans des conditions parfaitement standardisées.

D - CONCLUSION :

Cette revue rapide des différentes méthodes d'étude des réactions d'oxydation d'hydrocarbures lourds, n'est certainement pas complète. Cependant, elle nous a permis de définir celles qui sont les plus adaptées au genre d'étude que nous avons entreprise. Ceci nous a donc conduit à reprendre, et à compléter l'appareil précédemment utilisé par LEMAHIEU et LUCQUIN au laboratoire dans le but de définir le comportement de la réaction d'oxydation en phase liquide quand on augmente la température, et à étudier l'influence de l'interface liquide-gaz sur le plan physico-chimique. Cette étude a été effectuée avec l'hexadécane.

L'analyse des produits d'oxydation de cet hydrocarbure dans la réaction lente, a été effectuée, et ceci permet de tirer certaines conclusions que nous examinerons, relatives au mécanisme d'oxydation des hydrocarbures lourds en général.

Parallèlement, nous avons réalisé un nouveau montage, qui permet des mesures systématiques, et particulièrement l'étude des diagrammes pression température et pression concentration de n'importe quel hydrocarbure lourd. Il s'agit là d'une méthode statique en phase gazeuse pure. Nous examinerons plus loin les premiers résultats que nous avons obtenu avec le décane.

E T U D E E X P E R I M E N T A L E

A - APPAREIL POUR L'OXYDATION DE L'HEXADECANE EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE PHASE LIQUIDE :

a) Le montage primitif :

L'appareil initialement utilisé par LEMAHIEU LUCQUIN a déjà été décrit en détail (12). Néanmoins, nous l'avons représenté sur la fig. (7a) et nous en donnerons une description succincte. Il comprend un dispositif de pompage, un circuit de stockage et d'introduction des gaz dans le réacteur, le réacteur et ses annexes. Une pompe à palettes assure un vide primaire suffisant pour amorcer une pompe à diffusion de mercure. Ce dispositif sert à réaliser un vide poussé dans le réacteur avant chacune des expériences, et aussi à vider la rampe à gaz et les ballons lorsqu'il devient nécessaire de refaire la réserve d'oxygène. Celle-ci est constituée par un ballon de 22 l couplé à un ballon de 1 l dans lequel on effectue les détentes avant l'introduction dans le réacteur. Les mesures de pressions se font au moyen d'un manomètre à mercure.

Le réacteur est placé dans l'axe d'un four vertical cylindrique, constitué par une résistance chauffante bobinée sur un réfractaire de faible volume intérieur. La mesure de la température du four est effectuée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel, placé le plus près possible du réacteur. Celui-ci est un cylindre de pyrex à axe vertical de 20 mm de diamètre intérieur sur 10 cm de haut. Il est terminé à sa partie inférieure par un cône au sommet duquel est soudé un capillaire de 1 mm de diamètre intérieur. Ce capillaire constitue l'une des parties d'un manomètre à trois branches qui sert à mesurer la pression de l'hydrocarbure dans le réacteur.

Le principe de la méthode est le suivant : on introduit dans le réacteur d'abord l'hydrocarbure, par le capillaire et sa tension de vapeur est transmise au manomètre à trois branches a, b, c, par l'intermédiaire de la colonne de liquide. On peut ainsi réaliser des pressions allant de 0 à la tension de vapeur saturante de l'hydrocarbure à la température de l'expérience.

Dans ce cas, du liquide vient s'accumuler dans la partie conique du réacteur, et la réaction se fait en présence de liquide.

Au temps $t = 0$, on introduit l'oxygène à la pression désirée par un ajustage situé à mi-hauteur sur le corps du réacteur. C'est aussi par cet ajustage que le vide est réalisé. Dans l'appareil primitif, dont il est ici question, la réaction était suivie par son effet de pression. Celle-ci était relevée à chaque instant au manomètre à trois branches et portée manuellement sur un graphique en fonction du temps. Le capillaire est soudé à deux robinets (4) et (1) qui connectent celui-ci à la réserve d'hydrocarbure d'une part et au manomètre d'autre part.

Le niveau du mercure (R) dans la branche (a) doit rester constant pendant toute la durée de l'opération de manière à ce que le niveau du liquide dans le capillaire ou le réacteur soit lui-même constant. On utilise pour cela un dispositif à trois robinets 3, 5 et 6 qui permettent par réajustements manuels d'introduire au-dessus de la réserve M de mercure de la branche C soit une pression d'air inférieure ou égale à la pression atmosphérique robinet n° 6, soit supérieure à une atmosphère n° 5, soit aussi pomper cet air par le robinet n° 3.

Après chaque réajustement du niveau (R) la pression était lue sur la branche B. La tolérance de déplacement du niveau R, était de 1 mm.

Remarques : Pour obtenir la pression partielle exacte d'hydrocarbure dans le réacteur, il faut évidemment tenir compte de la hauteur du liquide au-dessus du mercure, mais la connaissance de cette pression est rarement nécessaire sauf pour calculer les concentrations initiales.

Les robinets en contact avec le liquide (1) et (4) sont des vannes torion (SOVIREL) à joint en téflon.

Toute l'enceinte en contact avec la phase gazeuse y compris les ajustages et les robinets d'introduction et de pompage sont chauffés à la température du réacteur pour éviter les phénomènes de distillation.

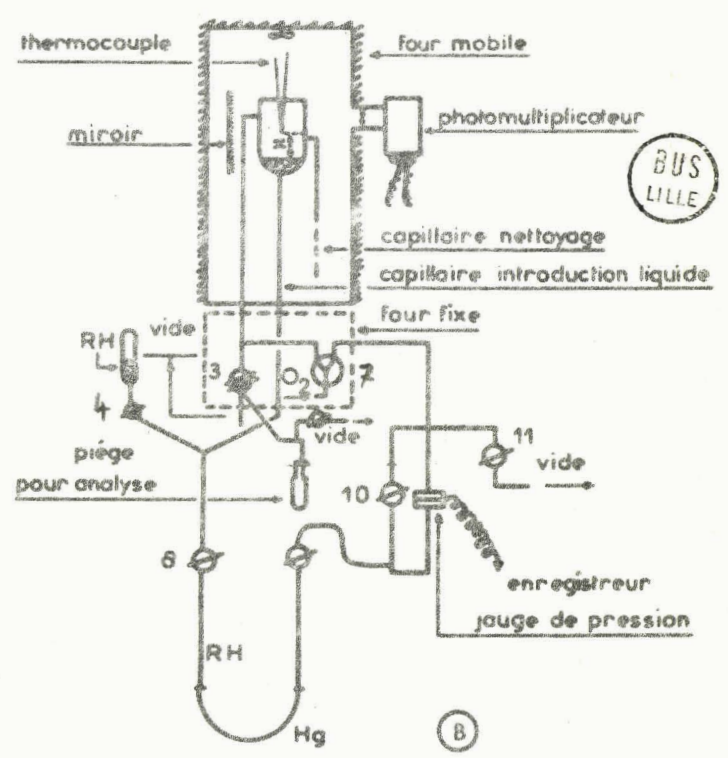
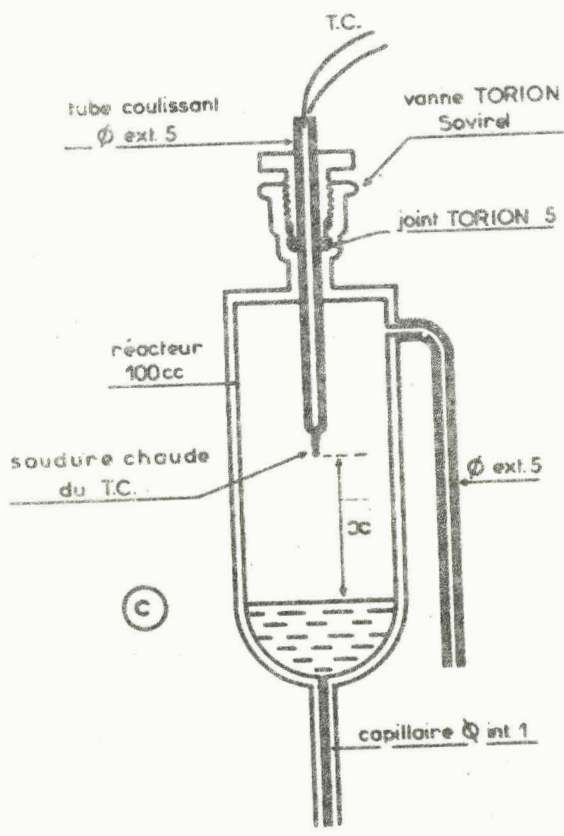
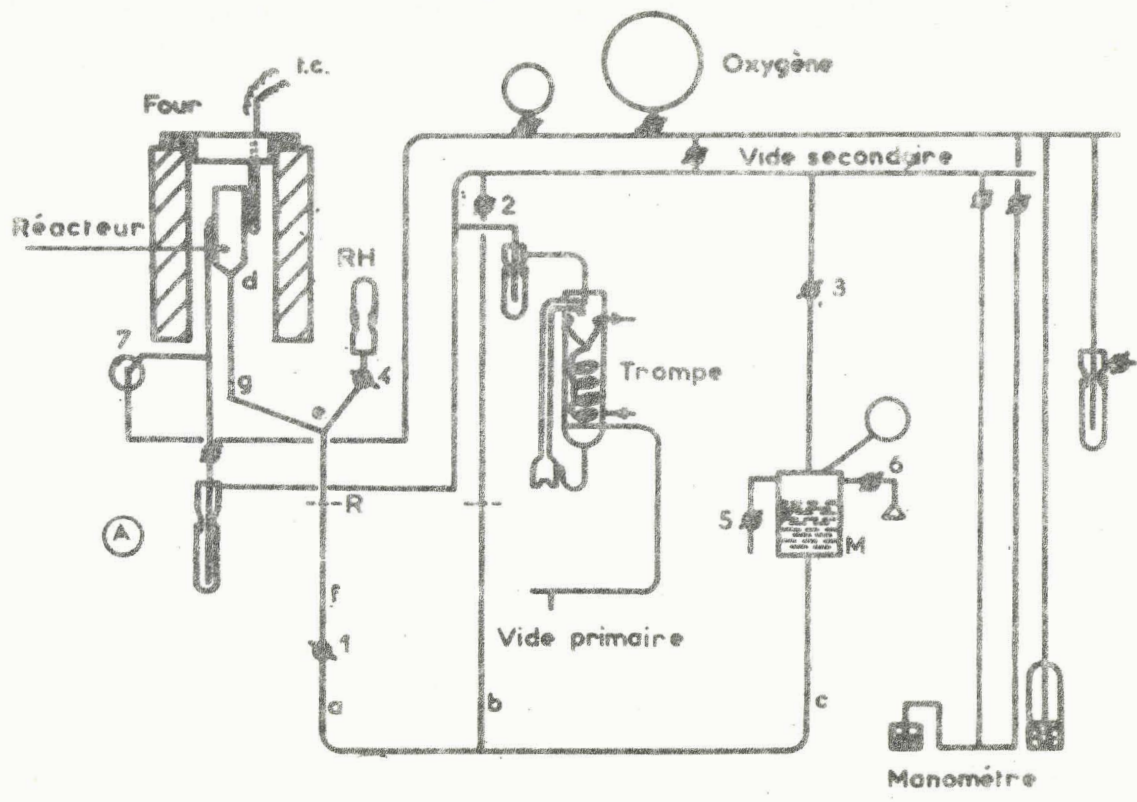


Figure 7

A la fin de chaque expérience le four se soulève et le réacteur ainsi dégagé est chauffé au chalumeau sous courant d'oxygène afin d'éliminer les dépôts de produits lourds et de carbone qui s'accumulent parfois au cours des expériences, et que le pompage est impuissant à éliminer.

Enfin, avant d'introduire l'oxygène, on attend que la pression d'hydrocarbure soit bien stabilisée. La pression d'introduction de l'oxygène est calculée pour avoir une concentration initiale préalablement déterminée.

b) Modifications apportées : (Fig. 7b)

Nous avons dans ses grandes lignes conservé cet appareil et cette méthode pour la réalisation de nos expériences. Cependant nous avons rendu l'appareil automatique, et nous avons multiplié les moyens de suivre la réaction, en enregistrant au moyen d'un photomultiplicateur la lumière émise et au moyen d'un microthermocouple chromel-alumel, les variations de température au sein du mélange réactionnel au cours du temps. Nous avons aussi modifié le four, qui ne permettait pas de recevoir de gros réacteurs et divers accessoires.

- Le four :

L'ancien four tubulaire a été remplacé par un four à agitation de grand volume intérieur. Il est entouré d'une double paroi d'un amiante spécial (type aviation) et l'espace laissé entre les plaques est rempli de vermiculite et de laine de pyrex. On réalise ainsi une triple couche isolante. A la partie supérieure se trouve un ventilateur (type CROUZET-SAPMI) qui assure un brassage énergique de l'air autour du réacteur et des résistances chauffantes qui sont disposées sur un cadre parallélépipédique intérieur au four. La mesure de la température se fait toujours par thermocouple chromel-alumel, mais cette fois elle est contrôlée par un régulateur BRION-LEROUX à action proportionnelle (RT5 Version DM) dont la sonde thermométrique se trouve au voisinage du réacteur.

Sur l'une des parois du four est ménagée une fenêtre en mica, devant laquelle se déplacent le photomultiplicateur et ses accessoires (le tout étant fixé sur un système de type "queue d'aronde").

Ce four dit "four principal" est mobile comme le précédent mais il repose sur un autre, identique et plus petit, appelé four de préchauffage, qui contient les ajutages, les robinets d'introduction et de vide.

