Nº d'ordre 314

50376 1974 122

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre SAWERYSYN

Maître-assistant

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION ET DE LA COMBUSTION DE L'ISOBUTANE. COMPORTEMENTS PHYSIQUES ET MECANISME.



Soutenue le 27 Novembre 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du jury : MM.

M. LUCQUIN
M. DELHAYE
A. LABLACHE-COMBIER
R. BEN-AIM
J.A. BARNARD

Président

Examinateurs

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM de BALZAC, HOCQUETTE, KAMPE de FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES AT TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre M. BEAUFILS Jean-Pierre M. BECART Maurice M. BIAYS Pierre M. BONNEMAN Pierre M. BONTE Antoine M. BOUGHON Pierre M. BOURIQUET Robert M. CELET Paul M. CONSTANT Eugène M. CORSIN Pierre M. DECUYPER Marcel M. DELATTRE Charles M. DURCHON Maurice M. FAURE Robert M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GLACET Charles M. GONTIER Gérard M. GRUSON Laurent M. GUILLAUME Jean M. HEUBEL Joseph M. LANSRAUX Guy Mme LENOBLE Jacqueline M. LOMBARD Jacques M. MAILLET Pierre M. MONTARIOL Frédéric M. MONTREUIL Jean M. POUZET Pierre

Astronomie Chimie Générale Physique Géographie Chimie et Physico-Chimie Industrielle Géologie Appliquée Mathématiques Biologie Végétale Géologie Physique Industrielle-Electronique Paléobotanique Mathématiques Générales Géologie Générale Zoologie Générale et Appliquée Mécanique Physique Radio-Electricité-Electronique Chimie Organique Mécanique Mathématiques Biologie Végétale Chimie Minérale Physique Physique Expérimentale Sociologie Sciences Economiques et Sociales Chimie Appliquée Chimie Biologique Informatique (Lille)

M. PROUVOST Jean Mme SCHWARTZ Marie-Hélène M. TILLIEU Jacques M. TRIDOT Gabriel M. VAILLANT Jean M. VIDAL Pierre M. VIVIER Emile M. WERTHEIMER Raymond M. ZEYTOUNIAN Radyadour Géologie Minéralogie Analyse Supérieure Physique Théorique Chimie Mathématiques Automatique Biologie Animale Physique Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon
M. DELHAYE Michel
M. DERCOURT Jean-Michel
M. LEBRUN André
M. LEHMANN Daniel
M. LINDER Robert
M. LUCQUIN Michel
M. PARREAU Michel
M. SCHILTZ René

Physiologie Animale Chimie Sciences de la Terre Electronique (Lille) Mathématiques Botanique Chimie Physique Mathématiques Appliquées Physique

PROFESSEUR SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
Μ.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
Μ.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie Minérale
Μ.	DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
Μ.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Μ.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
Μ.	GUILBAULT Pierre	Biologie
Μ.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
Mme	e LEHMANN Josiane	Mathématiques
Μ.	LOUCHEUX Claude	Chimie
Μ.	MAES Serge	Physique
Ml	e MARQUET Simone	Mathématiques
М.	MIGEON Michel	Chimie
Μ.	MONTEL Marc	Physique
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	RACZY Ladislas	Physique
М.	ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
М.	SALMER Georges	I.E.E.A.
М.	SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel M. ANDRE Charles Economie Politique Sciences Economiques

M. ANGRAND Jean-Pierre M. ANTOINE Philippe M. BART André M. BEGUIN Paul M. BKOUCHE Rudolphe M. BOILLY Bénoni M. BONNEMAIN Jean-Louis M. BOSCQ Denis M. BREZINSKI Claude M. BRUYELLE Pierre M. CARREZ Christian M. CORDONNIER Vincent M. CORTOIS Jean M. COQUERY Jean-Louis M. COULON Jean M. CROSNIER Yves M. COUTURIER Daniel Mle DACCHARI Monique M. DEBOURSE Jean-Pierre M. DEBRABANT Pierre M. DHAINAUT André M. DELAUNAY Jean-Claude M. DERIEUX Jean-Claude M. DOUKHAN Jean-Claude M. DRIEUX Baudouin M. DUEE Gérard M. DYMENT Arthur M. ESCAIG Bertrand Mme EVRARD Micheline M. FONTAINE Jacques-Marie M. FOURNET Bernard M. FROELICH Daniel M. CAMBLIN André M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Gabriel M. GRANELLE Jean-Jacques M. GUILLAUME Henri M. HECTOR Joseph M. HERMAN Maurice M. HUARD DE LA MARRE Pierre M. JOURNEL Gérard Mle KOSMANN Yvette M. KREMBEL Jean M. LAURENT François Mle LEGRAND Denise Mle LEGRAND Solange M. LENTACKER Firmin M. LEROY Jean-Marie M. LEROY Yves M. LHENAFF René M. LOCQUENEUX Robert M. LOUAGE Francis M. LOUCHET Pierre M. MAHIEU Jean-Marie Mme N'Guyen Van Chi Régine M. MAIZIERES Christian M. MALAUSSENA Jean-Louis

Géographie Mathématiques Biologie Mécanique des Fluides Mathématiques Biologie Biologie Végétale Mathématiques I.E.E.A. Géographie et Aménagement Spatial I.E.E.A. Informatique Physique Biologie I.E.E.A. E.U.D.I.L. Chimie Géographie et aménagement Spatial Sciences Economiques et Sociales Sciences Appliquées Biologie Sciences Economiques et Sociales Biologie (I.U.T.) Physique I.E.E.A. Sciences de la Terre Mathématiques Physique Chimie (I.U.T.) I.U.T. Lille I.U.T. Lille Sciences Appliquées Géographie Mathématiques Sociologie Sciences Economiques Sciences Economiques et Sociales S.E.N. Calais Physique I.E.E.A. Sciences Appliquées Mathématiques Chimie Automatique Mathématiques Mathématiques Géographie et Aménagement Spatial E.N.S.C.L. Electronique (Lille) Géographie Physique Sciences Appliquées I.U.T. Lille Physique (I.U.T. Lille) Géographie et Aménagement Spatial I.E.E.A. Sciences Economique et Sociales

M. MESSELYN Jean M. MOTZKIN Joseph M. MONTUELLE Bernard M. NICOLE Jacques M, PAQUET Jacques M. PARSY Fernand M. PECQUE Marcel M. PERROT Pierre M. PERTUZON Emile M. PONSOLLE Louis M. POVY Jean-Claude M. ROGALSKI Marc M. ROY Jean-Claude M. SIMON Michel M. SLIWA Henri M. SOMME Jean Mle SPIK Geneviève M. THERY Pierre M. TOULOTTE Jean-Marc M. TREANTON Jean-René M. VANDORPE Bernard M. VILETTE Michel M. WERNER Georges M. WATERLOT Michel Mme ZINN JUSTIN Nicole Physique Mathématiques I.U.T. Lille Chimie (E.N.S.C.L.) Sciences Appliquées Mathématiques Chimie (Béthune) Chimie Biologie Chimie (Valenciennes) Sciences Appliquées Mathématiques Biologie Psychologie Chimie Géographie Chimie Biologique Calais Sciences Appliquées Sciences Economiques et Sociales Chimie Physique Génie Mécanique (Béthune) Informatique (I.U.T. Lille) Géologie Mathématiques

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

A MES FILLES, SONIA et MARINA

EN TEMOIGNAGE D'AFFECTION

ET DE RECONNAISSANCE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur M. LUCOUIN. Nous tenons à lui exprimer ici notre profonde gratitude et nos vifs remerciements pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire, pour les moyens mis à notre disposition et la formation qu'il nous a permis d'acquérir.

Nous prions Monsieur le Professeur M. DELHAYE et Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur le Professeur R. BEN-AIM de l'Université de PARIS VI et Monsieur le Professeur J.A. BARNARD de l'University College de Londres nous ont fait l'honneur de participer à notre Jury. Nous les prions d'accepter nos sincères et respectueux remerciements.

La détermination de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion au moyen de récepteurs photo-électriques d'image est le résultat d'une étroite collaboration avec le Laboratoire des Méthodes Spectrochimiques que dirige Monsieur le Professeur M. BRIDOUX. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et de notre reconnaissance pour avoir bien voulu nous faire bénéficier de sa compétence et des moyenx matériels de son Laboratoire, ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à cette collaboration Ce travail, qui fait l'objet d'un film, n'aurait pas été réalisé sans le concours efficace de Monsieur Hervé TOURBEZ à qui nous adressons nos remerciements et le témoignage de notre amitié.

Les prises de vues concernant l'appareillage et le montage du film que nous présentons sur les "Comportements des phénomènes d'oxydation et de combustion en système statique non agité" sont dus à Monsieur M. GUILLON, responsable du "Service de Production de Cinéma Scientifique" de l'Université. Nous le remercions sincèrement de sa fructueuse coopération et lui sommes reconnaissant de l'aide matérielle et des conseils judicieux qu'il n'a cessé de/prodiguer au cours de l'élaboration de ce film. Que Madame LEROY trouve également ici l'expression de notre sympathie pour sa participation aux prises de vues. Nous remercions bien amicalement Michel VAN DE STEENE pour la réalisation d'une partie des expériences concernant les effets de paroi et, Louis-René SOCHET, chargé de recherche au CNRS pour nous avoir initié à la recherche et entrepris l'étude en R.P.E. de la pyrolyse induite de l'hydroperoxyde de tertio-butyle.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur WALLART, Maître-Assistant, pour nous avoir si aimablement preté l'oscilloscope TEKTRONIX.

Nous remercions chaleureusement Messieurs Jean CARPENTIER, Gabriel MAILLE et Bernard LHOYEZ, Mesdames PETIT, DUBOIS et CALONNE et Mademoiselle PHILIPPO pour l'assistance technique efficace qu'ils nous ont apportée tout au long de notre travail et lors de la réalisation de ce mémoire. Que Madame LEGROS, secrétaire de l'U.E.R. de Chimie et ses collaboratrices soient également remerciées pour leur aimable coopération.

Enfin, nous ne saurions oublier tous nos camarades du Laboratoire à qui nous exprimons toute notre sympathie et nos remerciements pour les échange qui ont pu s'établir et l'aide fournie.

INTRODUCTION GENERALE

Les phénomènes d'oxydation et de combustion des hydrocarbures se révèlent d'une extrême complexité par la diversité de leurs comportements et la grande variété des intermédiaires moléculaires et radicalaires mis en jeu. La nature même des processus responsables de la ramification fait encore l'objet de controverses pour de nombreux hydrocarbures. C'est notamment le cas de l'isobutane (méthyl-2-propane) pour lequel ce rôle est attribué soit à la décomposition homolytique de l'hydroperoxyde de tertio-butyle, soit à l'oxydation des composés carbonylés issus de la chaîne primaire. Comme l'éthane et le propane, l'oxydation de l'isobutane se distingue de celle des autres hydrocarbures par la production immédiate de son alcène conjugué - l'isobutène ou méthyl-2-propène - dont le mécanisme de formation et le rôle joué dans le développement global de la réaction ne paraissent pas clairement établis. C'est pourquoi, il nous semble intéressant d'entreprendre une nouvelle étude de l'oxydation et de la combustion de l'isobutane.

Le choix de cet hydrocarbure présente en outre d'autres intérêts. Ainsi, la présence d'une liaison C-H tertiaire, énergétiquement plus faible que les neuf autres liaisons C-H primaires peut contribuer à simplifier notablement le mécanisme d'oxydation. D'autre part, l'hydroperoxyde de tertio-butyle est le premier composé de sa série à posséder une assez grande stabilité thermique. Cette propriété permet d'envisager l'application d'une méthode beaucoup plus sensible et sélective que celles utilisées jusqu'à présent : il s'agit de la chromatographie en phase gazeuse.

Ce mémoire comporte six chapitres.