- Enregistrement de l'effet lumineux :

L'enregistrement de l'effet lumineux est très délicat. En effet, il n'est guère possible de travailler à des températures supérieures à 210°C. La chimiluminescence étant très faible dans ces conditions il est nécessaire de recueillir le flux lumineux maximum sur la cathode du photomultiplicateur. A cet effet, un miroir semi-cylindrique est placé derrière le réacteur (Fig. 7b). Il est destiné à renvoyer vers le photomultiplicateur l'énergie rayonnée du côté opposé à celui-ci. Une lentille convexe placée dans le tombac forme sur la cathode l'image du réacteur. Une tension de 1100 volts est nécessaire pour alimenter le photomultiplicateur. Le courant d'anode est recueilli dans une résistance de 20 000 Ω et la tension aux bornes de cette résistance est appliquée à un préamplificateur, de gain 10 le plus souvent, et de là à un enregistreur VARIAN G.10, de 10 mV d'échelle.

Néanmoins, sous peine d'obtenir des enregistrements très mauvais, il est nécessaire de travailler dans l'obscurité totale (le moindre rayon de lumière transmis par la tuyauterie en verre crée des parasites inacceptables).

- Enregistrement automatique de l'effet de pression :

Dans cette deuxième version de l'appareil, la pression reste transmise par la colonne de liquide, mais le capillaire d'introduction est réuni à un second manomètre par la vanne n° 8. Le système a été représenté sur la Fig. (7b).

La deuxième branche du manomètre qui contient peu de mercure est connectée à l'une des chambres d'une jauge différentielle (ACB 504 H) tandis que l'autre chambre (dite de référence) est connectée au vide primaire d'une part (robinet 11) et au robinet d'introduction (robinet 7) d'autre part. Les deux chambres de la jauge peuvent être court-circuitées ou isolées par le robinet 10.

Réalisation d'une expérience :

La vanne 8 étant fermée, et le vide ayant été fait dans le réacteur, on introduit l'hydrocarbure par la vanne 4. On ouvre le robinet 10 qui met en communication les deux chambres de la jauge, et l'on vide le système par le robinet 11.

Cette opération terminée, on introduit l'oxygène par le robinet 7 (à voies en Y). La pression est alors la même, dans le réacteur et dans les deux chambres de la jauge. On ferme le robinet 10, et l'on ouvre la vanne 8 qui permet au liquide de transmettre la pression.

Dans la chambre dite de référence, la pression reste égale à la pression initiale d'introduction tandis que dans la chambre de mesure, la pression varie proportionnellement à celle du réacteur. Le signal recueilli est appliqué à un enregistreur MECI. Nous n'avons pas étalonné cette installation. Les courbes de variation de pression obtenues à l'aide de ce système sont identiques à celles que l'on peut obtenir manuellement.

- Enregistrement de l'effet thermique : Fig.(7c)

Dans cet appareil, nous avons utilisé un plus gros réacteur de même forme que le premier et d'un volume de 97 cm^3 . Au sommet de celui-ci a été fixé un thermocouple (Chromel-alumel 80 ~~4~~) comme indiqué ci-dessous. Deux sortes d'expériences ont été réalisées. Dans une première série, le thermocouple a été déplacé dans l'axe du réacteur. Cette opération a été rendue possible par le dispositif suivant :

à la partie supérieure du réacteur, nous avons soudé une vanne Torion (SOVIREL) qui permet le passage étanche d'un tube de "Pyrex" portant la soudure chaude. On peut faire glisser cette baguette à l'intérieur du joint sans pour autant détruire le vide. Les mesures de température sont ainsi réalisées à des distances variables de la surface du liquide. Précisons que la soudure de référence du microthermocouple est placée tout contre la paroi extérieure du réacteur. Nous mesurons ainsi à chaque instant la différence de température entre l'intérieur du milieu réactionnel et le four.

Dans une deuxième série d'expériences, le thermocouple a été maintenu à distance constante du liquide. Il est alors soudé définitivement à travers la paroi supérieure du réacteur.

Dans les deux cas, la variation de température est enregistrée directement sur un enregistreur MECI (impédance d'entrée $900-\Omega$). Il convient tout particulièrement d'insister sur le caractère ponctuel de ce type de mesure. A chaque instant on obtient la température d'un élément de volume dv entourant la soudure chaude. Nous avons exploité cette propriété dans les expériences qui vont suivre. Notons que ce phénomène n'existe pas en ce qui concerne l'effet de pression qui est un effet intégré à tout le réacteur.

B - METHODES D'ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION

a) Le système de piégeage - Produits utilisés :

Nous avons dosé que les fractions les plus lourdes des produits, le dosage des espèces volatiles et de l'oxygène faisant l'objet d'une étude actuellement en cours.

La phase gazeuse est piégée par détente dans une éprouvette de 100 cm^3 en utilisant le robinet (3) à deux voies parallèles. Le condensat dans l'azote liquide est analysé par injection dans un chromatographe. Les courbes d'accumulation de produits seront données plus loin en moles par litre de condensat. Ce système n'est évidemment pas idéal.

Il n'est pas possible d'obtenir une parfaite sélectivité; du liquide est forcément entraîné à la suite de la phase gazeuse. Il faut piéger pendant un temps relativement court et standard.

Il est donc absolument nécessaire d'opérer toujours de la même façon. Tous les résultats qui suivent ont été obtenus en utilisant un temps de mise en communication du réacteur avec le piège de 10 s.

Remarque : Les produits employés sont l'hexadécane 95% de la PHILIPS PETROLEUM. Les impuretés sont des hydrocarbures linéaires (en C_{12} , C_{14} , C_{15}). L'oxygène provient de la Société "l'Air Liquide" il est purifié par passage très lent dans un piège refroidi à $-80^{\circ}C$.

b) Méthode chromatographique :

Nous avons utilisé un chromatographe muni d'un détecteur à ionisation de flamme de marque "Aerograph" modèle 204 B. Il est relié à un enregistreur VARIAN G.15 dont le calibre est de 1 mV. Le gaz porteur est l'azote R. Durant toutes les expériences les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement de 215 et $235^{\circ}C$.

Le premier problème a été d'identifier les nombreux produits d'oxydation obtenus. Pour cela, d'une part nous comparons leur temps de rétention avec ceux d'échantillons connus et d'autre part, nous employons la méthode de renforcement des pics. A cet effet, nous nous servons de deux colonnes différentes :

Une colonne de 5 pieds $1/8$ de pouce garnie d'une phase stationnaire 10% CARBOWAX 20 M sur chromosorb W. Cette colonne dont la température croît de 70 à $200^{\circ}C$ est parcourue par un courant d'azote de 30 ml/mn. Une colonne de même diamètre que la précédente mais de 10 pieds et à phase stationnaire 5% XE.60 sur chromosorb W. La température initiale de la colonne étant $50^{\circ}C$ nous travaillons ensuite en programmation de température de $4^{\circ}C/mn$ avec un débit d'azote de 30 ml/mn.

La figure (8) et le tableau I représentent un chromatogramme obtenu sur CARBOWAX dans les conditions précédentes.

Col: carbowax 20 M
détecteur (F.I.D.) = 235°C
injecteur = 215°C
gaz porteur: 30 ml/mn. N₂

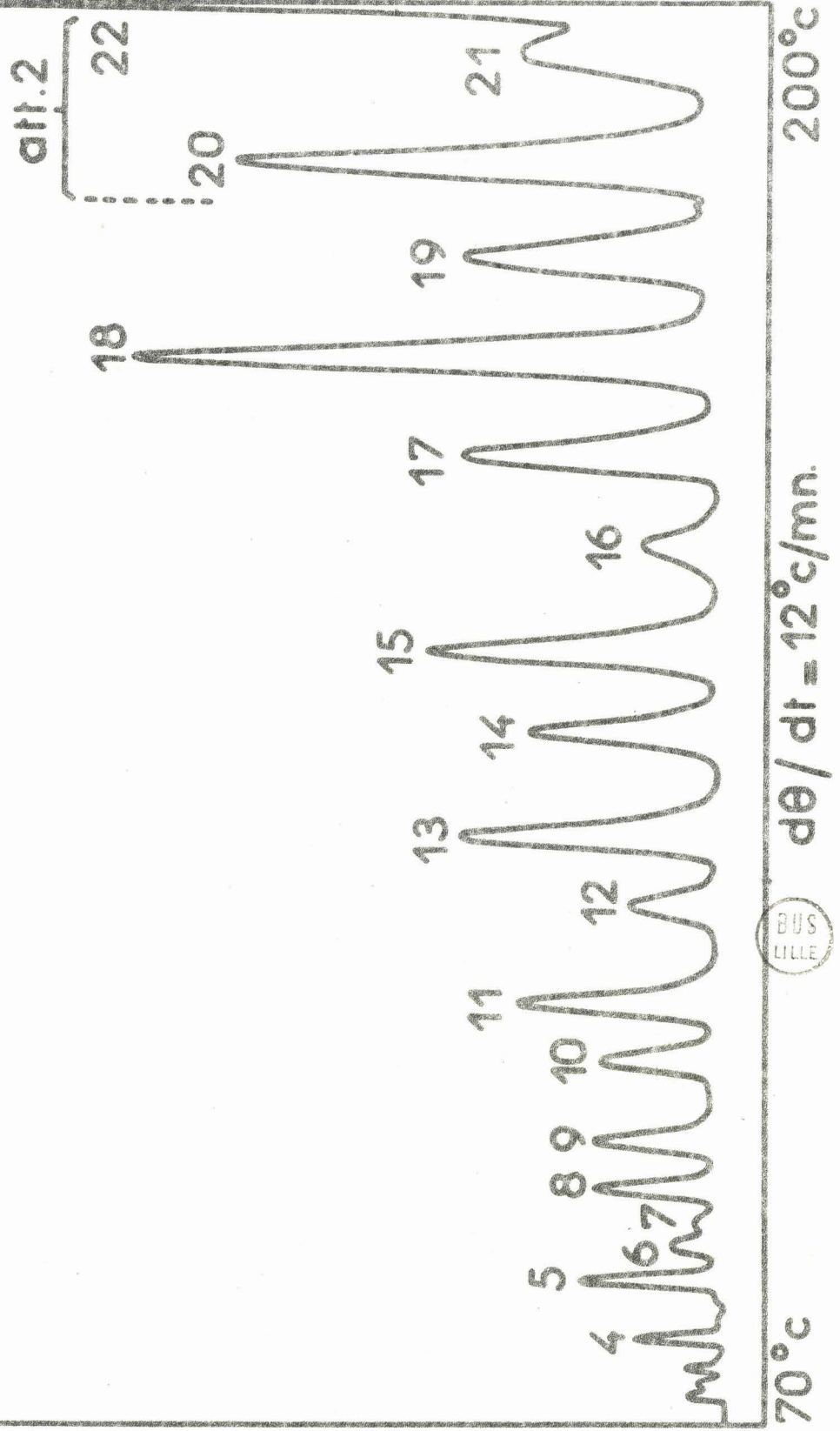


Figure 8

TABLEAU 1

Ordre de sortie des pics	Temps de rétention	
4	36"	n-heptane
5	58"	n-octane
6	1' 13"	butanal
7	1' 23"	butanone
8	1' 35"	n-nonane
9	1' 55"	pentanal pentanones
10	2' 28"	n-décane
11	2' 52"	hexanal hexanones
12	3' 30"	n-undécane
13	3' 50"	heptanal heptanones
14	4' 39"	n-dodécane
15	5' 12"	octanal octanones
16	5' 50"	n-tridécane
17	6' 27"	nonanal nonanones
18	7' 5"	n-tétradécane
19	7' 45"	décanal décanones
20	8' 18"	n-pentadécane
21	9'	undécanal undécanones
22	9' 24"	n-hexadécane

Il convient de signaler que sur les colonnes employées, les cétones et les aldéhydes possédant un même nombre n d'atomes de carbone ne sont pas séparés pour $n > 5$. Des variations de température de la colonne et du débit de gaz porteur ont été sans effet.

Nous avons ensuite tracé les courbes d'étalonnage des produits identifiés. Pour demeurer dans la zone de linéarité du détecteur il faudrait injecter des quantités extrêmement faibles et très difficilement mesurables de produits purs. Nous réalisons donc des solutions de ces produits dans l'hexadécane à des concentrations connues et nous injectons des échantillons d'un volume de l'ordre de 1/10 de μ l.

Nous avons retenu la colonne CARBOWAX 20 M pour les analyses car c'est finalement sur celle-là que nous obtenons les meilleurs chromatogrammes. Lors de ces mesures deux problèmes techniques se sont posés.

D'une part la programmation de température provoque une dérivée de la ligne de base que nous corrigeons en travaillant en différentiel avec une autre colonne identique placée sur la voie B de l'appareil.

D'autre part, l'hexadécane possédant un haut point d'ébullition, il reste peu à peu adsorbé sur la colonne. Cet "encrassement" se traduit sur les chromatogrammes par une grande dérivée de la ligne de base et un chevauchement de certains pics normalement bien séparés. Il est donc nécessaire de reconditionner souvent la colonne ce qui accélère son vieillissement.

C - APPAREIL POUR L'OXYDATION EN PHASE GAZEUSE DES HYDROCARBURES LOURDS .

a) Considérations sur la morphologie de l'oxydation d'hydrocarbures lourds en présence de liquide.

En général, pour un mélange donné d'hydrocarbure et d'oxygène, l'isochore pression-température comporte plusieurs régions délimitées par des courbes caractéristiques. Ces domaines sont bien connus, il s'agit en particulier des domaines de réaction lente, et flammes froides et de flammes normales, l'ensemble constituant la morphologie.

Dans le cas des hydrocarbures légers, ces diagrammes d'explosion sont relativement faciles à obtenir. Nous avons dans cette optique tenté l'étude de la morphologie de la réaction hexadécane + O₂ en présence de liquide. De quelque façon que nous soyons placés pour étudier le phénomène, nous n'avons rencontré que deux cas :

- Soit une réaction lente (en chaîne ramifiée ou non)
- Soit une inflammation normale, qui semble être de deuxième stade.

Ceci s'explique, si l'on considère que les diagrammes d'explosion "s'écrasent" de plus en plus au fur et à mesure que la longueur de la chaîne carbonnée augmente. Avec une chaîne de 16 carbones il est vraisemblable que les limites d'explosion sont considérablement abaissées tant en pression qu'en température. Il conviendrait donc de travailler à des pressions très faibles pour obtenir des flammes froides, ce qui n'est pas réalisable en présence de liquide (tension de vapeur de l'hydrocarbure trop importante).

En absence de liquide la chose devrait être possible mais la réalisation des expériences, tant au point de vue de la reproductibilité que de la précision des mesures est extrêmement délicate

On pourrait cependant, quand on travaille en présence de liquide envisager de tracer la partie isotherme de la limite d'explosions de deuxième stade. Cela est rendu impossible par la présence d'une phase liquide dans le système qui diminue la variance d'une unité. En effet, calculons la variance du système :

$$V = C + 2 - \varphi$$

C : constituante indépendante (RH + O₂)

φ : nombre de phases (liquide et gaz)

donc :

$$V = 2$$

Si nous voulons tracer une isotherme, une isobare ou une isochore, il nous faut fixer un paramètre supplémentaire et la variance devient égale à 1.

On ne peut se déplacer librement dans le plan (P-T) et donc tracer une quelconque limite.

Il nous a semblé souhaitable de mettre au point une nouvelle méthode qui permette de déterminer la morphologie des hydrocarbures lourds. Pour que cette réalisation soit possible, il faut d'une part réaliser de très basses pressions, et d'autre part trouver un moyen d'introduire une quantité limitée et calculée d'hydrocarbure sous forme gazeuse dans le réacteur, et de façon reproductible. Nous allons décrire l'appareil qui nous semble répondre presque totalement à ces critères.

b) Description de l'appareil Fig. (9a)

En ce qui concerne le système de vide et la rampe à gaz, nous avons utilisé l'appareil qui était déjà en place. Il a simplement fallu ajouter un nouveau manomètre, à huile de silicone, qui permette de lire avec précision les très basses pressions d'oxygène. L'huile utilisée est la Si 702, qui donne une dénivellation de 12,7 cm par torr.

Le four est un cylindre de laiton très épais, dans lequel on a ménagé un alésage qui permet juste le passage d'un réacteur cylindrique de 51 cm³ (volume mesuré par pesée). Un cordon chauffant entoure l'ensemble qui est calorifugé par plusieurs couches de laine de pyrex et de cordons d'amiante juxtaposés.

La conductibilité thermique du laiton étant très bonne, on réalise à l'intérieur du four un profil de température presque idéal. A l'autre bout de ce four est ménagée une fenêtre en mica devant laquelle on place un photomultiplicateur, qui est ici le seul moyen que nous ayons utilisé pour suivre la réaction. (Notons que le phénomène doit être amplifié considérablement car il est très peu lumineux).

Le réacteur est soudé par l'intermédiaire d'un très court ajutage de faible volume à un robinet à voies parallèles qui sert à la fois à introduire l'oxygène et à vider le réacteur.

Le problème réside dans l'introduction de l'hydrocarbure.

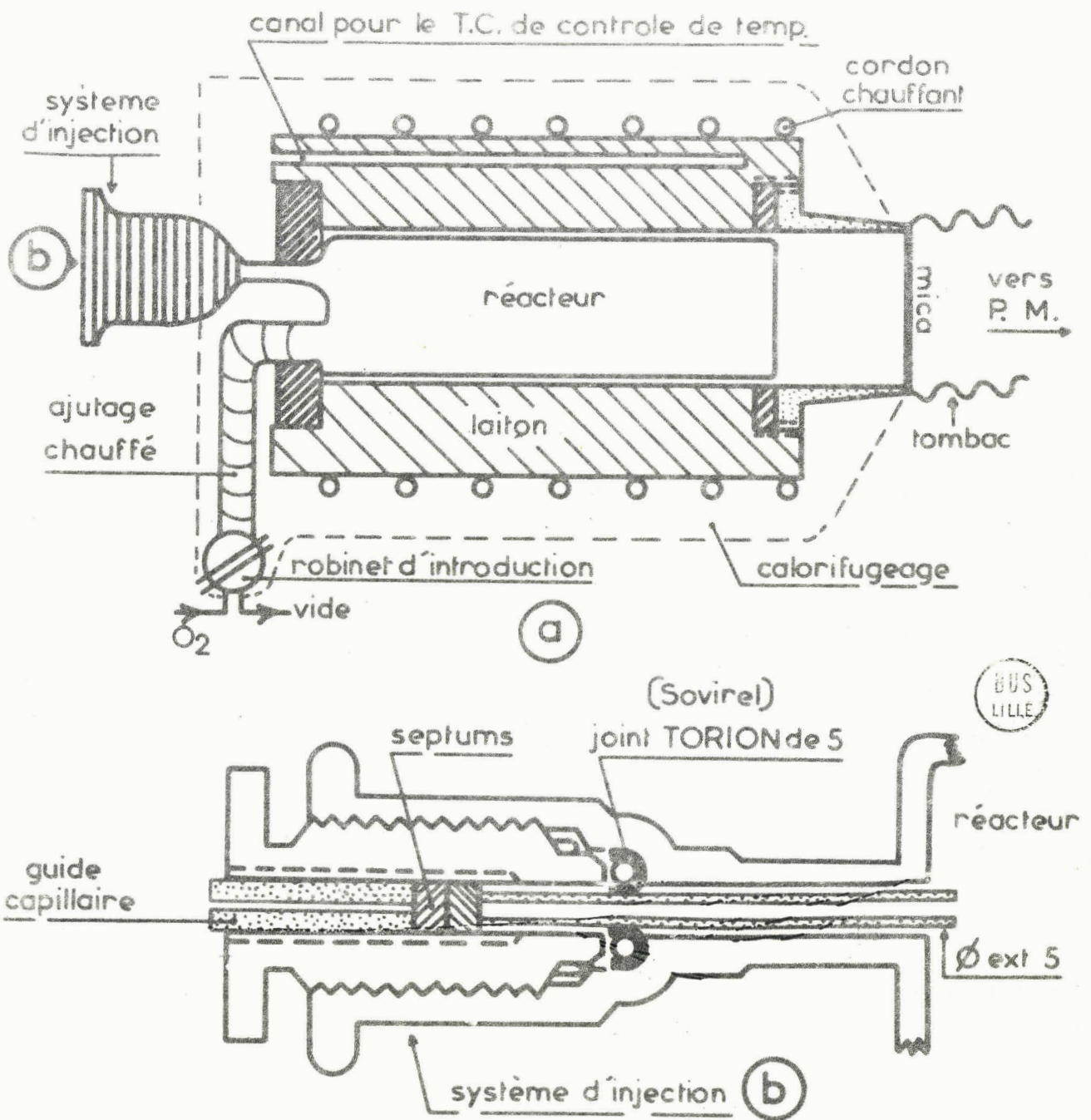


Figure 9

Nous avons choisi de l'introduire d'abord dans le réacteur, sous forme liquide au moyen d'une seringue Hamilton. Il se gazéifie sous vide et on envoie ensuite l'oxygène à la pression désirée.

L'introduction se fait au moyen du système suivant, déjà utilisé à d'autres fins au laboratoire (fig. 9b) (13). Un joint torique du type torion (SOVIREL) est soudé au réacteur. La vis de serrage en téflon est percée suivant son axe, et dans le canal ainsi ménagé on insère à force, deux septums pour injecteur de chromatographe. L'étanchéité est assurée sur le pourtour du joint, par l'écrasement du joint torique, et suivant l'axe par les septums eux-mêmes. Un guide, constitué par un tube capillaire (\varnothing int = 2 mm) permet lors de l'injection de toujours amener l'aiguille au centre du réacteur. Le rythme de remplacement des septums est raisonnable, tous les cinquante injections en moyenne.

On ne peut évidemment pas mesurer la pression d'hydrocarbure ainsi réalisée. Il faut donc la calculer. En l'absence d'une équation d'état dans la bibliographie, nous avons dû considérer la vapeur d'hydrocarbure lourd comme un gaz parfait, ce qui n'est pas tellement inexact aux basses pressions où nous travaillons. Par application de la formule $PV = nRT$, nous déterminons le nombre de moles à injecter, puis le nombre de μ l par l'intermédiaire de la densité.

Cette méthode nous a donné d'excellents résultats, et les tests de reproductibilité des expériences ont été très satisfaisants. L'hydrocarbure étudié a été le décane, c'était lui qui posait le moins de problèmes puisque son point d'ébullition est de 198°C sous 1 atm. , il suffit de chauffer l'ajutage à cette température. L'étude des hydrocarbures plus lourds est possible avec une telle installation, mais il faut chauffer plus fortement l'ajutage et le robinet d'introduction.

Le système d'introduction par septum, permettra par la suite, des prises directes d'échantillons par seringue à gaz, et aussi des adjonctions au cours de la réaction de produits tels que inhibiteurs ou promoteurs. Nous examinerons plus en détail les résultats que nous avons obtenus pour le décane dans la suite de ce travail.

R E S U L T A T S

A - MORPHOLOGIE D'UN HYDROCARBURE LOURD : Le décane :

a) Isochore 50% :

Le diagramme pression-température d'un mélange initial à 50% (fraction molaire) en décane a été représenté sur la Fig. (10a). Il comporte deux zones principales séparées par une limite d'explosion. Nous distinguerons le domaine de réaction lente (RL) à la gauche de la limite d'explosion, et la zone de flamme froide (FF) à droite.

La fig. (10b) représente l'évolution des enregistrements d'effet lumineux quand on passe sur une **isobare** de la zone de flammes froides à la zone de réaction lente.

Contrairement aux hydrocarbures plus légers, le décane ne donne qu'une seule flamme froide. Fait déjà connu par ailleurs, la périodicité disparaît quand la chaîne carbonée s'allonge.

A haute pression, cette flamme froide doit logiquement se transformer en une flamme normale de second stade. Cependant, à cette concentration de 50% les enregistrements d'effet lumineux, ne permettent pas de faire la différence. Il ne nous a donc pas été possible de tracer la limite d'inflammation normale de second stade.

On sait par ailleurs que les limites d'explosion des hydrocarbures présentent un coefficient négatif de température. Il semble que pour le décane ce phénomène ne commence à se manifester que pour des températures supérieures à 290°C. En effet, il ne nous est pas possible de dépasser cette température, à cause du joint en téflon utilisé pour assurer l'étanchéité du système d'introduction. Le téflon commence à se décomposer vers 250°C mais il est situé en retrait par rapport au réacteur qu'il est donc possible de chauffer jusque 290°C.

Dans la zone de réaction lente, nous avons pu mettre en évidence un phénomène déjà très étudié au laboratoire, mais que l'on avait cru jusqu'ici n'exister que pour les hydrocarbures allant jusqu'à l'octane.

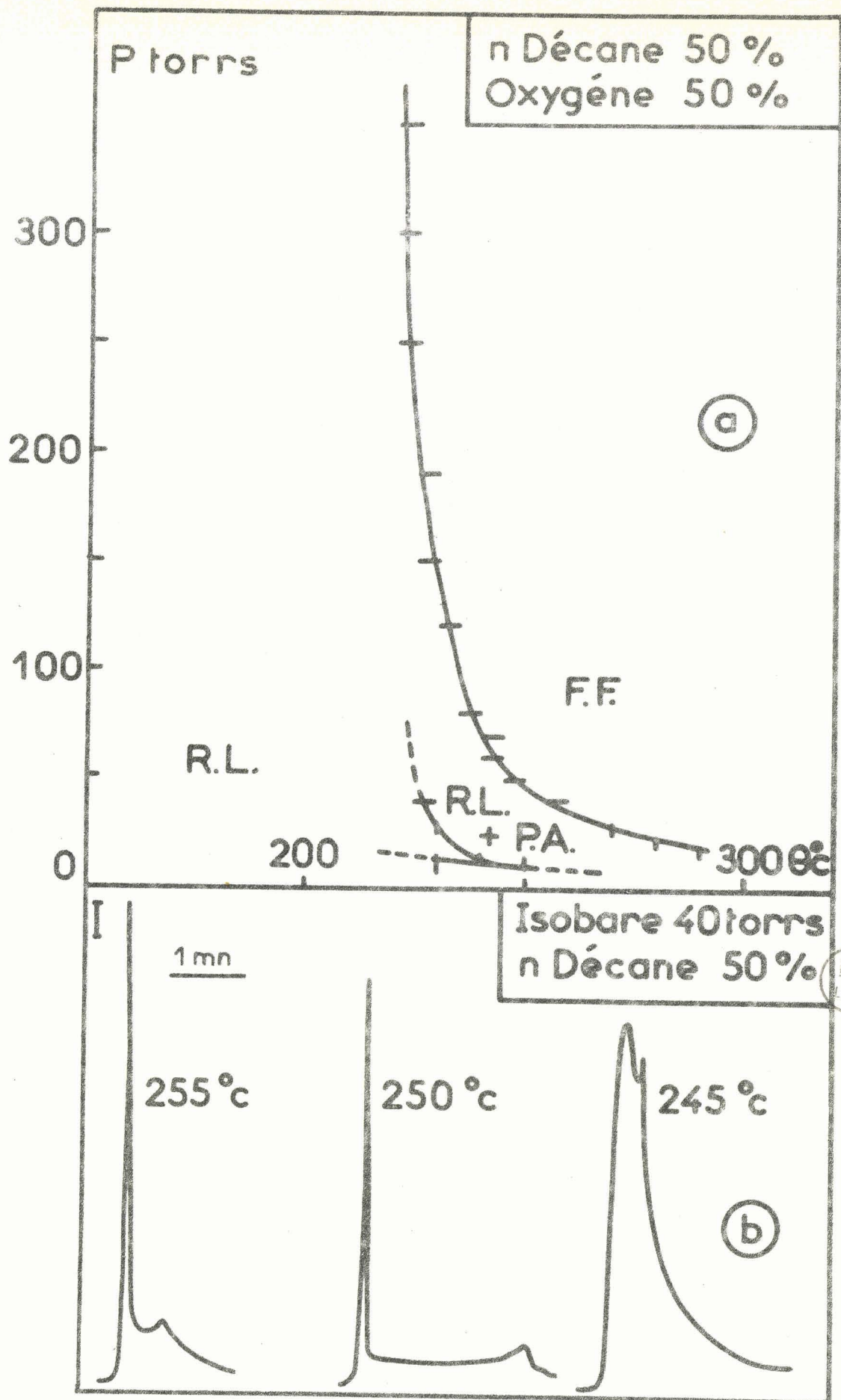


Figure 10

C'est le pic d'arrêt de la réaction lente qui sur le plan de l'effet lumineux, se manifeste par une brusque augmentation de l'émission lumineuse suivie d'un arrêt presque total de la réaction.