Le chapitre I est consacré à la description et à la justification des différentes méthodes expérimentales utilisées.

Une étude approfondie de la morphologie de la réaction et de ses divers comportements physiques en fonction des paramètres fondamentaux fait l'objet du chapitre II. L'évolution globale et spatiale des phénomènes est déterminée.

Dans le chapitre III, nous étudions l'influence des effets de parois sur divers comportements globaux de la réaction. Une attention particulière est ap-

- 1 -

portée aux caractères homogène et hétérogène de la formation de l'isobutène.

La cinétique de formation globale de l'isobutène en phase homogène est déterminée dans le chapitre IV.

Le chapitre V rappelle et complète nos nombreux résultats concernant un phénomène transitoire apparaissant en fin de réaction : le pic d'arrêt.

Enfin, le chapitre VI est consacré à la détermination des composés intermédiaires à l'origine de la ramification.

-=00 0o=-

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

1 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

- 1.1 REACTEURS
- 1.2 INSTALLATION DE VIDE
- 1.3 INSTALLATION DE STOCKAGE DES GAZ
- 1.4 MANOMETRE A MERCURE ET "POMPE TOPPLER".

2 - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION

- 2.1 MESURE DE LA VARIATION DE PRESSION
- 2.2 MESURE DE L'EMISSION LUMINEUSE
 - 2.2.1 Etude de l'évolution globale
 - 2.2.2 Etude de l'évolution spatiale
 - 2.2.2.1 Tube intensificateur d'image
 - 2.2.2.2 Caméras cinématographiques
 - 2.2.2.3 Tube analyseur S.E.C.
- 2.3 MESURE DE L'EFFET THERMIQUE
 - 2.3.1 Description et justification de la méthode
 - 2.3.2 Influence de la méthode sur la réaction.

3 - METHODES ANALYTIQUES

- 3.1 METHODES DE PIEGEAGE
- 3.2 METHODES DE MESURE
 - 3.2.1 Analyse des hydrocarbures et des gaz permanents
 - 3.2.2 Analyse chromatographique en phase gazeuse de/l'hydroperoxyde de tertio-butyle

3.2.3 Analyse polarographique des peroxydes globaux et des aldehydes.

- 3.3 METHODES D'IDENTIFICATION
- 4 PRODUTTS UTILISES

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

La réaction est étudiée par la méthode statique dans des conditions non agitées. Il s'agit d'one adaptation de la méthode classique du "pyromètre" qui consiste à envoyer de filange gazeux dans un réacteur préalablement vidé et maintenu à température constante.

1 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

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

- un réacteur,

- trois installations de vide indépendantes,

- une installation de stockage des gaz,

- un manomètre à mercure et une "pompe TOPPLER".

1.1 REACTEURS

Les expériences sont conduites dans quatre réacteurs différents : - <u>un réacteur en silice, cylindrique</u> lavé à l'acide nitrique et rincé à l'eau distillée. Son volume est de 100 cm³. Il est situé dans un four tubulaire électrique dont la température est stabilisée par un régulateur BRION-LEROUX opérant en "tout ou rien". Un manchon en acier réfractaire assure l'homogénéisation de la température.

- <u>deux réacteurs sphériques en "Pyrex</u>" le premier, un réacteur de 50 cm³ environ, est traité et mis en oeuvre comme le réacteur en silice. Il est utilisé pour la mesure des divers aspects physiques de la réaction lente. Le volume du second est de 104 cm³. Il est recouvert d'acide borique ou éventuellement de chlorure de potassium. Il a servi à l'essentiel de nos expériences. D'autre part, il est placé dans un four à trois bobinages qui permet, après un réglage minutieux des



Fig. 1 Schéma de l'appareil.







trois tensions d'alimentation stabilisées, d'obtenir un gradient axial de température de l'ordre de l°C.

- <u>un réacteur "sphérique" en "Pyrex" muni d'une face optique</u> (fig. 2). Son volume est de 108 cm³ environ. Il est spécialement conçu pour les expériences de visualisation.

La température initiale de chaque expérience est relevée au centre du réacteur à l'aide d'un couple thermo-électrique relié à un pyromètre-potentiomètre MECI type ESPM.

1.2 INSTALLATIONS DE VIDE

L'installation principale est constituée d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure. Elle réalisé un vide de $10^{-3} - 10^{-4}$ torr dans le réacteur au bout de 15 mm. Deux pompes auxiliaires : l'une, à la sortie du réacteur, assure l'évacuation des produits réactionnels, l'autre en relation avec la rampe à gaz, permet de vider les canalisations quand on permute les mélanges.

1.3 INSTALLATION DE STOCKAGE DES GAZ

Elle comprend :

- trois ballons de 10 litres dans lesquels on stocke l'oxygène préalablement purifié,

- dix ballons de 2 litres destinés à être mis directement en communication avec le réacteur, dans lesquels on effectue les mélanges hydrocarbure-oxygène.

1.4 MANOMETRE A MERCURE ET "POMPE TOPPLER"

Une pompe aspirante-refoulante à mercure, appelée "pompe TOPPLER", nous permet de régler avec une grande souplesse la pression initiale des gaz lue au manomètre à mercure.

2 - METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION

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

2.1 MESURE DE LA VARIATION PRESSION

Le changement de stoechiométrie de la réaction se traduit par une

- 5 -

variation de pression ΔP que l'on mesure à l'aide d'un manomètre à variation mutuelle induction type 504H de la SOCIETE D'INSTRUMENTATION SCHLUMBERGER. L'élément sensible de ce capteur est une membrane métallique. Elle transmet les déformations au noyau d'un transformateur différentiel alimenté en tension sinusoïdale 3000Hz. L'étendue de mesure réalisable varie entre ± 100 mbar par rapport à la pression statique de référence qui, pour notre montage, correspond à la pression initiale des gaz introduits dans le réacteur. Pour une pression de référence donnée, l'écart de linéarité est inférieur à 1 % d'après le constructeur. En opérant avec une sortie de jauge de 0,1 sur l'alimentation utilisée (type D 0500 ACB), on trouve un coefficient de linéarité de 8,60 ± 0,17 torr/mV (fig. 3).

Un circuit résistance-capacité (RC) peut fournir le signal dérivée W = $+\frac{d(\Delta P)}{dt}$ (1).

Les signaux ΔP et W sont matérialisés en fonction du temps sur un enregistreur potentiométrique VARIAN G. 10 ou "SERVOTRACE" (SEFRAM).

2.2 MESURE DE L'EMISSION LUMINEUSE

Les réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures émettent dans la zone du visible et du proche U.V. L'évolution au cours du temps de cette émission peut être étudiée au moyen de divers récepteurs photo-chimiques ou photo-électriques. Le choix des récepteurs dépend non seulement de leur sensibilité à la lumière étudiée, de leur résolution mais aussi de leur aptitude à fournir des enregistrements.

L'oeil constitue, de fait, le premier récepteur photo-chimique utilisable pour suivre l'évolution de ces phénomènes (2-5). Malheureusement, de nombreux facteurs physiologiques et même psychologiques entachent de subjectivité les renseignements obtenus et l'absence de témoignage les rend toujours discutables. A titre de comparaison, nous représentons sur la figure 4 la sensibilité spectrale relative d'un oeil normal moyen. En vision nocturne, l'oeil acquiert une sensibilité accrue aux faibles luminances situées dans le bleu (phénomène de PURKINJE).

Les réactions étudiées présentent en général une luminance trop faible pour être analysées par les techniques de cinématographie classiques. Ces techniques sont en effet considérablement limitées par le rendement quantique des émulsions photographiques. Le rendement quantique d'une émulsion photographique est défini pratiquement par le rapport du nombre de grains développés dans une aire donnée au nombre de quanta incidents, les grains de voile permanents étant exclus (6). L'estimation théorique ou expérimentale du rendement quantique des émulsions photographiques, même les plus sensibles dans le domaine spectral envisagé, fournit des valeurs au plus égales à 0,1 % au maximum de sensibilité (7). A l'occasion de la mise au point d'un spectrographe Raman électrono-optique, BRIDOUX effectue une étude comparative des propriétés présentées par les émulsions photographiques et par les courbes photo-émissives (7). Cette étude montre la très grande supériorité des récepteurs photo-électriques d'image sur les plaques photographiques comme moyens de détection et d'enregistrements des signaux lumineux de faible intensité.

C'est la raison pour laquelle, en collaboration avec le laboratoire des Méthodes Spectrochimiques, nous avons entrepris l'étude de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion au moyen de récepteurs photo-électriques d'image (8), complétant ainsi notre étude globale de ces phénomènes, réalisée à l'aide d'un photomultiplicateur selon la méthode proposée par LUCQUIN (9) et perfectionnée par SOCHET (10).

2.2.1 Etude de l'évolution globale

Nous avons utilisé un photomultiplicateur RCA - 1P21. La photocathode est une couche bi-alcaline (K-Cs-Sb) du type S4 dont la réponse spectrale s'étend approximativement de 300 à 700 mµ, avec un maximum à 400 mµ (fig. 4). Son rendement quantique, défini par le nombre de photo-électrons émis par photon incident, est de l'ordre de 15 % à 400 mµ.

La tension recueillie aux bornes de la résistance de charge de 220 k Ω est appliquée à un enregistreur VARIAN G. 10. Le temps de réponse de la chaîne de mesure est évidemment limité par celui de l'enregistreur, qui est de l'ordre de 0,8 seconde.

2.2.2 Etude de l'évolution spatiale

Il s'agit d'une application d'un montage mis au point par BRIDOUX (7). Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 5. Il comprend un intensificateur d'image couplé optiquement à une caméra cinématographique (a), ou à un tube analyseur de télévision très sensible (Vidicon S.E.C) (b). Rappelons le principe et les caractéristiques de chacun des éléments de la chaîne de mesure.

- 7 -



Fig. 6 Schéma de principe d'un tube intensificateur d'image à trois étages



2.2.2.1 Tube intensificateur d'image

C'est un récepteur photo-électrique à trois étages montés en cascade, chacun d'eux comporte une photocathode munie de fibres optiques, une optique électronique et un écran fluorescent également pourvu de fibres optiques (fig. 6)

- Principe.

L'événement lumineux à analyser est focalisé sur la photocathode du tube. De cette image optique primaire, la photocathode nous donne une image électronique avec un rendement maximum égal à 20% (rendement quantique de la photocathode). Les électrons ainsi créés sont accélérés par un champ électrique convenable et viennent frapper l'écran fluorescent où ils donnent naissance à l'émission d'un certain nombre de photons. L'écran fluorescent du premier étage est couplé à la photocathode de l'étage suivant par l'intermédiaire de fibres optiques. Le même processus d'amplification se répète dans le second, puis dans le troisième étage du tube.

Finalement, apparaît sur le dernier écran fluorescent une image qui reproduit les caractéristiques photométriques et géométriques de l'image primaire formée sur la photocathode d'entrée.

- Caractéristiques.

C'est un tube RCA à trois étages en cascade dont les fenêtres d'entrée et de sortie sont munies de fibres optiques. La photocathode est une couche multi-alcaline (Na-K-Cs-Sb) de type S2O R à réponse étendue vers le rouge ($320 - 900 \text{ m}\mu$), maximum vers $470 \mu\text{m}\mu$ (fig. 4). Le rendement quantique de la photocathode est de 14% environ à son maximum de sensibilité spectrale. Le gain moyen en luminance du tube est de l'ordre de 3.10⁴.

L'image finale formée sur l'écran fluorescent peut être exploitée de différentes manières : elle peut soit être observée directement, soit impressionner un film cinématographique, soit être analysée par un tube analyseur d'images.