Il a été montré au laboratoire (13)(14), que ce phénomène correspondait à la consommation presque complète de l'oxygène libre. Nous avons déterminé les limites d'existence sur l'isochore 50%. C'est un domaine très restreint, à basse pression, situé contre la limite d'explosion froide. Vers les hautes pressions, le phénomène n'est plus très visible car la réaction lente prend trop d'importance par rapport à lui. On ne peut donc tracer la limite d'existence du pic d'arrêt du décane qu'aux pressions relativement basses. Remarquons combien ces phénomènes se produisent à des températures et des pressions basses, alors que par exemple, si l'on prend le cas du butane, dans un réacteur de volume voisin, on ne trouve pour un mélange à 50% la limite d'explosion que vers 270°C, pour la température la plus basse, et 60 mm Hg pour la pression, contre respectivement 220°C et 15 mm Hg pour le décane. Ce qui est naturellement à mettre en relation avec la grande réactivité des hydrocarbures lourds.

b) Isotherme 250°C : Fig (11a)

Le but du tracé de cette isotherme était essentiellement l'étude de la réaction lente. Outre un domaine de flammes froides très large, nous avons comme pour les hydrocarbures légers reconnu trois régions dans le domaine de réaction lente. La zone 1 qui est le domaine d'existence de la réaction lente seule, la zone 2 dans laquelle le maximum de la réaction lente est séparé du pic d'arrêt, et enfin la zone 3 ou zone de superposition. Dans cette région, le pic d'arrêt est confondu avec le maximum d'émission lumineuse de la réaction lente, c'est pourquoi on l'a parfois aussi appelée zone de fusion.

La fig.(11b) représente trois enregistrements d'effets lumineux, effectués dans chacune des trois zones sur l'isobare 40 torrs.

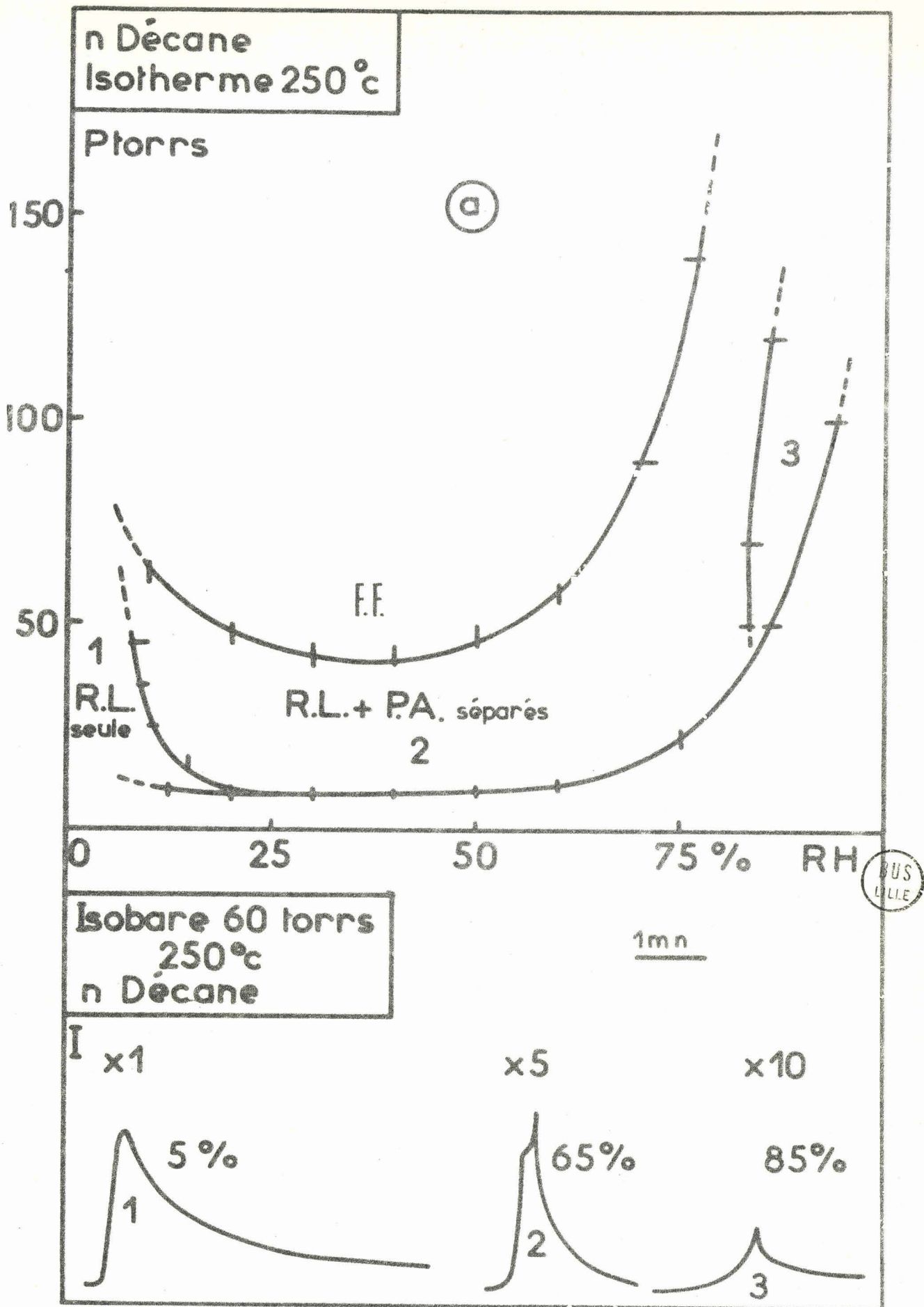


Figure 11

Nous remarquons la largeur importante du domaine du pic d'arrêt. En effet, celui-ci apparaît pour des concentrations avoisinant le stoechiométrique, et la zone 1 est considérablement restreinte. A titre d'exemple, la limite d'apparition du pic d'arrêt pour le butane à 290°C se situe vers une concentration de 28% (stoechiométrique à 18%), alors que pour le décane on la trouve vers 8% avec un stoechiométrique à 6,4%.

Nous attribuons ceci au fait que la molécule de décane consomme énormément d'oxygène. Or, nous avons dit que le pic d'arrêt ne pouvait se produire que dans un milieu qui a évolué de telle manière qu'il en contienne très peu. Cet état est atteint avec les hydrocarbures lourds même pour des mélanges riches au départ en oxygène. C'est pourquoi nous trouvons une limite d'apparition du pic d'arrêt si proche du stoechiométrique.

c) Conclusion :

Ce début d'étude de la morphologie du décane nous a donné des résultats intéressants, et a permis de mettre en évidence une continuité certaine entre les comportements des réactions d'oxydation des hydrocarbures légers et les paraffines lourdes. La mise en évidence du pic d'arrêt, qui n'était connu que jusqu'à l'octane est un argument en faveur de cette continuité.

Cette étude sera poursuivie, sur le plan morphologique par une étude comparative de différents hydrocarbures, afin de bien cerner l'évolution des phénomènes morphologiques, vis à vis de l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée. Sur le plan analytique, les mesures de consommation des réactifs, et tout particulièrement de l'oxygène permettront la vérification des hypothèses que nous avons faites. D'autre part, l'addition à l'aide de la seringue de composés promoteurs ou inhibiteurs pourra se faire à différents instants de la réaction et particulièrement au moment du pic d'arrêt.

B - ETUDE THERMOMETRIQUE DE LA REACTION EN PHASE GAZEUSE EN PRESENCE DE LIQUIDE

Nous avons déjà signalé dans notre première partie l'importance qu'avaient les phénomènes de diffusion dans les réactions d'oxydation, tant en phase liquide, qu'en phase gazeuse. Dans toutes les méthodes utilisées, les auteurs s'en affranchissent soit par barbotage, soit par agitation.

Au contraire, dans les expériences dont il est ici question, nous avons fait jouer à la diffusion un rôle prépondérant. Le réacteur est un volume qui peut, imparfaitement bien sûr, être assimilé à l'une des bulles qui se forment au cours d'un barbotage. La solution parfaite pour étudier ces phénomènes serait de réaliser un réacteur dont la paroi serait recouverte d'un film liquide; mais cela nécessite la résolution de problèmes techniques assez ardues.

La méthode des enregistrements thermiques ouvre la voie à de nouvelles investigations et permet de préciser l'aspect de la réaction gazeuse hydrocarbure lourd-oxygène en présence de liquide.

Nous avons déjà décrit la méthode expérimentale. Toutes choses demeurant égales par ailleurs, nous avons fait varier la distance x séparant la jonction de mesure du thermocouple de la surface du liquide (Fig. 7c) et nous avons observé les divers enregistrements obtenus.

Allure des courbes :

Les enregistrements diffèrent notablement suivant la position du thermocouple. Ce qui confirme l'intervention importante de la diffusion dans cette réaction. L'allure générale d'un enregistrement est celle qui est représentée sur les figures (12 a, b, c, d.). Au moment de l'introduction, il se produit un pic, dont l'origine est contestée. Il semble que l'on puisse relier ce phénomène à la compression adiabatique des gaz frais(15-16). Puis, après un temps relativement court la température s'élève jusqu'à un maximum M , et elle redécroit ensuite plus lentement.

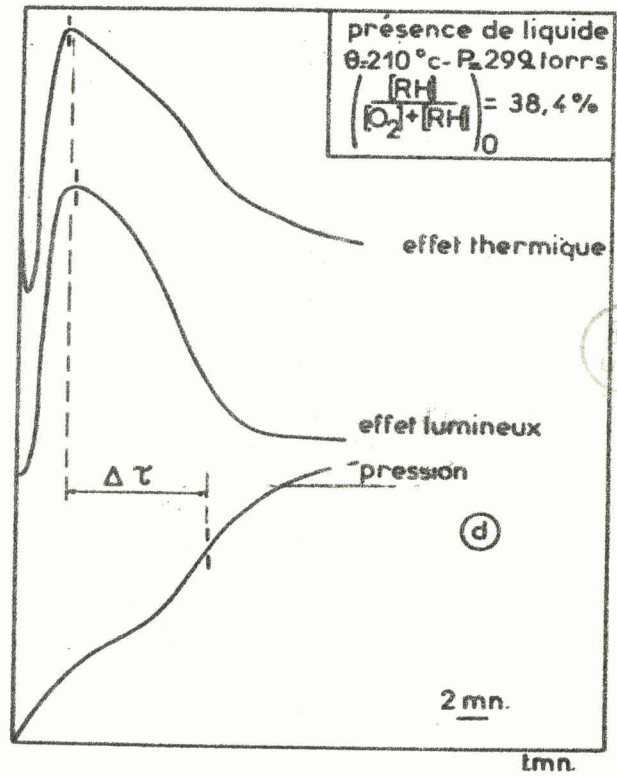
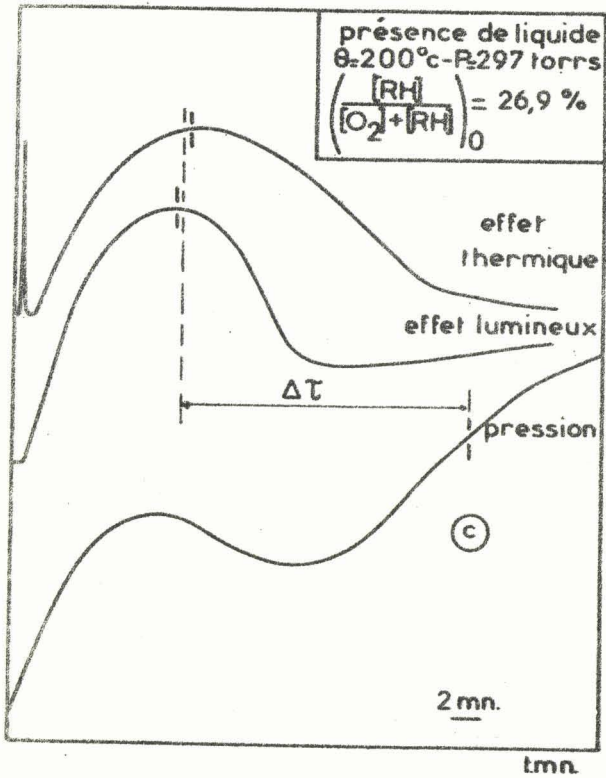
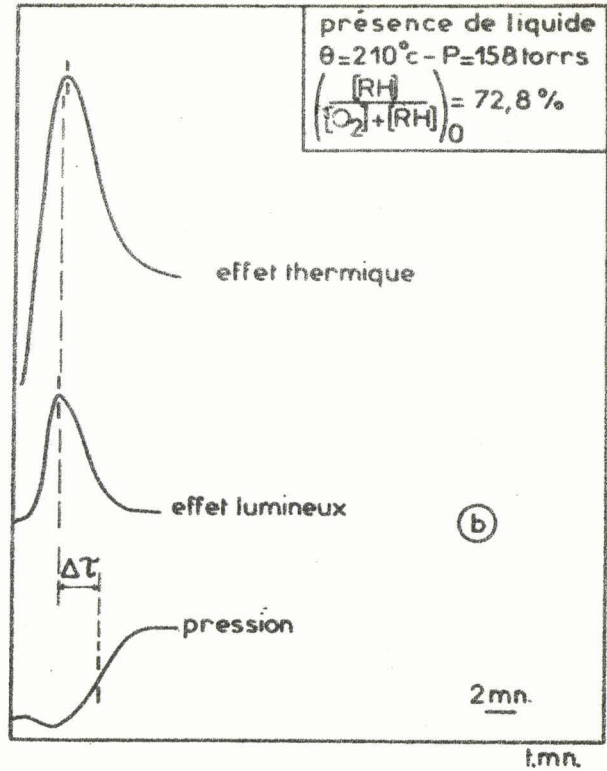
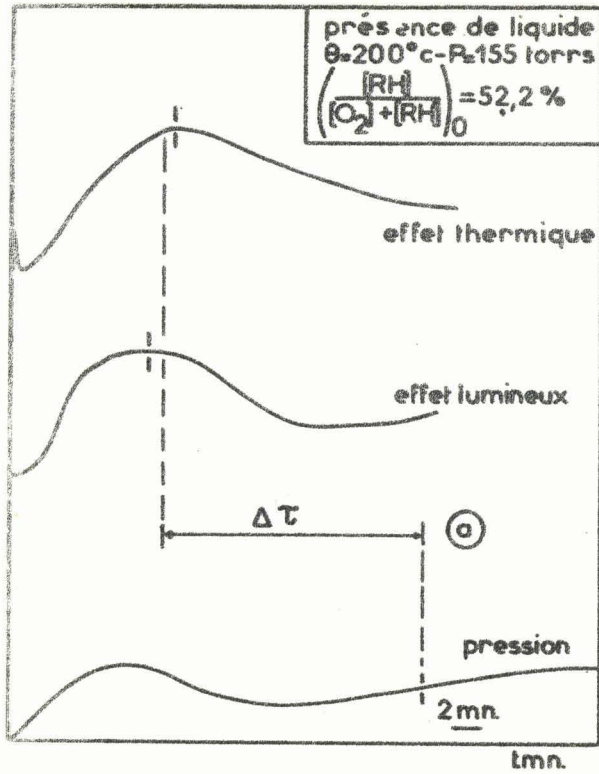


Figure 12

Le phénomène est partiellement adiabatique, la chaleur mettant un certain temps à quitter le réacteur. On peut dire que l'effet thermique suit la vitesse de la réaction (15).

Nous avons mesuré la période d'induction τ définie par le temps qui sépare le pic d'introduction et le maximum, ainsi que $\Delta\theta_M$ qui est l'élévation maximale de température observée.

Si l'on porte τ en fonction de la distance à la surface du liquide on obtient une courbe qui passe par un minimum. Ce minimum de période d'induction correspond à un maximum sur la courbe $\Delta\theta_M = f(x)$ (Fig. 13 a,b).

Au voisinage de la surface du liquide ($x=0$), la réaction présente une période d'induction très longue correspondant à un $\Delta\theta$ faible. Au sein du liquide, aucune variation n'est observée, mais il faut alors tenir compte de l'inertie thermique du liquide qui est grande. Par contre au point x_1 la période d'induction est courte et la quantité de chaleur dégagée est maximale.

On peut ainsi tracer un réseau de courbes à différentes températures mais pour une concentration initiale d'hydrocarbure dans la phase gazeuse constante. Le choix est limité vers les températures élevées à cause de la possibilité d'explosion et vers les basses températures par le manque de sensibilité du thermocouple. Nous avons réalisé ces expériences à 200 et 210°C. Chaque point sur ces courbes représente la moyenne de deux ou trois expériences.

Quand la température s'élève, le maximum de $\Delta\theta$ croit très vite, tandis que, la période d'induction bien que passant toujours par un minimum, semble s'uniformiser dans le réacteur.

Toutes ces considérations suggèrent les hypothèses suivantes :

a) Il existe dans le réacteur un gradient de concentration qui semble être stable, alors que le mélange homogène devrait avoir le temps de se réaliser.

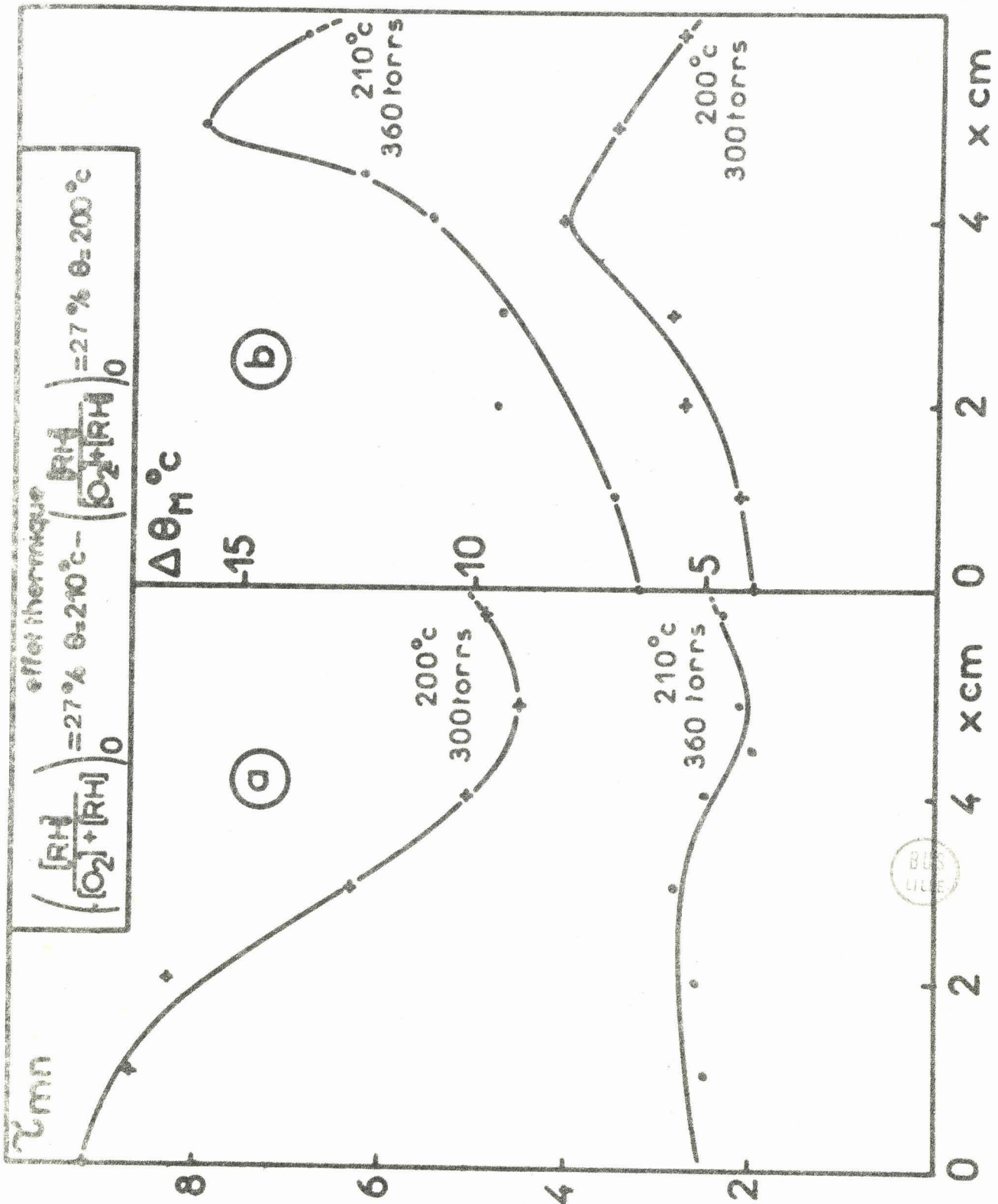


Figure 13

La réaction est donc plus rapide au point x_1 (Fig.14 a) et le maximum de la réaction lente se déplace vers le liquide au fur et à mesure que l'oxygène se consomme. Simultanément l'intensité de la réaction décroît à cause de la raréfaction de l'oxygène.

On peut ainsi faire un parallèle entre cette propagation de réaction lente et celle d'une déflagration dans un mélange combustible, à cette différence qu'ici, la vitesse est très lente. Si τ_1 est la période d'induction au maximum, et τ_s à la surface du liquide la vitesse s'écrit :

$$V = \frac{x_1}{\tau_s - \tau_1}$$

On trouve à 200°C : $V = 1,1$ cm/mn

à 210°C : $V = 6,6$ cm/mn

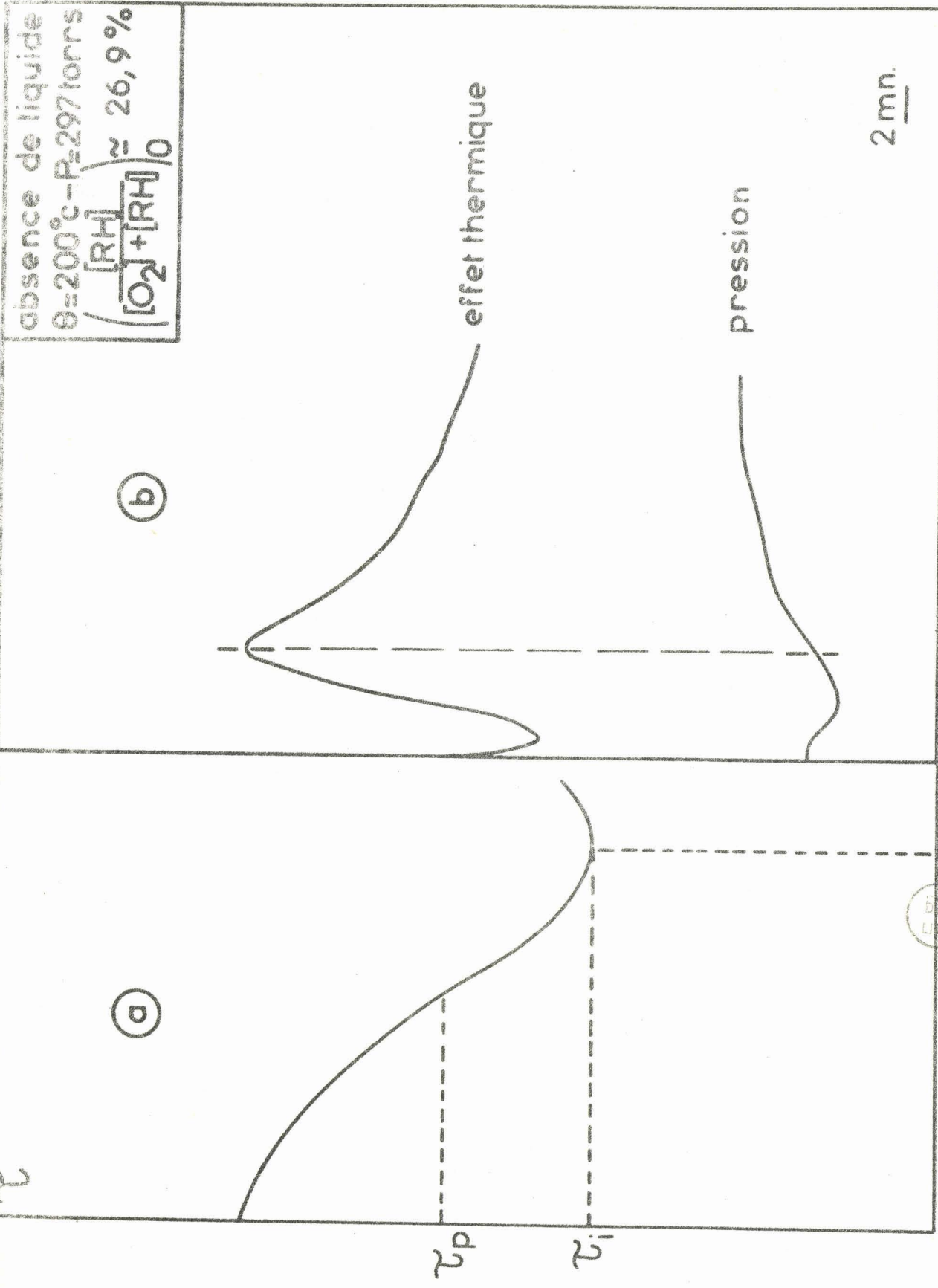
b) Ainsi peuvent être expliquées les inflammations à très courtes périodes d'induction (comparativement à la réaction lente qui existe quelques degrés plus bas) qui surviennent quand on dépasse la température de 215°C.

En effet, la réaction étant très vive en x_1 , elle peut très bien, en ce point du réacteur, se transformer en explosion thermique, alors que globalement, les conditions d'inflammation ne sont pas remplies par le mélange réactionnel, la flamme créée en ce point x_1 se propage ensuite naturellement.