<u>N.B.</u> L'emploi d'un tube intensificateur d'image à réponse étendue dans le rouge n'est pas particulièrement adapté à l'observation de phénomènes réalisés dans un four dont le rayonnement fournit une image parasite qui, à partir d'une certaine température, masque totalement le phénomène. Pour éliminer cet inconvénient, nous avons placé devant l'objectif d'entrée du tube un filtre constitué d'une solution aqueuse à 10% de CuCl₂, 2H₂O (11). Ce filtre présente une bande passante comprise entre 350 et 630 mµ avec un maximum de transmission de 85% wers 470 mµ.

2.2.2.2 Caméras cinématographiques

Le gain en luminance du tube intensificateur d'image est tel qu'il permet de réduire le temps d'exposition photographique d'un facteur 200 environ ce qui rend possible l'emploi d'une caméra classique. Nous avons utilisé une caméra BEAULIEU 16 mm et une caméra ARRIFLEX selon les exigences de la manipulation. Caméra et tube intensificateur sont optiquement couplés au moyen de leu objectifs (50mm F/0,95) montés tête-bêche.

2.2.2.3 Tube analyseur S.E.C

Quand les phénomènes lumineux sont de très faible intensité, l'image apparaissant sur l'écran fluorescent est focalisée sur la photocathode d'un tube analyseur de télévision très sensible (Vidicon S.E.C) dont le rendement quantiqu - en tant que récepteur photo-électrique - est bien supérieur à celui des émulsions photographiques. Caméra S.E.C et tube intensificateur sont également couplés optiquement au moyen de leurs objectifs (50mm F/0,95) montés tête-bêche.

- Principe et caractéristiques.

Schématiquement, le tube S.E.C comporte une photocathode S20 disposée sur la surface postérieure de la fenêtre d'entrée réalisée en fibre optique, une optique électronique et une cible K Cl à faible densité fonctionnant suivant le principe de la Conduction par Emission Secondaire (S.E.C). L'image optique issue du tube intensificateur est focalisée sur la surface plane de la fenêtre d'entrée du tube S.E.C et transportée par les fibres optiques sur la photocathode qui la convertit en image électronique (fig. 7).

Les charges ainsi créées sont ensuite transférées par l'optique électronique sur la cible. Au niveau de celle-ci se produisent alors trois phénomènes :

- une multiplication par émission secondaire avec un gain de l'ordre de 100,
- une accumulation des charges résultantes pendant la durée du phénomène lumineux (durée variant de quelques dizaines de millisecondes à plusieurs minutes),

- 9 -

- les charges sont gardées en mémoire et la lecture s'effectue ultérieurement, grâce à un pinceau d'électrons lents commun dans les tubes de téle vision classiques (Vidicon - Orthicon - Plumbicon).

Le signal vidéo prélevé sur la plaque signal est ensuite amplifié avant d'être utilisé soit directement pour produire une image sur un moniteur TV, soit pour être transféré dans une mémoire magnétique.

Le domaine spectral du tube analyseur S.E.C est celui de la photocathode S. 20 (300 - 850 mµ) (fig. 4).

2.3 MESURE DE L'EFFET THERMIQUE

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

2.3.1 Description et justification de la méthode

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

Nous avions réalisé (12) un dispositif étanche permettant le déplacement commode d'un couple thermo-électrique à l'intérieur du réacteur. L'étanchéité de ce système est à présent obtenue en soudant l'extrémité du tube coulissant en "Pyrex" avec les deux fils métalliques.

Le couple doit être insensible aux corrosions en atmosphère oxydante et n'engendrer aucun effet catalytique sur la réaction étudiée. Dans le domaine de température envisagée (280-450°C), ce sont les couples chromel-alumel qui semblent répondre le mieux à ces critères. Le couple de mesure est donc constitué de fils chromel-alumel isolés tous deux dans une gaine de "pyrex" étiré (diam. ext. \approx 1 mm). Il est monté en opposition avec un second couple de même nature placé dans l'enceinte thermostatée du four. La f.e.m résultante est appliquée à un enregistreur potentiométrique "Servotrace" de 0,4 s de réponse ou, après amplification, à un oscilloscope TEKTRONIX type 564B à deux voies. <u>Temps de réponse du couple thermo-électrique</u>

Le temps de réponse d'un couple thermo-électrique dépend non seulement

- 10 -

des caractéristiques essentielles de la jonction de mesure, mais également de la nature des échanges de chaleur intervenant entre la soudure et le milieu environnant.

Si l'on porte brusquement à une température T la jonction de mesure qui présente à l'instant initial une température uniforme T_o, et si d'autre part on suppose :

- la résistance thermique interne de la jonction suffisamment faible pour permettre l'égalisation quasi-instantanée des températures à l'intérieur de la soudure,
- une valeur constante pour le coefficient d'échange de chaleur moyen h entre la soudure et le milieu environnant,
- et, la température T₁ du milieu indépendante du temps, le bilan thermique de la soudure pour un intervalle de temps dt s'écrit :

variation d'énergie = chaleur totale transmise du milieu interne à la soudure

soit

 $C \rho V dT = \overline{h} \cdot S (T_1 - T) dt$

où

C : chaleur spécifique de la soudure en cal/°C

 ρ : sa masse volumique en g/cm³

V : son volume en cm^3

- T : la température moyenne de la soudure en °C
- S : son aire en cm^2

dT : variation de la température durant dt

l'équation (1) devient :

$$\frac{dT}{T_{1} - T} = \frac{-d(T_{1} - T)}{T_{1} - T} = \frac{h.S.dt}{C\rho V}$$
(2)

soit, en intégrant de la température T à T pour un intervalle de temps compris entre 0 et t :

$$\log \left(\frac{T_1 - T}{T_1 - T_0}\right) = \frac{h \cdot St}{C \rho V}$$
(3)

$$\frac{T_{1}}{T_{1} - T_{0}} = e^{-(\bar{h}s/C_{0}V)t}$$
(4)

(1)

La grandeur (C ρ V/hs) définit la constante de temps θ .

Au bout d'un temps t égal à θ , on obtient :

$$\frac{T_1 - T}{T_1 - T_0} = \frac{1}{e} \neq 0,368$$
(5)

L'écart de température $(T_1 - T)$ représente alors 36,8% de la différence initiale $T_1 - T_0$, c'est-à-dire que le transfert de chaleur a été réalisé à 63,2%.

On préfère souvent indiquer le temps au bout duquel l'erreur peut être considérée comme négligeable et l'on définit le <u>temps de réponse</u> comme le délai nécessaire pour que la f.e.m de sortie AE du couple ait atteint 90 ou 99% de sa variation totale (fig. 8).

Théoriquement, le temps de réponse à 99% (t₂) est deux fois le temps de réponse de 90% (t₁), et approximativement quatre fois la constante de temps θ .

L'expression de la constante de temps θ , tirée de l'équation (4), montre que le temps de réponse d'un couple thermo-électrique est directement proportionnel à la capacité calorifique et la masse volumique de la soudure, et inversement proportionnel à son rapport S/V et au coefficient d'échange de chaleur \overline{h} moyen, qui tient compte des divers modes de transmission de chaleur (conduction, convection et rayonnement) entre le fluide gazeux et la surface de la jonction.

Il s'en suit donc que le temps de réponse du couple sera d'autant plus faible que sa jonction de mesure sera petite et sphérique. De façon à réduire au maximum son inertie thermique, nous l'avons réalisée avec des fils chromel-alumel de 80μ , parfois même 25μ soudés à l'arc électrique selon la méthode préconisée et utilisée par (13).

Le calcul de la capacité calorifique dune soudure effectuée avec des fils de 80µ montre que celle-ci est environ quarante fois plus faible que celle du mélange réactionnel.

Capacité calorifique de la soudure

Si d = 150µ (diamètre moyen mesuré au microscope), $V = \frac{\pi d^3}{6} = 1,76.10^{-6} \text{ cm}^3$.

-12-



Fig. 9 Influence du couple thermo-électrique sur les caractéristiques globales de la réaction en fonction de l'abscisse de la jonction de mesure.





8,7 g/cm³ étant la moyenne de la masse volumique du chromel-alumel, 0,12 cal/g/°C celle des chaleurs spécifiques des deux métaux à 310°C, on a:

$$C_v = 0,12 \times 8,7 \times 1,76.10^{-9} \neq 1,83.10^{-6} cal/°C$$

Capacité calorifique du mélange réactionnel

DIAMY, BEN-AIM et LAFFITTE (13) supposent que le volume gazeux qui échange de la chaleur avec la jonction de mesure n'excède pas une sphère de 1 cm de diamètre, soit environ 0,5 cm³ de mélange réactionnel. Si l'on opère à une pression de 250 torr et à une température de 310°C avec un mélange équimoléculaire d'isobutane et d'oxygène, le nombre total de moles contenues dans ce volume est :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{250 \times 0.5.10^{-3}}{62.35 \times 583} \neq 3.4.10^{-6} \text{ mole}$$

en supposant évidemment les gaz parfaits. Connaissant la capacité calorifique de ces gaz à volume constant et à 310°C

$$C_{1}(0_{2}) = 5,6 \text{ cal/}^{\circ}C/\text{mole}$$
 (14)

et

$$C_{U}(C_{H_{10}}) = 37.8 \text{ cal/}^{\circ}C/\text{mole}$$
 (15)

nous obtenons pour la capacité calorifique du mélange comburant-combustible

$$C_v = 1,7.10^{-6}(5,6 + 37,8) \neq 7,5.10^{-5} cal/°C$$

On peut donc estimer, dans ces conditions, que la quantité de chaleur nécessaire du couple pour suivre l'évolution thermique de la réaction ne perturbe pas la mesure de température elle-même, du moins <u>tant que les variations thermiques ne sont pas</u> trop rapides.

2.3.2 Influence de la méthode sur la réaction

Il s'agit également de savoir si le couple thermo-électrique lui-même modifie ou non la cinétique du milieu réactionnel dont il repère la température. Pour cela, il suffit de placer la jonction de mesure en différents points du réacteur -le long d'un axe de symétrie par exemple- et d'en contrôler les effets par les mesures globales de l'émission lumineuse I et de la dérivée de la variation de pression XW.

Ce contrôle est effectué avec le réacteur sphérique en "Pyrex" de

50 cm³. Le couple thermo-électrique est déplacé sur le diamètre horizontal du réacteur. Nous opérons dans les conditions paramétriques suivantes :

 $T = 310^{\circ}C$ P = 250 torr $m \in \text{lange iC}_{4H_{10}} = 0, 1 = 1$

Comme/le montre la figure 9, l'introduction du couple dans le réacteur modifie les caractéristiques globales de la réaction. On observe, en fonction de l'abscisse de la jonction de mesure :

- une diminution quasi-linéaire du maximum de vitesse W_M , ainsi que de la valeur I_{WM} de l'émission lumineuse détectée pour cet avancement de la réaction,
- une augmentation notable de la période d'induction τ_{W_M} , c'est-à-dire du temps nécessaire à la réaction pour atteindre son maximum de vitesse.

Ces divers effets traduisent une inhibition de la réaction directement liée à la longueur des gaines en "Pyrex" introduites dans le réacteur. On ne constate aucun effet catalytique dû à la jonction de mesure nue chromel-alumel.

Notons que toutes les mesures globales entreprises dans ce mémoire sont réalisées dans une enceinte réactionnelle pourvue d'un couple thermo-électrique dont la jonction de mesure est placée au centre de symétrie du réacteur.

Nous disposons donc d'un/nombre relativement important de méthodes pour établir :

- la nature et le comportement de la réaction en fonction du temps et dans l'espace,
- ses caractéristiques essentielles de réactions en chaînes (vitesse globale période d'induction, influence des parois ...),
- et, son domaine d'existence en fonction des paramètres fondamentaux P, T,
 C et des conditions opératoires utilisées.

Cette étude approfondie de la morphologie de la réaction permet en outre de définir les conditions paramétriques les plus appropriées à l'analyse des produits réactionnels.

3 - METHODES ANALYTIQUES

Afin de déterminer la nature et le comportement des diverses entités

- 14 -

moléculaires mises en jeu au cours du développement de la réaction, à un degré d'avancement préalablement choisi et repéré sur l'un des enregistrements de ses divers aspects physiques - il s'agit, en général, de celui de son évolution thermique en fonction du temps - la réaction est arrêtée par simple détente ou par pompage selon la nature des produits que l'on désire analyser.

3.1 METHODES DE PIEGEAGE

Le système de piégeage, mis au point antérieurement (12), est représenté schématiquement sur la figure 10. Il a subi depuis quelques modifications. Nous avons notamment remplacé tous les robinets à graisse R_1 à R_5 en contact avec l'échantillon, par des robinets équipés d'une clé en téflon ROTAFLO TF 2/12, dans le but de supprimer toutes transformations ou pertes de produits réactionnels qui pourraient intervenir sur la graisse.

Rappelons-en le principe d'utilisation.

Pour la détermination des hydrocarbures et des gaz permanents, le réacteur est mis en communication (voie b) avec le compartiment d'une "pompe TOPPLER" préalablement évacué de son mercure et sous vide primaire.

Le volume de détente est approximativement dix fois plus grand que celui du réacteur. Après compression dans le volume mort de notre système, les gaz sont prélevés en B à l'aide d'une seringue à gaz étanche PRECISION SAMPLING de l cm³ et injectés dans un chromatographe. Nous obtenons une reproductibilité de 5% en standardisant les différentes opérations. Les courbes d'étalonnage ont été réalisées selon le même mode opératoire.

Le dispositif de prélèvement B (fig. 10) est constitué d'un joint TORIO 8 (SOVIREL) soudé au système de piégeage et dont la vis de serrage assure l'étanchéité par écrasement d'un joint torique d'une part, sur le siège circulaire du corps en verre du joint TORION et d'autre part, sur un tube en "Pyrex" de 8mm de diamètre externe. Le trou central de la vis de serrage est obstrué par deux septums de chromatographie. Ce dispositif étanche, extrêmement simple, permet de réaliser avec une seringue appropriée tout transfert d'échantillon gazeux ou liquide d'une enceinte à une autre. Il a trouvé un large emploi au laboratoire (16-19).

Quant aux produits réactionnels liquides à température ambiante, ils sont pompés et piégés en A dans une éprouvette plongée dans l'azote liquide.

- 15 -

Réchauffés, ils sont repris par l'eau distillée ou un solvant organique selon la méthode analytique utilisée.

Les deux méthodes de piégeage que nous venons de décrire aboutissent finalement à l'analyse d'une fraction plus ou moins grande de l'échantillon initialement isolé, fraction qui peut s'avérer insuffisante pour détecter les produits réactionnels engendrés aux faibles taux de conversion. C'est pourquoi nous avons envisagé une autre méthode de piégeage qui permet de transférer la quasi-totalité du mélange réactionnel à nos appareils de mesure. Pour cela, nous utilisons une éprouvette en U munie d'un by-pass. Son volume utile est de 5,1 cm³. Comme précédemment pour arrêter la réaction, nous effectuons une détente du mélange réactionnel dans le compartiment de la "pompe TOPPLER" mais cette détente a lieu par l'intermédiaire de l'éprouvette placée en A, plongée dans l'azote liquide. A l'exception des gaz à très bas point d'ébullition $(0_2, CO, CH_4, C_3H_8)$ et C3H6), la quasi totalité des produits réactionnels et de l'hydrocarbure initial (iC4H10 ou iC4H8) se trouvent piégés dans l'éprouvette. Les gaz présents dans le compartiment de la "pompe TOPPLER" sont ensuite refoulés dans l'éprouvette par compression du volume de détente. Quand il s'agit d'analyser les gaz, l'éprouvette est réchauffée à température ambiante. L'échantillon est ensuite introduit dans le chromatographe correspondant à l'aide d'une vanne à gaz à six voies. Quant aux autres produits, ils sont préchauffés et introduits dans le chromatographe, qui en effectue l'analyse, à l'aide d'une vanne à gaz chauffée.

3.2 METHODES DE MESURE

3.2.1 Analyse des hydrocarbures et des gaz permanents

Pour l'analyse des gaz, nous avons utilisé un chromatographe PERKIN-ELMER F6/3. Cet appareil est pourvu d'un détecteur à conductibilité thermique (D.C.T) à thermistances et d'un détecteur à ionisation de flamme (D.I.F). Il permet la commutation de trois colonnes montées en série. Avec le catharomètre à thermistances, nous avons employé un enregistreur galvanométrique "Graphirac" (SEFRAM) à impédance constante, avec le détecteur à ionisation de flamme un enregistreur potentiométrique "Servotrace" (SEFRAM) à impédance élevée.

Nous avons réalisé quatre montages différents de façon à obtenir une séparation bien adaptée au mélange à étudier.

- dans le cas de l'oxydation et de la combustion de l'isobutane, les hydrocarbures et l'oxygène ont été analysés séparément. Les hydrocarbures sont séparés sur une colonne en acier de 1/8ème de pouce de diamètre et 3 mètres de longueur, remplie d'alumine activée 60-80 mesh. Cet adsorbant solide a été imprégné de 3% en poids de phtalate de di-nonyle (P.D.N) pour réduire la traînée des hydrocarbures en C_4 . Nous travaillons en isotherme à 50°C avec un débit d'azote de 40 cm³/mn. Le détecteur utilisé est le détecteur à ionisation de flamme pour des raisons de plus grande sensibilité et de spécificité (circuit des fluides de la fig. 11a). Un chromatogrammetype est représenté sur la fig. 12. Cette colonne ne sépare pas le néopentane de l'isobutène.

L'oxygène, après séparation sur une colonne en acier de 1/4 de pouce et 2 mètres de longueur garnie de tamis moléculaire 5A, est détecté sur le catharomètre à thermistance (circuit des fluides utilisé fig. 11b). La température du four est de 50°C et le gaz porteur, l'helium, circule avec un débit de 50 cm³/mn. Une pré-colonne remplie d'alumine activée est utilisée pour piéger momentanément les hydrocarbures et autres produits réactionnels qui risqueraient de désactiver le tamis moléculaire. Après détection de l'oxygène, ces produits sont chassés de la pré-colonne en inversant le débit du gaz porteur. La cellule de détection est maintenue à 35 ± 0,01°C à l'aide d'un thermostat HAAKE type FE à circulation.

- dans le cas de l'oxydation de l'isobutène, nous avons cherché à analyser en continu les hydrocarbures (CH₄, $C_{3}H_{6}$, $iC_{4}H_{10}$ et $iC_{4}H_{8}$) et les gaz permanents (0_{2} , $C0_{2}$ et CO) présents dans le mélange réactionnel. Cette séparation a nécessité l'emploi de deux colonnes analytiques montées en série comme l'illustre la figure llc. La première colonne, une colonne à 20% en poids d'hexadécane sur firebrick 45/60 mesh, sépare dans l'ordre d'apparition : $C0_{2}$, $C_{3}H_{6}$, $iC_{4}H_{10}$ et $iC_{4}H_{8}$. Sa longueur est de 6m environ et son diamètre de 1/4 de pouce. Elle opère à température ambiante, à l'extérieur du four. 0_{2} , CH₄ et CO sont séparés dans cet ordre d'apparition sur la seconde colonne garnie de tamis moléculaire 5A et thermostatée à 30°C. Les caractéristiques de cette colonne sont les mêmes que précédemment. Un chromatogramme type est donné sur la fig. 13.

Le débit du gaz porteur, l'hélium, est de 75 cm³/mn. Ce débit est régulé en pression à l'aide d'un manomètre à double détente.

- dans le cas de la pyrolyse de l'hydroperoxyde, nous avons équipé le F 6/3 du D.I.F et d'une colonne en téflon dont la longueur est de 8m et le

- 17 -





Fig. 11 Schémas des différents circuits de fluides utilisés sur le chromatographe PERKIN-ELMER F6/3.

- 1 Vanne à aiguille (gaz porteur)
- 2 Vanne à aiguille (gaz de référence)
- 3 Vanne à gaz d'échantillonnage
- 4 Boucle d'échantillonnage
- Bloc d'injection
- 6 Platine des colonnes
- 7 Colonne
- 7º Colonne "Tamis moléculaire 5A" (50°C)
- 8 Boutons de commutation des 3 culonnes
- 9 Four
- 10 Détecteur à ionisation de flamme
- 11 Arrivée d'air
- 12 Arrivée de l'hydrogène
- 13 Catharométre à thermistances
- 14 Sortie du gaz porteur
- 15 Sortie du gaz
- 16 Manomètre double détente
- 17 Piège rempli de Mg(ClO₄)₂ (0°C)
- 18 Colonne "Hexadécane" (25°C)









diamètre externe de 1/8ème de pouce. Son garnissage est constitué de chromosorb P - NAW (60-80 mesh) imprégné de 25% en poids de squalane. La température du four est de 40°C et le débit du gaz porteur, l'azote, de 20 cm³/mn. Dans ces conditions cette colonne sépare dans l'ordre d'apparition les hydrocarbures suivants : CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , iC_4H_{10} , iC_4H_8 et neo- C_5H_{12} . Un chromatogramme-type est donné en exemple à la figure 14.

3.2.2 Analyse chromatographique en phase gazeuse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle

De nombreux travaux ont mis en évidence les diverses possibilités de séparation des peroxydes organiques en C.P.G. (20-27). Cependant, l'application de cette méthode, aussi séduisante soit-elle par la sensibilité et la sélectivité qu'elle permet d'atteandre, pose un problème important : les peroxydes risquent fort de se décomposer sur les surfaces métalliques chauffées du chromatographe. Il nous semble donc nécessaire de définir les conditions analytiques optimales pour éviter ou minimiser cette décomposition.

CULLIS et FERSCHT (28), puis EWALD et coll. (29) ont entrepris l'étude systématique des paramètres pouvant influencer l'élution des peroxydes organiques en C.P.G. Leurs travaux, ainsi que nos propres résultats concernant le comportement de l'hydroperoxyde de tertio-butyle (30), montrent la nécessité de prendre un certain nombre de précautions :

- toute partie métallique doit être bannie de l'injecteur au détecteur. La colonne sera en téflon ou en verre,

- la température de la colonne - compte tenu du point d'ébullition du peroxyde analysé - devra être aussi faible que possible. La température de l'injecteur ne doit être guère plus élevée que celle de la colonne,

- la nature du support et de la phase stationnaire jouent un rôle important dans la décomposition des peroxydes. De toutes les substances considérées, ce sont les phases stationnaires peu polaires comme l'huile de silicone et le phtalate de dinonyle ou de didecyle avec un remplissage de 20% en poids qui fournissent les meilleurs résultats, le support étant généralement le chromosorb W,

- le débit du gaz vecteur doit être aussi grand que possible afin de réduire le temps de séjour des peroxydes dans la colonne,

- on aura soin d'utiliser des seringues d'injection démunies de toute partie métallique. Dans le cas contraire, l'injection de l'échantillon sera effectuée après avoir rincé plusieurs fois la seringue (31).

- 18 -

Compte tenu de ces conditions opératoires, l'analyse qualitative et quantitative de mélanges d'hydroperoxydes et de peroxydes organiques à l'exclusion de tout autre produit a pu être réalisée sans décomposition apparente (28, 29).

En fait, le vrai problème demeure évidemment le dosage de ces peroxydes au sein d'un mélange aussi complexe que celui fourni par l'oxydation des hydrocarbures. Ainsi, après avoir déterminé les conditions optimales d'analyse des peroxydes susceptibles de se former dans l'oxydation de l'isopentane, CULLIS et FERSCHT (31) sont dans l'impossibilité de les analyser au sein du mélange réactionnel en raison du manque de sélectivité de leur colonne. EWALD et coll. (29) obtiennent également des chromatogrammes inexploitables avec les produits d'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane. Ces derniers auteurs se proposent d'ailleurs d'utiliser un détecteur plus sélectif pour les peroxydes, tel que la cellule polarographique.