Déphasages dans le temps entre les différents effets physiques caractérisant la réaction :

Une différence évidente entre l'effet de température et celui de pression est, nous l'avons dit, que le premier présente un caractère nettement ponctuel, tandis que le second est un effet intégré à tout le réacteur. Il nous a semblé intéressant d'enregistrer simultanément pour une même réaction les trois effets que nous avons signalés plus haut.

absence de liquide
 $\theta = 200^\circ\text{C} - P = 297 \text{ torrs}$
 $\left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2] + [\text{RH}]} \right)_0 \approx 26,9\%$



t.mn.

2 mn.

BUS
LILLE

Figure 14

Il nous est apparu dès les premières expériences que d'importants déphasages existaient entre ces différents phénomènes. Les courbes température et émission lumineuse en fonction du temps évoluent en phase alors que la courbe en S de l'effet de pression est très retardée par rapport aux deux autres phénomènes (différence entre les périodes d'induction : ($\Delta\tau \simeq 1/4$ h).

Les courbes qui en rendent compte ont été présentées sur la figure (12). On remarquera que l'augmentation de la pression totale joue peu sur le déphasage et que l'influence de la température est très importante, à savoir qu'une augmentation de 10°C à 155 torrs fait passer $\Delta\tau$ de 17 mn à 3 mn (Fig.12a - 12b). Vers 298 torrs, le $\Delta\tau$ semble varier légèrement moins vite avec la température (Fig.12c - 12d).

Enfin, une expérience témoin a été réalisée en l'absence de liquide à la température de 200°C et sous une pression de 297 torrs. L'effet lumineux n'a pas été enregistré. Il apparaît nettement sur ce diagramme que le déphasage a disparu (Fig.14b).

Considérons la courbe donnant $\tau = f(x)$ (Fig.14a). Dans les expériences précédentes, nous avons placé définitivement le thermocouple en x_1 afin d'obtenir l'élévation de température maximale, puisque le minimum de τ correspond au maximum de θ . Si τ_p correspond à la période d'induction mesurée par l'effet de pression, la seule vue du diagramme permet de prévoir l'avance que prendra l'effet de température.

D'autre part, le fait que le $\Delta\tau$ disparaisse en absence de liquide montre clairement le rôle joué par l'interface liquide-gaz dans tous ces phénomènes.

Ceci constitue donc une explication partielle de ce que nous avons observé. Cependant, il ne semble pas normal que l'émission lumineuse recueillie sur une partie importante du réacteur ne soit pas en phase avec la pression. Ceci laisse entrevoir, qu'en plus des phénomènes physico-chimiques que nous venons de décrire, il est possible qu'il existe dans le mécanisme intime de la réaction, une différence entre ce qui cause les phénomènes lumineux et thermique, d'une part et l'effet de pression d'autre part.

Les dosages d'oxygène en cours permettront d'interpréter plus clairement les courbes donnant les variations de la pression en fonction du temps.

C - EVOLUTION DES PRODUITS ACCUMULES DANS LA PHASE GAZEUSE EN FONCTION DU TEMPS :

Afin de limiter le nombre des expériences nous avons travaillé à deux températures différentes sur deux isochores, 56,7% et 32% à 200°C et 210°C. Nous examinerons tout d'abord en détail, un enregistrement d'effet de pression et nous rappellerons brièvement les résultats qui avaient été obtenus par LEMAHIEU et LUCQUIN (12).

a) Examen d'une courbe de variation de pression :

Un enregistrement a été représenté sur la figure (15a). On observe d'abord une augmentation de pression a-b suivie d'une contraction bcd qui passe par un maximum en d au bout d'une vingtaine de minutes, et finalement une augmentation importante deg avec un point d'inflexion se situant en e à 33 mn.

Il est facile de constater l'allure autocatalytique de cette courbe dans sa branche deg ce qui montre le caractère en chaîne ramifiée de cette réaction, qui est caractérisée par sa période d'induction τ .

La contraction bcd, liée à l'accumulation de peroxydes n'est facilement observable qu'avec des hydrocarbures lourds. LEMAHIEU et LUCQUIN avec un petit réacteur de 33 cm³ avaient observé dans certains cas l'augmentation de pression a-b en début de réaction et avaient émis l'hypothèse que la pyrolyse induite de l'hydrocarbure pouvait en être responsable. Nous verrons que ceci a été vérifié par l'analyse. Avec notre réacteur de 100 cc, cette augmentation est plus forte. Elle croît avec la pression d'oxygène et avec la température au point de transformer la contraction bcd, en un simple ralentissement à 210°C (Fig.15b).

LEMAHIEU et LUCQUIN ont étudié l'influence des paramètres pression température sur les différentes parties de la courbe.

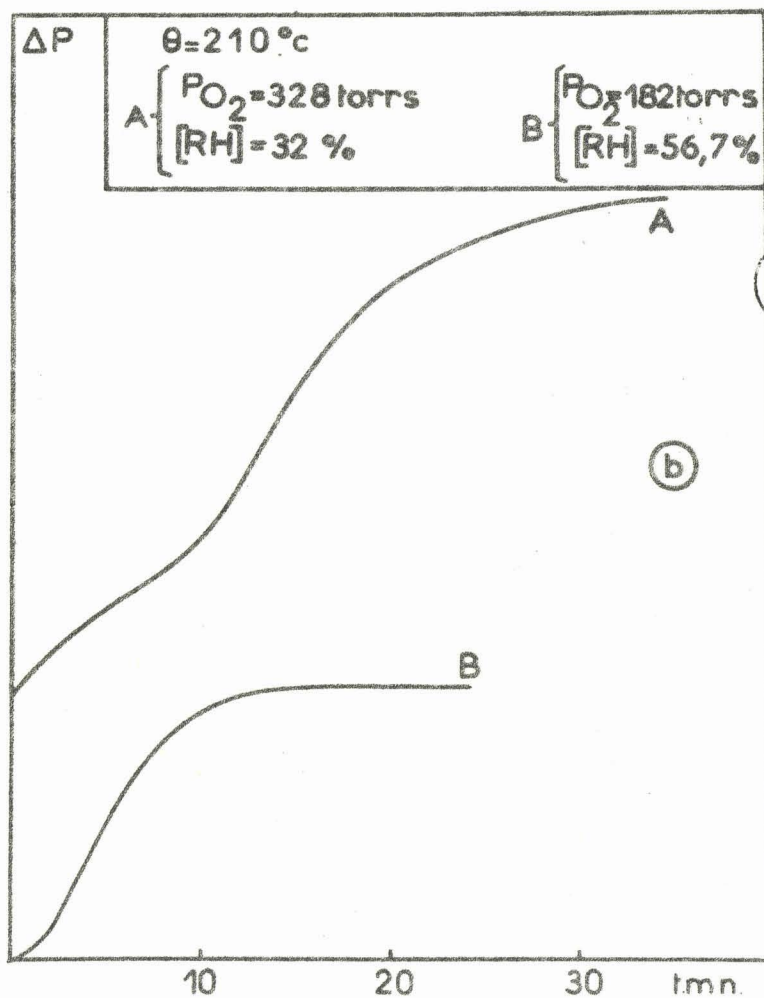
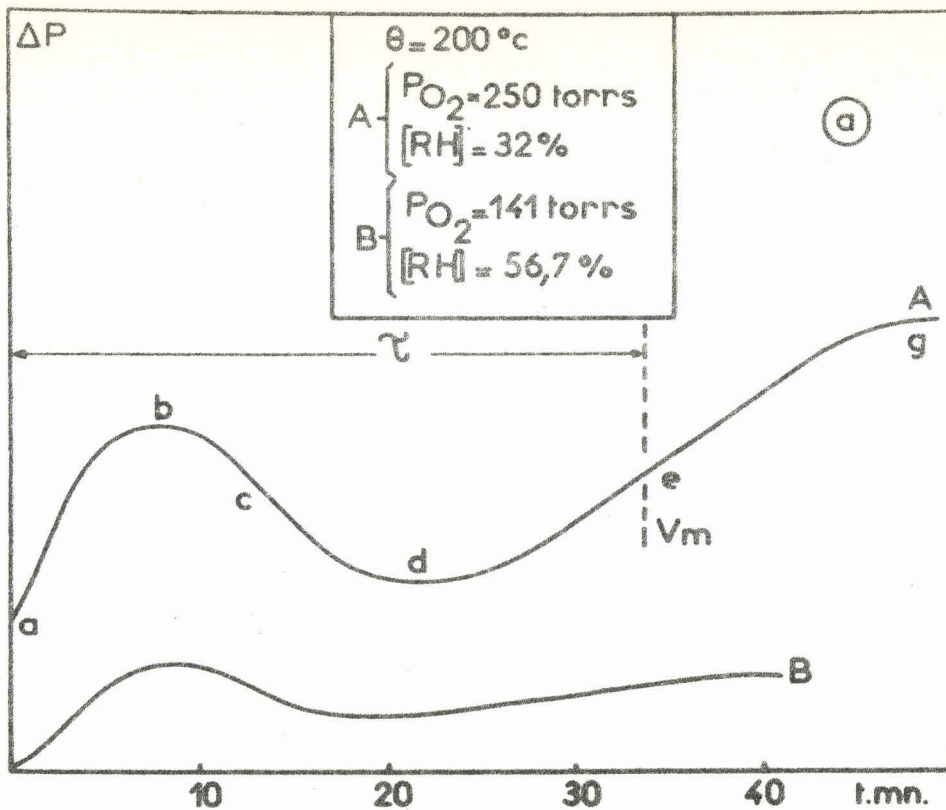


Figure 15

de variation de pression, et plus particulièrement sur le paramètre τ , période d'induction définie comme le temps qui sépare l'introduction de l'oxygène du point d'inflexion sur la courbe en S de variation de pression. La période d'induction s'allonge quand on abaisse la température, jusqu'à devenir infinie aux environs de 160°C. A cette température, la partie sigmoïde de la courbe disparaît et on n'observe plus que la contraction, c'est-à-dire qu'il ne subsiste plus que la réaction initiale qui aboutit à l'accumulation des peroxydes.

L'influence de la pression est moins marquée. Il semble que la période d'induction s'allonge légèrement quand celle-ci augmente, par contre, dans le même temps la contraction devient plus importante.

b) Analyse des produits de la réaction :

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons donné la liste des produits que nous avons identifiés. La majeure partie en est constituée par des dérivés carbonylés, des acides et des hydrocarbures linéaires saturés, d'un poids moléculaire inférieur à celui de l'hexadécane. Les courbes d'accumulation sont représentées sur les figures (16 et 17).

Remarquons que nous n'avons pas mis d'alcools lourds en évidence, nous relierons plus loin cette anomalie apparente à l'apparition des hydrocarbures saturés. Un grand nombre de composés voient leur concentration passer par un maximum au cours du temps (Fig.16a - 16b). Souvent il se situe avant le maximum de vitesse tel que nous l'avons défini. Ceci semble être en relation avec les déphasages que nous avons déjà signalés entre les divers effets physiques caractérisant la réaction. Ces produits évoluant comme des intermédiaires, il faut se garder de leur attribuer un rôle capital. Dans ces expériences où nous travaillons en présence de liquide, il n'est pas exclu que leur dissolution dans cette phase devienne à un moment donné prépondérante sur leur formation. Le dosage tel que nous l'effectuons peut donc faire apparaître une diminution de leur concentration.