Le cas de l'isobutane nous semble plus favorable, les produits d'oxydation étant moins nombreux. Après les essais infructueux (12) entrepris sur le F 6/3, avec lequel il fut impossible d'éviter la décomposition de l'hydroperoxyde de tertio-butyle dans l'injecteur et les canalisations métalliques, nous avons repris cette étude avec un nouveau chromatographe mieux adapté à ce genre d'analyse. Il s'agit d'un PERKIN-ELMER F 11 équipé d'une tête analytique permettant l'injection directe de l'échantillon en tête de colonne. Les conditions opératoires retenues sont les suivantes :

colonne : "Pyrex" 2m de longueur \emptyset int. = 4 mm remplissage : 20% de phtalate de dinonyle sur chromosorb W, 80-100 mesh température injecteur et colonne : 80°C détecteur : D.I.F. gaz porteur : \aleph_2 50 cm³/mn.

Dans l'attente de pouvoir réaliser une vanne à gaz chauffable tout en "Pyrex" qui permettrait, sans modification, le transfert complet de l'échantillonnage, nous avons utilisé l'ancienne méthode de piégeage décrite page 15. Les produits réactionnels sont repris par 100 µl de chloroforme de pureté spectroscopique. La solution obtenue, après agitation, est conservée à 0°C jusqu'à la prise d'essai que l'on effectue avec une seringue Hamilton de 1 µl. La figure 15 représente les deux types de chromatogrammes obtenus avec l'hydroperoxyde commercial et les produits réactionnels.

- 19 -

Un étalonnage absolu a été réalisé pour l'analyse quantitative de l'hydroperoxyde de tertio-butyle. Quel que soit le solvant organique utilisé, nous n'avons jamais mis en évidence de peroxyde de di-tertio-butyle sur le chromatogramme. Le choix du solvant pouvait être en effet important pour ce peroxyde car il possède un temps de rétention très voisin de celui du chloroforme. En conséquence, le seul peroxyde pouvant être détecté dans nos conditions opératoires est l'hydroperoxyde de tertio-butyle (fig. 15).

3.2.3 Analyse polarographique des peroxydes globaux et des aldehydes L'analyse polarographique des peroxydes globaux est effectuée à l'aide d'un polarographe RADIOMETER du type PO 4. La méthode utilisée dérive de celle employée par MACNEVIN et coll. (32) et SANDLER et HOCHUNG (33). Les produits réactionnels, piégés pendant une minute à la sortie du réacteur dans une éprouvette plongée dans l'azote liquide, sont repris par 10 cm³ d'eau distillée. La solution obtenue est ensuite étendue à 20 cm³ par addition d'une solution aqueuse de LiCl à 0,05 mole/1, jouant le rôle de support électrolytique. La vague des peroxydes organiques solubles dans l'eau ($E_2^1 \simeq -0,35$ volt) est relativement bien séparée de celle du peroxyde d'hydrogène ($E_2^{-1} \simeq -1$,05volt). En fait, comme nous le confirmerons au chapitre 5, l'analyse polarographique des peroxydes formés par les réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures est sujette à caution du point de vue quantitatif car, en milieu acide, le peroxyde d'hydrogène réagit avec les aldehydes, également présents dans la solution aqueuse, pour donner des peroxydes d'addition (34, 35). C'est pourquoi, les résultats obtenus avec cette méthode ne seront discutés que du point de vue qualitatif.

Quant au dosage des aldehydes, il s'effectue en milieu basique avec LiOH comme support électrolytique, selon le mode opératoire énoncé précédemment. Seul le formaldehyde ($E_2^1 \approx -1,7$ volt) peut être séparé des aldehydes supérieurs ($E_2^1 \approx -1,9$ volt). La détermination des hauteurs de vague dues aux aldehydes supérieurs est rendue délicate par la proximité de la vague de réduction du cation Li⁺ ($E_2^1 \approx -2,1$ volts). Un polarogramme type est représenté sur la figure 16.

3.3 METHODES D'IDENTIFICATION

La nature des produits réactionnels a été déterminée par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux des produits purs correspondants sur plusieurs colonnes et par la méthode de renforcement des pics.

- 20 -

Ces méthodes chromatographiques d'identification ne sont pas sans ambiguïtés. Il serait nécessaire de confirmer la nature des produits formés par l'établissement de leurs spectres IR, R.M.N et S.M. après séparation en chromatographie en phase gazeuse. Malheureusement, les quantités absolues de produits obtenues par la méthode statique, et compte tenu de la dimension des réacteurs mis en jeu, sont extrêmement faibles ($<10^{-6}$ mole), ce qui rend difficile l'emploi de ces méthodes. De plus, un problème délicat de récupération et de transfert des produits se pose entre la sortie de la colonne chromatographique et leur introduction dans le spectrographe. Une solution séduisante existe, mais elle est coûteuse et non disponible : c'est le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse, chargé de la séparation et de l'analyse quantitative des produits, avec un spectrographe de masse, offrant une très grande sensibilité et réalisant l'identification absolue des composés séparés préalablement. Cette technique suppose un gros investissement tant en matériel qu'en heures de technicien, mais la qualité de nos travaux n'est-elle pas à ce prix ?

4 - PRODUITS UTILISES

Les produits utilisés, fournis par la Société AIR LIQUIDE, sont : - l'oxygène, purifié par un passage très lent dans un piège refroidi à -80°C,

- l'isobutane, titrant à 99,9% de pureté

et l'isobutène à 99% dont les impuretés sont l'isobutane, le propane et le butène normal.

-=00 00=-

BIBLIOGRAPHIE

1	-	L.1	. SOCHET et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 977, 65, 1968
2	-	Е.	FRELING Thèse, Technip, Paris 1955 Rev. inst. Franc. Petrole 10, 1543, 1955
3	-	М.	VANPEE Bull. Soc. Chim. Belge 64, 235, 1955
4	1	L. J.	DUELLET, E. LEGER et C. OUELLET Chem. Physics 18, 383, 1950 JUTRAS, E. LEGER et C. OUELLET J. of Technologie 34, 29, 1950
5	1	М.	LUCQUIN Thèse, Technip, Paris 1956 Rev. inst. Franc. Petrole 12, 1079 et 1168, 1957
6	-	М.	THIRY Applied Optics 2945, 11, 1972
7	-	М.	BRIDOUX Thèse, Lille 1966 Rev. Optique 389, 8, 1967

- 8 J.P. SAWERYSYN, H. TOURBEZ, M. BRIDOUX et M. LUCQUIN Combustion Institute European Symposium p. 729, 1973 Ed. F.J. WEINBERG Academic Press London et New York C.R. Acad. Sc. Paris série C, 277, 331, 1973
- 9 M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 827, 55, 1958
- 10 L.R. SOCHET Thèse, Lille 1967 Enreg. CNRS AO 1398
- 11 A.L. OLSEN, L.W. NICHOLS et A.K. ROGERS Appl. Optics 954, 11, 1972
- 12 J.P. SAWERYSYN Thèse 3ème Cycle, Lille 1969, fig. 2, Enreg. CNRS T 28659
- 13 D.M. SUTLER et J.E. BROCK Proc. Ind. Acad. Sciences 266, 63, 1953
 A.M. DIAMY, R. BAN-AIM et P. LAFFITTE Bull. Soc. Chim. p. 1281, 1967
- 14 Tables et diagrammes thermodynamiques. K. RAZNJEVIC Ed. Eyrolles p. 262, 1970

- 15 Physical properties of hydrocarbons. R.W. GALLANT. vol. 1. Ed. Gulf Publishing Company. p. 6, 1968
- 16 L. DELFOSSE Thèse 3ème cycle, Lille 1970, fig.9
 L. DELFOSSE, C. BAILLET et M. LUCQUIN C.R. Acad. Sc. Paris 1446, 272, 1971
- 17 S. ANTONIK, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. Fr. 902, 1972
- 18 S. ANTONIK, L. DELFOSSE et C. BAILLET Bull. Soc. Chim. Fr. 1887, 1973
- 19 A. MALINGREAU et J.C. DECHAUX Bull. Soc. Chim. Fr. 1896, 1973
- 20 M.H. ABRAHAM, A.G. DAVIES, D.R. LLEWELLYN, E.M. THAIN Anal. Chem. Acta 499, 17, 1957
- 21 C. WALLING, G. METZCER J. Amer. Chem. Soc. 5365, 81, 1959
- 22 V.S. VIGDERGAUZ, K.A. COLBERT, R.A. ZIMIN; D.L. GORSHUNOV Nefteckhimya 410, 2, 1962
- 23 A.P. BALLOD, N.L. GALALINTA, I.V. PASTSEVICH, A.V. TOPCHIEV, A.M. YANYULOKOV Nefteckhimya 924, 2, 1962
- 24 S. HYDEN Anal. Chem. 113, 35, 1963
- 25 S.W. BUKATA, L.L. ZABROCKI, M.F. Mc. LAUGHIN Anal. Chem. 885, 35, 1963
- 26 C.A. Mc DOWELL, S. SIFNIADES Can. J. Chem. 300, 41, 1963
- 27 J.C. COURTIER Méthodes Physiques d'Analyses (G.A.M.S.) p. 23, 1966
- 28 C.F. CULLIS and E. FERSCHT Comb. and Flame 185, 7, 1963
- 29 H. EWALD, G. OHLMANN et W. SCHIRMER Zeit. für Phys. Chim. 104, 234, 1967
- 30 J.P. SAWERYSYN et M. LUCQUIN Journées d'étude sur la chromatographie en phase gazeuse et liquide. Lille 1971. Conférence B 3
- 31 C.F. CULLIS and E. FERSCHT Comb. and Flame 353, 7, 1963

- 23 -
32 - W.M. Mc NEVIN, P.F. URONE Anal. Chem. 1760, 25, 1953
 W.M. Mc NEVIN, P.F. URONE, M.L.B. OMIETANSKI, M.L. DUNTON 5th Sym. (Inter.) on the Combustion. Reinhold. New-York p. 402, 1955

33 - S. SANDLER, Yu. Ho CHUNG Anal. Chem. 1252, 30, 1958

34 - B.L. DUNICZ, D.D. PERRIN, D.W.G. STYLE Trans. Far. Soc. 1210, 47, 1951

35 - C.N. SATTERFIELD and R.E. WIISON Ind. Eng. Chem. 998, 46, 1954

CHAPITRE II

OBSERVATIONS ET ENREGISTREMENTS DES COMPORTEMENTS PHYSIQUES DE LA REACTION

1 - EVOLUTION GLOBALE DES PHENOMENES

- 1.1 ETUDE MORPHOLOGIQUE
 - 1.1.1 Diagrammes isochores
 - 1.1.2 Diagramme isotherme
- 1.2 DIVERS COMPORTEMENTS PHYSIQUES DE LA REACTION LENTE
- 1.3 DIVERS COMPORTEMENTS PHYSIQUES DES FLAMMES FROIDES
 - 1.3.1 Evolution des amplitudes maximums de l'émission lumineuse I_M et de la température ΔT_M en fonction de la température
 - 1.3.2 Etablissement d'un chemin réactionnel.

2 - EVOLUTION SPATIALE DES PHENOMENES

- 2.1 ETUDE THE RMOMETRIQUE
 - 2.1.1 Gradients de température liés à l'introduction des gaz dans un réacteur sphérique
 - 2.2.2 Gradients de température engendrés par la réaction
 - 2.2.2.1 Dans le domaine de basse température

2.2.2.2 Dans le domaine de haute température

- 2.2 OBSERVATIONS ET ENREGISTREMENTS DES PHENOMENES AU MOYEN DE RECEPTEURS PHOTOELECTRIQUES D'IMAGE
 - 2.2.1 Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de basse température
 - 2.2.2 Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de haute température.

3 - CONCLUSION

CHAPITRE II

OBSERVATIONS ET ENREGISTREMENTS DES DIVERS COMPORTEMENTS PHYSIQUES DE LA REACTION

1 - EVOLUTION GLOBALE DES PHENOMENES

1.1 ETUDE MORPHOLOGIQUE

L'utilisation des diverses méthodes globales décrites dans le chapitre I permet l'établissement des domaines où la réaction présente le même comportement.

1.1.1 Diagrammes isochores

C'est le diagramme isochore qui illustre le mieux la très grande variété des phénomènes d'oxydation et de combustion observés en système statique non agité. Le diagramme isochore 50% i $C_4H_{10} - O_2$, réalisé avec le réacteur recouvert d'acide borique (1, 2), en est un exemple (fig. 17).

Il définit, en fonction de la pression et de la température initiales des réactifs, le domaine des flammes froides périodiques (F.F) dont la multiplicité s'élève à 4, celui de l'inflammation normale de second stade (F.N₂) et de l'inflammation normale (F.N) et enfin, le domaine de réaction lente de basse température (R.L.B.T) avec et sans pic d'arrêt (P.A.B.T) et celui de la réaction lente de haute température (R.L.H.T). Le pic d'arrêt de haute température n'ayant fait l'objet d'aucune étude particulière, nous n'en avons pas déterminé le domaine d'existence. Notons enfin, comme c'est généralement le cas de l'oxydation des hydrocarbures, l'existence d'une zone de transition entre les domaines "purs" d'oxydation de basse et de haute température se caractérisant par un coefficient négatif de température (C.N.T). Il exprime le fait que la vitesse globale de la réaction diminue quand on élève la température.

Le comportement global de ces différents types de réaction est illustré par les enregistrements thermométriques effectués entre 280 et 450°C environ, sur les isobares 443 et 310 torr (fig. 18 et 19). Le passage du régime

- 26 -





Fig. 18









d'oxydation à celui de combustion se traduit, dans des conditions favorables, par une cassure sur les enregistrements thermométriques (fig. 18, T = 285°C) et (fig. 19, T = 421°C). Sur lafigure 18, C₁ repère la présence d'un "résidu" de flamme froide, C₂ la température maximum de la réaction lente de haute température qui conduit à l'inflammation normale.

A la différence de TOWNEND (3), qui met en évidence un seul lobe à basse température avec un mélange air-isobutane, nous observons deux lobes sur la limite séparant les domaines F.F et F.N₂. La présence de ces lobes est également constatée sur les diagrammes isochores 50 % iC₄H₁₀ - 0₂ avec un réacteur recouvert de KCl (§ 3, fig. 38) ou en silice (fig. 20).

D'autre part en opérant avec un mélange plus riche en oxygène, le premier lobe s'accentue alors que le second disparaît. El semble être remplacé par un domaine fermé d'inflammation normale de troisième stade (F.N₃) (fig. 21). Ce type d'inflammation normale apparaît après le passage de deux flammes froides, alors que celle de second stade n'en nécessite qu'une seule.

1.1.2 Diagramme isotherme

L'étude des divers aspects physiques de la réaction lente de basse température est entreprise à 310°C avec le réacteur sphérique non recouvert (4, 2).

Le diagramme isotherme obtenu met en évidence les domaines F.F et R.L.B.T que nous avons déjà notés précédemment. Cependant le domaine de réaction lente peut se subdiviser en trois zones (fig. 22) :

- la zone de réaction lente seule (R.L.B.T seule)
- celle de la réaction lente présentant un pic d'arrêt séparé de son maximum de vitesse (R.L.B.T + P.A.B.T séparés)
- et enfin, la zone pour laquelle le maximum de vitesse et le pic d'arrêt sont superposés (R.L.B.T. et P.A.B.T superposés).

Considérons à présent les divers aspects physiques de la réaction lente dans chacune de ces zones.

1.2 DIVERS COMPORTEMENTS PHYSIQUES DE LA REACTION LENTE

Sur l'isobare 250 torr et pour trois pourcentages molaires types, nous enregistrons simultanément (4, 2) : l'émission lumineuse I, la dérivée

- 27 -





(BUS LILLE)

Fig. 26

de la variation de pression $d(\Delta P)/dt$ et la variation de température ΔT (fig.23).

Nous constatons que les enregistrements $d(\Delta P)/dt$ et ΔT présentent la même allure en fonction du temps. Nous les assimilerons tous deux à la vitesse globale de la réaction. Un léger décalage est par contre observé avec l'émission lumineuse. Examinons plus particulièrement les enregistrements ΔT :

- <u>A l'instant initial</u>

L'introduction des gaz initiaux dans le réacteur provoque un déséquilibre thermique (5, 6) qui se traduit sur les courbes par un pic initial positif ou négatif selon les conditions opératoires.

Il résulte du « roidissement instantané de l'enceinte réactionnelle, suivi immédiatement d'un échauffement du milieu provoqué par la compression quasi-adiabatique des gaz.

L'importance relative de ces deux effets thermiques dépend (2) de la pression, de la composition du mélange comburant-combustible introduit, et de la température initiale régnant dans le réacteur (fig. 18 et 19). Les deux effets sont, dans certains cas, séparés dans le temps (fig. 18 et 19). Enfin, ils dépendent de façon déterminante de la géométrie même du réacteur (7). L'étude comparative des effets thermiques liés à l'introduction des gaz dans un réacteur sphérique et dans un réacteur cylindrique, de volumes sensiblement égaux, révèle (7) :

- qu'il se crée des gradients thermiques importants dans le réacteur sphérique alors que dans le réacteur cylindrique, la température se répartit de façon homogène, sauf au voisinage de la paroi,

- que les élévations de température initiales sont beaucoup plus importantes dans le réacteur sphérique que cylindrique,

- et enfin, que les pertes de chaleur s'effectue essentiellement par conduction dans le réacteur cylindrique, par conduction et convection dans le réacteur sphérique.

Du point de vue pratique, si ce déséquilibre thermique permet de définir correctement le temps zéro sur les enregistrements thermométriques, il rend problématique toute mesure physico-chimique effectuée à l'instant initial et plus particulièrement l'étude des réactions immédiates (8).

- 28 -

- En fin de réaction

Pour des pourcentages molaires supérieurs à 35% en hydrocarbure, un pic d'arrêt apparaît dans les dernières étapes de la réaction. Il se manifeste, conjointement à une brusque émission lumineuse, par une accélération momentanée de la vitesse, suivie d'un arrêt rapide de la réaction qui, du point de vue thermique, se traduit par une chute brutale de la température. Ce comportement thermique de fin de réaction a déjà été signalé par de nombreux auteurs (9 - 13) et notamment par VANPEE (9) qui l'attribuait à une disparition quasi-complète de l'oxygène du milieu réactionnel. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement (14, 15).

Un nouvel aspect du pic d'arrêt est mis en évidence dans la zone de superposition (courbe trans 80% RH).

En effet, pour des mélanges très riches en combustible, le pic d'arrêt s manifeste également par une pulsation de pression, consécutive à une élévation momentanée de la température. Quand on fait croître la pression du mélange comburant-combustible (fig. 2⁴), le caractère explosif du phénomène s'amplifie, et on passe d'une manière qui semble continue à la flamme froide. Cette continuité, également observée par la mesure de la variation de pression dans l'oxydation du butane (16), n'est qu'apparente. En effet, si l'on étudie l'évolution du maximum de l'émission lumineuse I_M et celui de la variation de température ΔT_M en fonction de la pression initiale du mélange (fig. 25), on met en évidence sur les courbes une discontinuité correspondant à la limite extrapolée du domaine des flammes froides. Dans ces conditions, il n'existe pas de continuité réelle entre le pic d'arrêt et les flammes froides dans la zone de superposition, malgré l'identité de leurs aspects macroscopiques.

D'autre part, en mesurant la vitesse d'oxydation de haute température du formaldéhyde à l'aide d'un thermomètre à résistance, VANPEE (9) a observé un arrêt plus ou moins brusque en fin de réaction pour des mélanges riches en combustible. En effectuant des mesures identiques avec un réacteur recouvert d'anhydride borique (9), une pulsation thermique vient alors précéder la chute de température. Nous pouvons donc penser à priori que ce type de recouvrement va accentuer le caractère explosif du pic d'arrêt.

En effet, comme le montrent certains auteurs (17, 18), l'acide borique

- 29 -

comme son anhydride, limite considérablemenet la décomposition hétérogène de HO_2° et H_2O_2 . IL en est probablement de même des peroxydes organiques à poids moléculaire peu élevé. Cette propriété est importante car le pic d'arrêt semble résulter de la décomposition d'un peroxyde (19).

Nous avons donc réalisé les enregistrements simultanés de I, $d(\Delta P)/dt$ et ΔT en fonction du temps pour divers pourcentages molaires en isobutane avec un réacteur recouvert d'acide borique. Nous ne représentons (fig. 26) que les courbes obtenues avec les mélanges 50 et 80%, qui appartiennent à chacune des zones d'existence du pic d'arrêt.

A la différence de ce que nous avons obtenu avec le réacteur non traité, le pic d'arrêt se aanifeste du point de vue thermique par une légère élévation de la température dans tout le domaine d'existence. Elle est de l'ordre de 0,15°C et ne dépasse guère 0,3°C dans le cas le plus favorable c'est-à-dire à haute pression et basse température. Ce résultat semble donc confirmer l'idée que le pic d'arrêt est un phénomène mettant en jeu des peroxydes. Avec un réacteur traité avec KC1 (1), le comportement thermique du pic d'arrêt est le même qu'avec un réacteur non traité. Une inhibition très marquée apparaît toutefois avec ce recouvrement.

Ces expériences nous ont conduit à envisager une étude systématique de l'influence des parois sur l'oxydation et la combustion de basse température de l'isobutane que nous exposons dans le chapitre 3.

1.3 DIVERS COMPORTEMENTS PHYSIQUES DES FLAMMES FROIDES

1.3.1 Evolution des amplitudes maximums de l'émission lumineuse I_M et de la température ΔT_M en fonction de la température

Cette étude est réalisée entre 280 et 440°C sur les isobares 443, 360 et 310 torr (fig. 27). Son intérêt est, d'une part de visualiser les transitions entre les divers régimes d'oxydation et de combustion dans les domaines de basse et haute température et, comme l'ont suggéré ANTONIK et LUCQUIN (20) à propos de courbes analogues, de déceler d'autre part l'apparition de mécanismes liés aux lobes de la limite d'inflammation froide et de second stade.

Etant donné la rapidité des flammes, les valeurs maximums I_M et ΔT_M

- 30 -









Fig. 29



sont certainement prises par défaut. Les enregistrements thermométriques obtenus sur les isobares 443 et 310 torr sont représentés sur les figures 18 et 19.

Du côté des basses températures, la transition entre la réaction lente et la première flamme froide s'effectue brutalement. Elle se manifeste par une brusque augmentation des amplitudes de IM et ΔT_{M° Il s'agit d'une limite nette, appelée de⁴ "première catégorie" (20). I_M et ΔT_M présentent ensuite un maximum très prononcé, mettant aussi en évidence une zone de réactivité importante du milieu réactionnel. Cet accroissement de réactivité se traduit par un abaissement de la limite d'inflammation normale de second stade, matérialisé par un lobe accentué.

Après ce premi: maximum, I_M décroît avec la température pour les trois isobares considérés. Au contraire, ΔT_M passe à nouveau par un maximum vers 320°C, qui s'accentue vers les basses pressions. Il n'existe pas aux pressions élevées (isobare 443 torr). Cette évolution nous suggère l'existence d'un lobe de flamme froide L' (20). Nous n'avons en fait décelé aucun lobe de ce type sur la limite d'explosion. Elle met cependant en évidence un second coefficient négatifi de température.