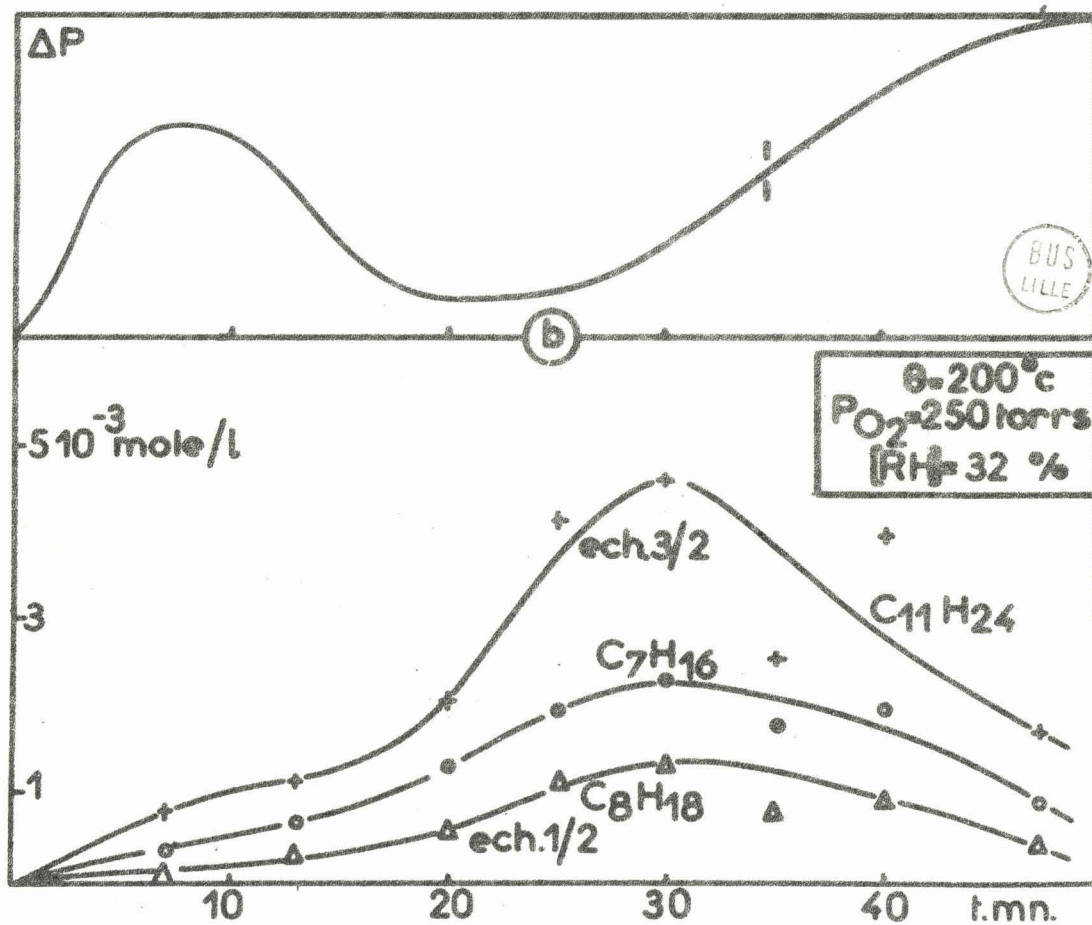
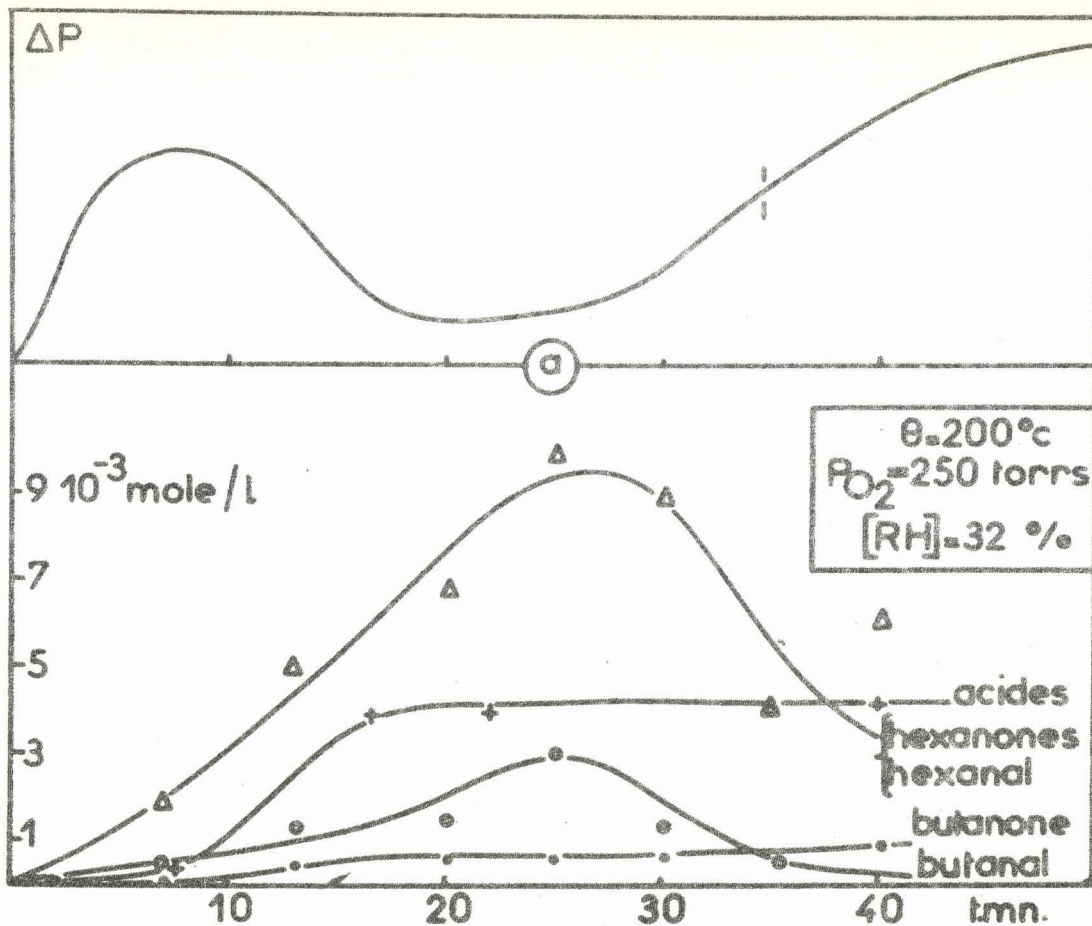
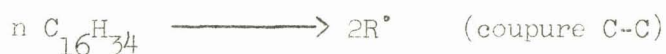


Figure 16

Nous nous sommes surtout attachés au dosage des hydrocarbures légers qui sont détectés dès le début de la réaction (Fig.16b et 17). Dans cette zone, leur courbe d'accumulation est très semblable à la courbe de pression, ce qui conduit à penser qu'ils sont responsables de l'effet positif rencontré au début de la réaction. Il ne peut s'agir de pyrolyse. DOUE et GUIOCHON (17) ont étudié la décomposition thermique de l'hexadécane. Ils signalent d'après SAGERT et LAIDLER (18) que la constante de vitesse de la réaction :



obéit à la relation :

$$k = 10^{18} \exp. \left(- \frac{80000}{RT} \right) \text{ mn}^{-1}$$

A 200°C, la température au voisinage de laquelle nous opérons, cette constante est de l'ordre de 10^{-19} mn^{-1} donc négligeable. L'hypothèse d'une pyrolyse induite est plus acceptable, mais il faudrait mettre en évidence des éthyléniques, or, il ne nous a été possible que de reconnaître l'éthylène, le propylène et le butène, ultérieurement, lors du dosage des composés légers. Ceci n'exclut pas l'absence d'éthyléniques lourds, il se pourrait en effet que dans les conditions chromatographiques où nous opérons, ils ne soient plus séparés des hydrocarbures linéaires conjugués, à partir d'un certain nombre d'atomes de carbone. Ce phénomène a été constaté pour les aldéhydes et les cétones lourdes.

Dans les premiers stades nous interprétons la courbe de variation de pression de la manière suivante. Au début de la réaction deux mécanismes sont constamment en compétition. D'une part, la formation des peroxydes qui tend à faire diminuer la pression, et d'autre part la pyrolyse induite qui tend à la faire augmenter. L'accumulation des hydrocarbures légers l'emporte au début, ce qui conduit à un maximum sur la courbe, ou à la rigueur à un point d'inflexion. Ce qui est souvent le cas avec un réacteur de 33 cm^3 (12).

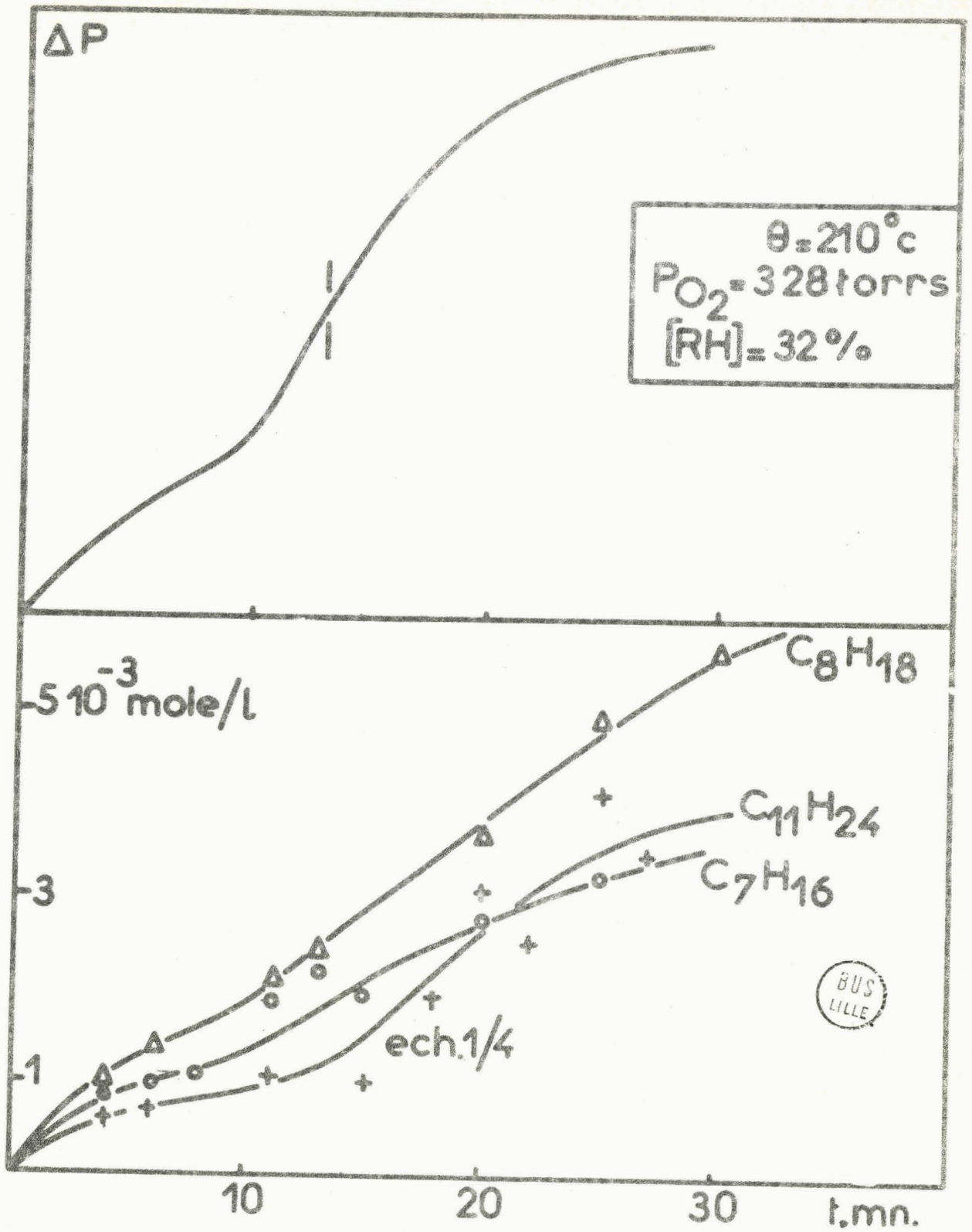


Figure 17

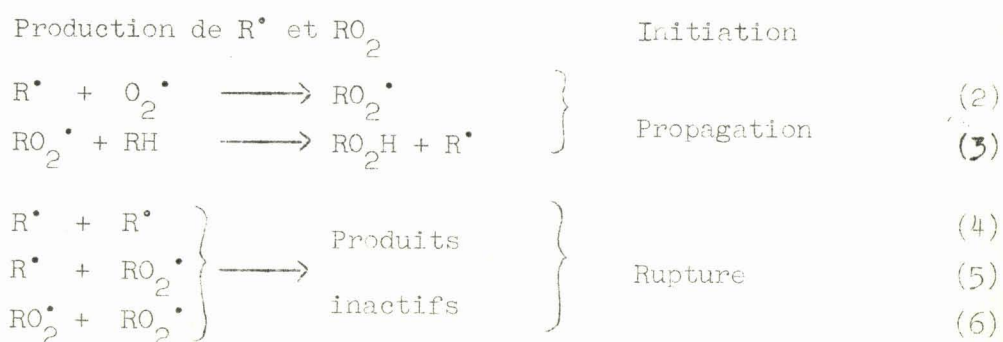
c) Essai d'interprétation :

1) Etude bibliographique sommaire :

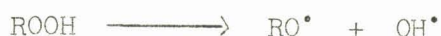
L'oxydation des hydrocarbures lourds a fait l'objet d'un grand nombre d'études en phase liquide, donc à température relativement basse, et à des concentrations en hydrocarbure relativement importante.

Aux températures auxquelles nous avons travaillé, les expériences nous ont conduit à penser que la réaction en phase gazeuse devenait de plus en plus prépondérante. Il faut donc chercher à définir le mécanisme d'oxydation d'un hydrocarbure lourd en phase gazeuse, et donc à température élevée. Dans ce domaine paramétrique, la question n'a pas encore été étudiée de façon intensive.

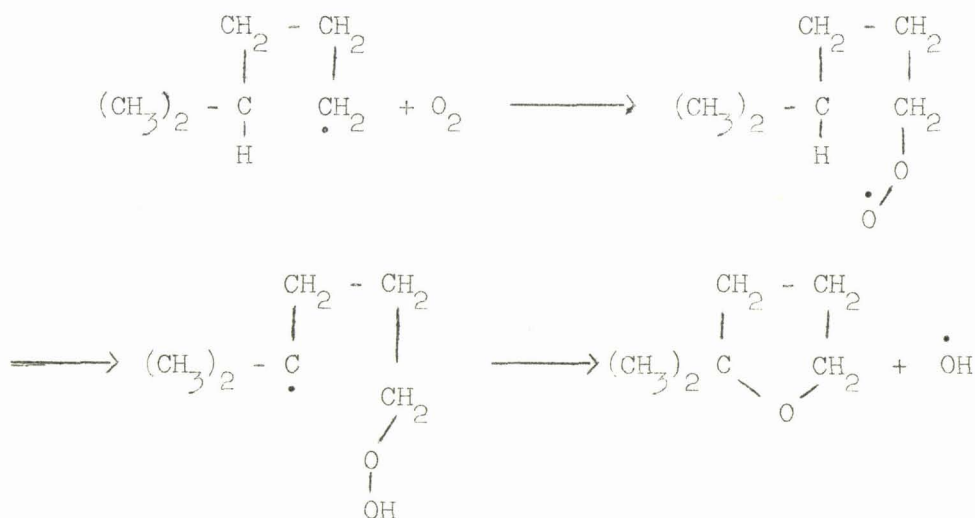
A température relativement basse ($T < 170^{\circ}\text{C}$) EMMANUEL en 1965 (19) propose le schéma réactionnel suivant, qui constitue le schéma de base de tout mécanisme d'oxydation en phase liquide.