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

1.3.2 Etablissement d'un chemin réactionnel

Il s'agit d'un essai de confrontation expérimentale relative à des résultats obtenus au laboratoire par PERCHE et PEREZ (21) concernant la simulation des flammes froides et de leur périodicité.

D'après BARDWELL et HINSHELWOOD (22), la périodicité des flammes froides résulterait de la compétition en fonction de la température d'une étape de propagation et de rupture. Reprenant cette idée fondamentale, BEN-AIM et LUCOUIN (23) ont étudié théoriquement l'évolution du facteur de ramification en fonction de la température. Le "blocage" de la flamme froide serait réalisé quand le point figuratif du système atteint la limite réactionnelle, c'est-à-dire quand le facteur de ramification \$\overline\$ est_nul.Une condition critique d'oscillation est également

- 31 -

déterminée ; il y aurait périodicité lorsque l'énergie d'activation de l'étape de propagation E_p est inférieure à celle de la rupture E_r .

L'application à un calculateur analogique du schéma suivant :

$$I + X \xrightarrow{k_{p}} 2 X + Q$$

$$X \xrightarrow{k_{r}} \text{produit final} E_{r} = 2 E_{p}$$

avec un apport initial X_0 de centres actifs (21), a permis d'une part de vérifier qu'il est possible, avec un tel modèle, d'obtenir des oscillations en tenant compte de la consommation du réactif initial I et d'autre part, de modifier la théorie précédemment émise (23) en montrant que l'évolution de la concentration instantanée du réactif initial I en fonction de la température du milieu oscille autour d'une position d'équilibre correspondant à la valeur nulle de ϕ (fig. 29a). C'est ce point que nous allons tenter de vérifier expérimentalement (fig. 29b).

L'analyse des produits initiaux au sommet des enregistrements correspondant à chaque flamme froide s'étant avérée difficile par suite de la trop grande rapidité du phénomène, nous déterminons la position des poinds figuratifs a, c et e en prenant la valeur moyenne des pressions relevées de part et d'autre de l'explosion considérée (fig. 28). Les pressions instantanées de l'oxygène et de l'isobutane sont évaluées par chromatographie en phase gazeuse. Nous soustrayons à chaque valeur de la pression partielle d'oxygène la quantité correspondant à celle détectée après le pic d'arrêt. En effet, sachant que le pic d'arrêt consomme les dernières traces d'oxygène (15), la quantité dosée après le phénomène représente la part due au volume mort de notre réacteur. Nous effectuons la même correction pour l'isobutane. Les conditions initiales déterminent l'origine du chemin réactionnel dans le domaine de la troisième flamme froide. Al'apparition d'une flamme, le point représentatif sort de la zone d'explosion (a, c, e) puis revient dans le domaine de la flamme inférieure (b et d). Après la troisième flamme, il se retrouve dans la zone de réaction lente (f). Les points g et h représentent l'évolution du système au sommet de la réaction lente et du pic d'arrêt.

Nous constatons donc expérimentalement, que le point figuratif du système semble effectivement sortir du domaine d'explosion froide et osciller autour d'une position d'équilibre dont nous ne pouvons pas préciser le lieu. Il convient

- 32 -

en effet de remarquer que le chemin réactionnel reporté sur le diagramme isocho n'est qu'une projection du véritable chemin réactionnel décrit par le système dans un espace à trois dimensions (P. T et % RH).

2 - EVOLUTION SPATIALE DES PHENOMENES

La distribution de température au sein d'un milieu réactionnel autochauffant dépend de la nature des échanges de chaleur qui ont lieu entre ce milieu et son environnement. Trois modes de transmission de chaleur peuvent intervenir a priori :

- la conduction,
- la convection,
- et le rayonnemer

L'importance relative de ces trois modes de transmission est liée aux propriétés physiques des réactifs mis en jeu, ainsi qu'aux caractéristiques thermiques du système réacteur-four qui les entoure.

La théorie thermique développée respectivement par SEMENOV (24) et FRANK-KAMENETSKII (25) est basée sur des échanges de chaleur purement conductifs. SEMENOV suppose que la distribution de la température à l'intérieur du volume réactionnel est uniforme et que les échanges de chaleur ne s'effectuent qu'à la paroi du réacteur. En fait, une répartition uniforme de la température ne peut se produire que lorsque le système réactionnel auto-chauffant (gaz ou liquide) est soumis à des courants de convection intenses (agitation rapide et artificielle par exemple) ou bien, dans le cas d'un solide auto-chauffant de conductivité thermique élevée, plongé dans un fluide de faible conductivité. Il existe deux cas importants où cette répartition n'est pas réalisée :

- réactifs auto-chauffants gazeux non agités

- solides ou liquides entourés d'un milieu de conductivité comparable.

C'est pour les deux cas précédents que la théorie a été originellement proposée.

FRANK-KAMENETSKII tient compte du gradient de température existant dans le réacteur et propose une relation donnant l'élévation de température critique du milieu $\Delta T_{Cr.}$, au delà de laquelle il y aurait explosion, en fonction de l'abscisse du point réactionnel considéré et de la forme géométrique du

- 33 -

réacteur. Appliquée au centre d'un réacteur sphérique, cette relation s'écrit :

$$\Delta T_{\rm Cr.} = 1,6 \ {\rm RT_o}^2 / E$$

- R : constante des gaz parfaits
- T_o : température initiale du réacteur

E : énergie d'activation de la réaction

expression qui n'est valable qu'en <u>régime purement conductif</u>. De plus, elle suppose que la température du milieu réactionnel et celle de la paroi T_o sont égales et que <u>la température du milieu est maximale au centre du réacteur</u>.

L'intervention de la convection peut être décelée par la mise en évidence de profils thermiques asymétriques dans le réacteur. Si la composition et les propriétés physiques du milieu réactionnel sont connues, il est également possible de prévoir son apparition à partir des nombres caractéristiques. FRANK-KAMENETSKII (25, p. 213) considère que les courants convectifs ne sont plus négligeables pour un nombre de Grashof supérieur à 10⁴.

Le nombre de Grashof s'écrit :

$$Gr = \frac{g \cdot d^3 \beta \cdot \Delta T}{2}$$

avec :

- g : accélération de la pesanteur

- d : diamètre du réacteur

- β : coefficient de dilatation cubique des gaz
- -ν : viscosité cinématique

- AT : écart de température relevé entre la paroi et le centre du réacteur.

TYLER (26) montre expérimentalement que les échanges de chaleur par convection peuvent intervenir pour des conditions paramétriques équivalentes à des valeurs du nombre de Grashof bien plus faibles.

En déterminant le nombre de Rayleigh, qui est égal à :

$$Ra = \frac{Gr \times Pr}{8}$$

si l'on se réfère à la définition du nombre de Grashof utilisé par FRANK-KAMENETSKII, Pr symbolisant le nombre de Prandl, TYLER constate que les transferts de chaleur s'effectuent :

- par conduction pure pour Ra < 100

- 34 -

- par conduction et convection pour 10^2 < Ra < 10^3 , la valeur critique du nombre de Rayleigh indiquant l'apparaition notable de la convection étant 600,
 - par convection essentiellement pour Ra $> 10^3$.

Aux températures généralement mises en oeuvre, le nombre de Prandl pour les gaz est sensiblement égal à 0,75, ce qui permet de déduire une correspondance entre les valeurs du nombre de Rayleigh et celles du nombre de Grashof. Compte tenu des résultats de TYLER, la valeur critique du nombre de Grashof proposée par FRANK-KAMENETSKII est trop élevée. Elle devient égale à 6.10³ environ.

Le calcul approximatif du nombre de Grashof fournit les valeurs suivantes à 314°C (cf. annexe II) :

- dans le domaine de reaction lente, pour une pression initiale allant de 160 à 210 torr, Gr varierait de 4,1.10³ à 2,0.10⁴
- dans le domaine des flammes froides, à 335 torr par exemple, Gr serait 104 égal à 13,7 lors du passage de la première flamme froide.

Dans nos conditions opératoires, nous constatons que la valeur critique du nombre de Grashof est atteinte dans le domaine de réaction lente, près de la limite du domaine des flammes froides, ce qui suggère :

- la prépondérance des échanges de chaleur par conduction dans le domaine de réaction lente, à basse pression, la convection intervenant quand on approche le domaine des flammes froides,
- celle des échanges de chaleur conductifs-convectifs dans le domaine des flammes froides, la convection étant le mode de transmission prépondérant.

Dès 1948, KING (27) motait le rôle essentiel que pouvaient jouer les courants convectifs dans les phénomènes d'oxydation et de combustion. Deux exemples significatifs peuvent être cités :

- l'étude en dynamique de l'oxydation d'un mélange pentane-air dans un réacteur cylindrique en "Pyrex" montre que l'importance du coefficient négatif de température dépend de la position verticale ou horizontale du réacteur,
- l'augmentation du rapport S/V d'un réacteur obtenue par remplissage conduit à une inhibition de la réaction indépendante de la nature du remplissage. L'inhibition observée résulterait simplement de la disparition des courants convectifs entraînant une diminution importante des

- 35 -

échanges thermiques et des réactifs. L'influence du remplissage serait d'abord d'origine physique.

D'autre part, la présence de courants de convection dans un système réactionnel peut également expliquer l'obtention d'énergie. d'activation globales apparemment plus élevées à basse température qu'à haute température (28, 29) sans faire l'hypothèse d'un changement de mécanisme chimique.

Ces divers exemples montrent tout l'intérêt qu'il y a de déterminer l'existence ou non des transferts de chaleur par convection.

L'étude systématique de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion s'impose donc pour éviter toute erreur grossière d'interprétation.

Conjointement à une méthode thermométrique, nous proposons l'emploi d'une nouvelle méthode d'observation et d'enregistrement de ces phénomènes basée sur l'émission lumineuse qui les accompagne (30). Le principe et la mise en oeuvre de ces méthodes ont été décrits dans le chapitre I.

2.1 ETUDE THERMOMETRIQUE

Deux étapes caractérisent l'évolution thermique d'un mélange comburantcombustible introduit dans un réacteur.

- une étape de pré-chauffage conduisant les gaz initiaux de la température ambiante à celle du réacteur,

- une étape d'auto-chauffage due à l'exothermicité de la réaction.

2.1.1 Gradients de température liés à l'introduction des gaz dans un réacteur sphérique

Afin d'éliminer l'apport calorifique dû à la réaction, nous opérons d'abord avec un mélange équimoléculaire isobutane-argon. Les conditions paramétriques sont les suivantes : T (réacteur) = 300°C et P = 200 torr. L'admission de ce mélange inerte engendre momentanément, sur le diamètre horizontal du réacteur, un profil thermique présentant deux maximums situés à 1,5 et 2 cm de la paroi (fig. 30). Le gradient de température relevé entre ces maximums et la paroi est supérieur à 40°C. A 5 mm de la paroi, l'effet thermique lié à l'introduction se manifeste d'abord par un refroidissement suivi instantanément de l'échauffement dû à la compression quasi-adiabatique des gaz,

- 36 -











Fig. 32 Elévation maximale de température de la réaction lente en fonction de la pression initiale, au sommet (1), au centre (2), et au bas du réacteur (3).

Mélange $i - C_4 H_{10} - O_2$ (1-1), T = 314°C



Fig. 33 Enregistrements thermométriques simultanés de quatre flammes froides.

contrairement aux autres points où seul l'un des deux aspects thermiques est détecté. Quand on remplace l'argon par de l'oxygène, l'allure du profil thermique est conservée (fig. 30). L'influence de la réaction apparaît donc négligeable dans les conditions paramétriques envisagées.