Nous voyons que dans ce schéma de base, l'hydroperoxyde est considéré comme un produit final. C'est vraisemblablement ce qui se produit dans notre cas aux températures où l'on n'observe que la contraction. Dans un récent mémoire, (20) FISH et collaborateurs, transposent en le modifiant ce schéma à plus haute température. L'accroissement de ce paramètre modifie pour ces auteurs, les réactions de propagation, de plus, il intervient une réaction de ramification.



Le radical RO_2^\bullet qui propage la chaîne à basse température, serait remplacé progressivement par le radical OH^\bullet . Avec le méthyle-2-pentane on aurait par exemple la séquence (FISH -1964). (21). (CULLIS et coll. - 1967) (22).



Ce changement est connu pour les hydrocarbures légers à température plus élevée, mais les auteurs pensent que pour les termes plus lourds de la série il se pourrait que ce changement s'effectue même en-dessous du point d'ébullition.

Ceci suppose la formation d'hétérocycles, et nous n'en avons pas détecté. Il semble donc qu'aux températures où nous avons travaillé ce soit le radical RO_2^\bullet qui soit le propagateur de chaîne.

Ces auteurs ont aussi constaté que le rendement en hydrocarbures dégradés augmente avec la température, au dépend de celui des produits issus de la décomposition des hydroperoxydes. Ils attribuent ce phénomène à l'instabilité des radicaux lourds RO^\bullet vis à vis de la température.

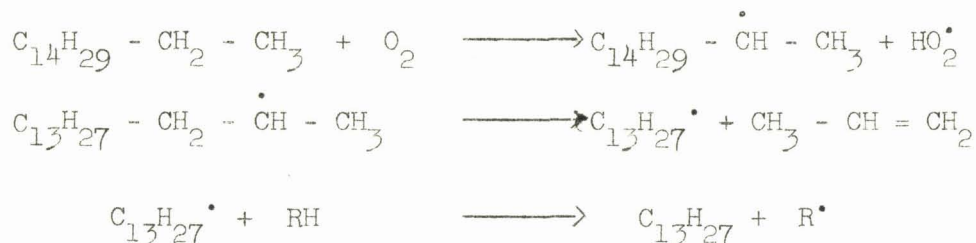
Cette constatation est à mettre en relation avec celle de TWIGG (23) qui dans un mémoire de 1954 sur l'oxydation du décane, dit ne pas avoir mis en évidence d'alcools. Il en attribue la cause au fait que la réaction :



n'intervient pas, ou que les alcools sont oxydés immédiatement en cétones. Il semble plutôt que là aussi l'absence d'alcools soit due à l'instabilité des radicaux RO[•].

b) Mécanisme d'oxydation en phase gazeuse de l'hexadécane :

Plusieurs faits sont à remarquer. L'oxydation à température élevée de l'hexadécane, s'accompagne d'une formation importante d'hydrocarbures dégradés dès les premiers instants de la réaction. Selon nous, cette dégradation immédiate serait due à la pyrolyse induite suivant le mécanisme.



On a par exemple ici formation de tridécane. Au bout d'un certain temps on constate un ralentissement de cette accumulation. Ce phénomène est bien connu. On sait que la pyrolyse induite est une réaction qui produit son propre inhibiteur. C'est le cas par exemple dans la pyrolyse des ~~l'acétaldéhyde~~ ^{hydrocarbures}, étudié par ENGEL, COMBE et LETORT (24) pour qui l'inhibiteur serait justement l'oléfine.

Au moment du maximum de vitesse l'apparition des hydrocarbures dégradés, saturés, serait due à un autre mécanisme, que nous appellerons un mécanisme de dégradation induite, pour le distinguer du précédent. A cette étape de la réaction, la ramification intervient :



Or, on sait que les radicaux alcoyles, peuvent évoluer de deux manières différentes, ou bien se transformer en alcool par la réaction :



ou bien se rompre en (β) de la liaison >C-O^\bullet pour donner un radical R_1^\bullet plus léger que le radical de départ et un aldéhyde. Cette éventualité semble être ici la seule qu'il faille retenir, puisque nous avons constaté l'absence d'alcools lourds dans les mélanges issus du réacteur. La rupture des radicaux RO^\bullet est un fait qui a été reconnu pour être de plus en plus prépondérant au fur et à mesure que la chaîne carbonée qui le constitue se ramifie et s'allonge (RUST - SEUBOLD - VAUGHAN)(25).

Le radical R_1^\bullet ainsi formé, donne un hydrocarbure R_1H plus léger que l'hexadécane, ainsi s'explique l'accumulation brutale des hydrocarbures saturés au maximum de vitesse. Notons que ce mécanisme rend en même temps compte de la formation des aldéhydes.

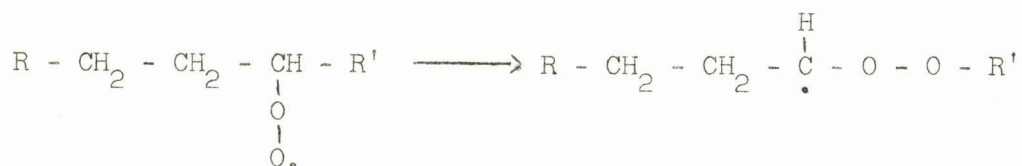
Les hydroperoxydes se formant dès le début de la réaction, ces mécanismes ont lieu dès l'instant initial, mais ils ne deviennent prépondérant qu'au moment où la concentration en peroxyde devient suffisamment grande.

Une autre source de radicaux R^\bullet , quoique plus improbable parce que nécessitant des énergies d'activation plus grandes, pourrait être constituée par les réactions d'isomérisation de RO_2^\bullet :

Trois évènements peuvent se produire en ce qui concerne ce radical :

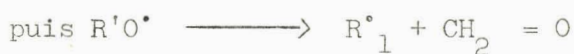
α) - L'hydroperoxydation dont nous avons examiné les conséquences

β) - L'isomérisation de SHTERN : schématisée comme suit :

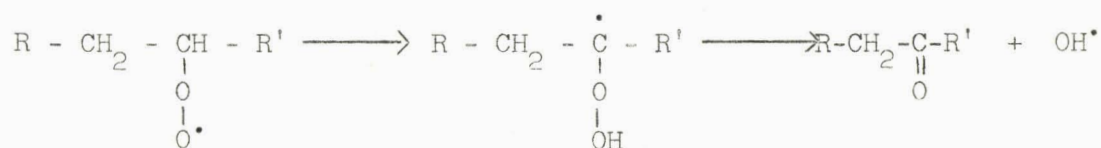


Ce dialkylperoxyde radicalaire intermédiaire se coupe et donne :

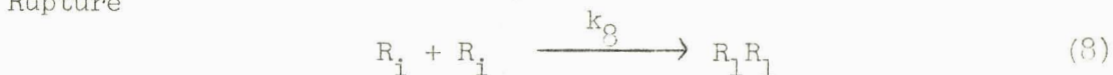
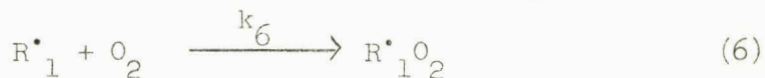
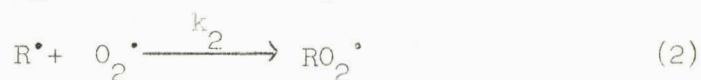
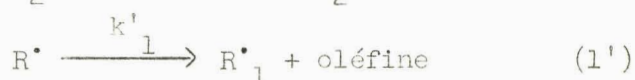




γ) L'isomérisation de SEMENOV - LUCQUIN qui rend compte seule de la formation des cétones ayant le même nombre d'atomes de carbones.



En résumé, nous avons le mécanisme suivant :



Nous négligeons ici les réactions de rupture R^\bullet, R^\bullet qui donneraient des hydrocarbures ramifiés à 32 atomes de carbone. Nous n'en avons pas trouvé.

Le radical R_1^\bullet peut bien entendu réagir à nouveau avec O_2 pour redonner R_1O_2 , qui reprendra le cycle jusqu'à ce que la dégradation atteigne un stade tel que les radicaux alcooxyles issus de la coupure des hydroperoxydes ne se décomposent plus et évoluent en alcools légers, tels que méthanol, éthanol et propanol. Ces derniers ont été identifiés dans un travail en cours au Laboratoire.

Le tableau (II) résume le mécanisme que nous avons proposé.

C O N C L U S I O N

L'étude des méthodes utilisées généralement dans l'oxydation des hydrocarbures lourds , nous a conduit à mettre au point deux appareils destinés à deux types d'études différentes.

A l'aide de l'un d'entre eux, il nous a été possible de déterminer la morphologie d'un hydrocarbure lourd , le décane, et de mettre ainsi en évidence une continuité certaine entre les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures légers et lourds. La mise en évidence de l'existence du pic d'arrêt de la réaction lente du décane avec l'oxygène, constitue un argument supplémentaire en faveur de cette continuité. Des études systématiques seront entreprises au moyen de cet appareil tant au point de vue morphologique qu'analytique.

L'autre appareil nous a permis d'étudier la réaction de l'hexadécane en phase gazeuse en présence de liquide , et les expériences qui ont été faites montrent qu'il faut dans ces conditions considérer cette réaction sous le double aspect chimique et physico-chimique. Sur le plan physicochimique, l'emploi d'un microthermocouple chromel-alumel a permis de mettre en évidence la propagation de la réaction lente au sein du réacteur, propagation causée par la présence du liquide. Dans le temps, d'importants décalages sont apparus entre les effets thermiques et lumineux d'une part et l'effet de pression d'autre part. Ces phénomènes s'expliquent en partie par des considérations d'ordre physicochimique, mais le décalage observé entre l'effet lumineux et l'effet de pression laisse entrevoir dans le mécanisme intime de la réaction une différence entre ce qui cause respectivement ces deux phénomènes.

L'analyse des produits formés dans la phase gazeuse en a révélé la variété. Cinétiquement parlant, l'absence d'alcools lourds et la formation d'hydrocarbures saturés en début de réaction conduit à proposer un mécanisme de dégradation et de pyrolyse induite qui rend compte de ces deux faits.

Des déphasages ont aussi été constatés entre les courbes d'accumulation des produits de la réaction. Ce fait est supposé être en relation avec les phénomènes de diffusion cités plus haut. L'absence d'alcools lourds est liée à la fragilité à cette température des radicaux RO^\bullet correspondants, et ceci est à mettre en relation avec la grosseur de la molécule d'hexadécane.

Le dosage de l'oxygène en cours permettra d'interpréter plus clairement les courbes de variation de pression, et donc de préciser le mécanisme de la réaction en chaînes ramifiées.

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

- 1) - ALAGY - CLEMENT - BALACEANU Bull.Soc.Chim. 1325-1959
- 2) - PARLANT - I.S. DE ROCH - BALACEANU
Bull.Soc.Chim. n°394-2452- 1963
- 3) - ROUCHAUD - NIETERA Ind.Eng.Chem.vol 7,n°2-1968-295-
301
(Process design)
- 4) - LEMAIRE - NICLAUSE - DZIERZINSKI
J.Chim.Phys.Nov-Déc.1966, tome 62
1249-1259
- 5) - J.P. FORTUIN - H.J. WATERMAN
Chem.Eng.Sci.Mai 1954.60-66
- 6) - BASUALDO - CLEMENT - BALACEANU
Bull.Soc.Chim.Fr.Jan 1962.120-124
- 7) - DONALD HOPKINS Ind.Eng.Chem. 6-246-1967
- 8) - ISHIMOTO TA DAHIJA SAJANO - KENJI KAWAMURA
I.and EC.Process design.and
development vol 7,n°3,July 1968,
p: 469-75
- 9) - TIKHONOV - SHESTAKOV - TEMKIN and FLID
Kinetic i kataliz SSSR 1966,7,n°5,
914-16
- 10)- COMBE - LABARDIN - MAUSS - MEYER -VAUCHER
Rev.I.F.P. mars 1957,XII n°3,
p: 330-37
- 11)- E. JOHNSON - J.W. CRELLIN - H.W. CARHART
Ind.E,g.Chim. 46,1512-1954
- 12)- LEMAHIEU - LUCQUIN
DELFOSSE - LEMAHIEU - LUCQUIN
XXXVIème Congrès Inter.Chim.Ind.
Brux. t.32,1967,GR VII, S 20 et
9 - 251.
- 13)- SAWERYSYN Thèse 3ème cycle 1969,n° 155-Lille

- 14)- DECHAUX J.C.- LUCQUIN.M. J.Chim.Phys.1968,65,n°5, p: 982
- 15)- A.M. DYAMY - R. BEN AIM - P. LAFFITTE
Bull.Soc.Chim.1967,p: 1281
- 16)- VAMPEE
Bull.Soc.Chim.Belge.1955,64,285
- 17)- DOUE-GUIOCHON
J.Chim.Phys. 1968,65,395
- 18)- SAGERT- LAIDLER
Can.S.Chem. 1963,41,838
- 19)- EMANUEL N.M.
(ed) 1965.The oxidation of hydrocarbons in the liquid phase - p:12 et 3 - Oxford - Pergamon
- 20)- D.M. BROWN and FISH
Proc.Roy.Soc. A 308,547-568 -(1969)
- 21)- FISH A.
Q.Rev.Chem.Soc.18,243
- 22)-CULLIS - SAEED - TRIMM
Proc.Roy.Soc.1967,A 300 -455
- 23)-G.H. TWIGG
Chem.Eng.Sci.(spec.suppl) vol 3,1954,
p: 5-13
- 24)- NICLAUSE - ENGEL - COMBE - LETORT -
RIFF 12, 627,1957
- 25)- RUST - SEUBOLD - VAUGHAN
J.Amer.Chem.Soc. 1950,72,338