En opérant à température ambiante avec de l'argon, BEN AIM-BIQUART (7) a également mis en évidence un profil thermique à deux maximums dans un réacteur sphérique. Ces résultats confirment la prépondérance des échanges de chaleur par convection entre les gaz introduits et la paroi du réacteur.

Au bout de quelques secondes, l'équilibre thermique s'établit à nouveau dans nos conditions opératoires. Il est très voisin de celui observé sous vide, juste avant l'introduction des gaz (fig. 30). Un gradient thermique inférieur à l°C subsiste dans le réacteur en absence de toute réaction. Si les gaz réagissent, ce gradient thermique s'accentue. La transition entre le préchauffage des gaz et la réaction est parfois si rapide que les effets thermiques liés à l'introduction des réactifs déterminent le comportement de la réaction. Trois régimes peuvent alors intervenir :

- un régime stationnaire se manifestant par une réaction lente dont l'élévation maximale de température apparaît au centre du réacteur,
- un régime non stationnaire se traduisant par une augmentation rapide de la température. Cette évolution thermique du milieu conduit à une explosion dont le maximum d'intensité est situé au centre du réacteur,
- un régime non stationnaire donnant également naissance à une explosion, mais dont l'élévation maximale de température est obtenue prés des parois. Une explosion annulaire se développe alors dans le réacteur.

Ces divers régimes ont été observés expérimentalement par GRAY et LEE (31) avec le nitrate de méthyle et étudiés théoriquement par MERZHANOV et coll. (32) dans le cadre d'une théorie thermique des explosions.

2.2.2 Gradients de température engendrés par la réaction

Il est bien connu que les réactions non isothermes favorisent la formation de gradients de température dans le réacteur. Si leur constante de vitesse dépend de la température et si d'autre part elle vérifie la loi d'Arrhenius, un gradient de température ΔT dans le réacteur entraîne une incertitude relative sur la constante de vitesse k de E $\Delta T/4$,6 T². Pour un gradient aussi petit que l°K, une réaction dont l'énergie d'activation E serait par exemple 40 Kcal, verrait sa constante de vitesse estimée à 2,5 % près

- 37 -

à 570°K. Si l'écart de température engendré par la réaction s'élève à 10°K, k est évalué à 25% près. Afin d'améliorer la précision des constantes de vitesse déterminées dans des conditions non isothermes, et par suite celle des énergies d'activation, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude théorique et expérimentale de ces gradients de température (33-41).

2.2.2.1 Dans le domaine de basse température <u>Cas de la réaction lente</u>

L'introduction du mélange équimoléculaire $iC_4H_{10}^{-0}O_2 \ge 300^\circ$ C et 200 torr conduit à une réaction lente. Elle atteint son élévation maximale de température au centre du réacteur (fig. 31). On relève un gradient maximum de 15°C environ entre le centre et la paroi. Le profil thermique engendré sur le diamètre horizontal du réacteur présente une allure parabolique qui confirme la prépondérance des échanges de chaleur par conduction dans les conditions de l'expérience.

La connaissance de l'évolution thermique de la réaction selon l'axe vertical du réacteur nous paraissant plus significative, nous avons entrepris une étude thermométrique de la réaction avec le réacteur en "Pyrex" pourvu d'une face optique et de trois ajutages dont la position permet l'introduction de couples thermo-électriques au sommet (1), au centre (2) et en bas du réacteur (3). Cette étude, d'abord réalisée à l'aide de trois enregistreurs "Servotrace", a été reprise, pour confirmation, en utilisant un oscilloscope à mémoire TEKTRONIX type 464 B à deux voies simultanées, couplées chacune à un amplificateur opérationnel de gain 1000. Seules les évolutions thermiques de la réaction au sommet et au centre du réacteur ont été suivies avec l'oscilloscope. Notons qu'un léger déplacement des limites a eu lieu entre les deux séries de manipulations, puisque la limite séparant le domaine de la réaction lente de celui des flammes froides est passée de 220 torr à 195 torr à 314°C pour le mélange équimolaire $iC_4H_{10}^{-0}2$.

A 314°C et pour une pression de 150 torr, la réaction lente est d'abord détectée au centre du réacteur. Elle y atteint également son élévation maximale de température. Quand on élève la pression initiale du mélange comburant-combustible (fig. 32), l'écart de température relevé entre le bas et le centre du réacteur augmente, alors qu'il diminue entre le centre et le sommet.

- 38 -

A la limite du domaine des flammes froides, les élévations maximales de température sont identiques entre le centre et le sommet (fig. 32) ou très voisines (photo 1). Mais, si la réaction lente est encore décelée en premier lieu au centre du réacteur, c'est au sommet où le maximum de température est d'abord détecté.

L'évolution du comportement thermique de la réaction quand on élève la pression initiale (fig. 32) traduit la formation d'un profil asymétrique de température sur l'axe vertical du réacteur qui met en évidence l'apparition de transferts de chaleur par convection libre (29).

Cas des flammes froides

Le déplacement gressif de la zone de réactivité maximale vers le sommet du réacteur se confirme dans le domaine des flammes froides quand on élève la pression. C'est en effet au sommet du réacteur que la première flamme froide est d'abord décelée (photo 2 , planche I). Il en sera de même pour chaque flamme froide. De plus, le gradient vertical de température tend à s'accentuer. Ainsi, à 335 torr, il existe un rapport voisin de 10 entre les températures repérées au sommet et en bas du réacteur lors du passage des quatre flammes froides (fig. 33). Ce rapport, qui s'est avéré indépendant de la réponse des couples thermo-électriques, montre l'échauffement privilégié du sommet au cours de la réaction. Cet échauffement confirme la présence des courants de convection libre dans les conditions de température et de pression envisagées, comme le suggérait notre estimation du nombre de Grashof.

Le dédoublement observé sur les enregistrements thermométriques réalisés au sommet du réacteur (fig. 33 et photo 5, planche II), révèle un double passage de la flamme sur la jonction de mesure, ce qui suppose une inversion de son sens de propagation. Chaque flamme froide prend donc naissance près du sommet du réacteur, se propage plus ou moins vers le centre, puis remonte.

En augmentant la pression, la périodicité des flammes froides s'estompe (photos 6, 7 et 8, planche II). Seule la première flamme froide paraît subsister. Elle conduit à la formation d'une flamme normale de second stade (F.N₂).

Cas des flammes normales de second stade

Les deux stades sont bien séparés sur la photo 9 (planche ID). Comme

- 39 -



Photo 2 :	l flamme froide
	(limite du domaine)

$$^{1}C_{4}^{H}_{10}^{-0}_{2}$$
 1-1
T = 314°C P = 200 torr



Photo 3 :	1 flamme froide	
	$iC_4H_{10}-O_2$	1-1
	$T = 314^{\circ}C$	P = 217 torm







PLANCHE II





sommet

centre

Photo 6: 5 flammes froides

$$iC_4H_{10}-O_2$$
 1-1
T = 314°C P = 390 torr



Photo 7: 5 (?) flammes froides

$$iC_4H_{10}-O_2$$
 1-1
T = 314°C P = 430 torr









$$iC_4H_{10}-O_2$$
 1-1
T = 314°C P = **5**09 torr



PLANCHE III



Photo 11	:	Réaction températu	lente ire	de	haute
		iC ₄ H ₁₀ -C	2	1-	- 1

$$T = 407^{\circ}C$$
 $P = 285$ torr



Photo 12: Réaction lente de haute tem-
pérature (limite du domaine
des flammes normales) $iC_4H_{10}-O_2$ 1-1 $T = 407^{\circ}C$ P = 314 torr



<u>Photo 13</u>: Flamme normale $iC_4H_{10}-O_2$ 1-1 T = 407°C P = 334 torr

(mêmes conditions)

Photo 14 : Pics d'introduction



toutes les flammes froides, la flamme froide qui donne naissance à l'inflammation normale apparaît d'abord au sommet du réacteur. Il est par contre impossible de situer le lieu de naissance de la flamme normale, sa vitesse de propagation étant bien supérieure à la vitesse de balayage utilisée.

2.2.2.2. Dans le domaine de haute température

Cas de la réaction lente

Comme dans le domaine de basse température, la réaction lente de haute température est, à faible pression initiale, d'abord décelée au centre du réacteur. Elle y atteint également son élévation maximale de température (photos 10 et 11, planche III).

Quand on élève la pression, la zone de réactivité maximale tend également vers le sommet du réacteur. Près de la limite du domaine des flammes normales (photo 12, planche III), l'élévation de température est maximale près du sommet.

Cas de flammes normales

La photo 14 (planche III) montre que la réaction démarre au centre du réacteur, alors que la flamme normale semble apparaître près du sommet (photo 13, planche III).

En conclusinn, si la méthode thermométrique s'avère intéressante pour suivre l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion, le caractère assez ponctuel des informations qu'elle fournit peut conduire à des erreurs d'interprétation. Cet inconvénient majeur est évité par le couplage d'un tube intensificateur d'image et d'une caméra, qui permet l'enregistrement de l'évolution spatiale des phénomènes dans tout le réacteur.

2.2 OBSERVATIONS ET ENREGISTREMENTS DES PHENOMENES AU MOYEN DE RECEPTEURS PHOTOELECTRIQUES D'IMAGE

2.2.1 Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de basse température

A 290°C, (planche IV), comme à 314°C, la réaction lente présente son intensité maximale au centre du réacteur à basse pression. En fin de réaction, le

PLANCHE IV

EVOLUTION SPATIALE



N.B. : Montage réalisé en prenant 3 images successives toutes les 48 images

pic d'arrêt se manifeste par une soudaine illumination de la zone réactionnelle confirmant son caractère essentiellement homogène. Quand on élève la pression, la zone de réactivité maximale de la réaction se déplace progressivement du centre vers le sommet du réacteur.

A la limite des domaines de réaction lente et des flammes froides, la réaction se répartit principalement dans la moitié supérieure du réacteur. La première flamme froide apparaît au sommet du réacteur par une zone lumineuse, localisée, plus intense que celle émise par la réaction lente. Elle ne se propage pas.

Dans le domaine des flammes froides, chaque flamme prend naissance au sommet du réacteur, se propage plus ou moins vers sa partie inférieure, puis son sens de propagation s'inverse, et elle disparaît (clichés 1 à 60, planche V). La naissance systématique des flammes froides au sommet du réacteur, et leur retour vers le sommet selon l'axe vertical du réacteur résultent manifestement des courants de convection libres engendrés par l'exothermicité de la réaction. Ces faits expérimentaux sont incompatibles avec l'hypothèse d'une cinétique hétérogène prépondérante. (42). Ils confirment et précisent l'interprétation de notre étude thermométrique, ainsi que d'autres travaux effectués soit en thermométrie (43) soit en interférométrie (44).

En augmentant la pression, la périodicité des flammes s'estompe. Seule la première flamme froide subciste et conduit à la formation d'une flamme normale dite de second stade (F.N. 2). Ces deux stades sont bien séparés sur les clichés l à 3 de la planche VI). On constate que la flamme normale prend également naissance au sommet du réacteur. Elle se caractérise par une luminance très intense. En opérant dans des conditions différentes, on peut obtenir une flamme normale dite de troisième stade (F.N₃), dont l'évolution est illustrée par la planche VII. Deux flammes froides sont devenues nécessaires pour initier l'inflammation normale. Sa vitesse de propagation, extrêmement élevée, provoque une déformation du front de flamme quand il heurte le fond du réacteur (clichés 69 et 70).

L'absence de tout retour de flamme normale vers la partie supérieure du réacteur est probablement due à leur très grande réactivité qui se traduit par une consommation quasi-complète des réactifs initiaux.

- 41 -

PLANCHE V

EVOLUTION SPATIALE D'UNE FLAMME FROIDE

 $iC_4H_{10}O_2$ 1-1 P = 282 torr T = 298°C

48 images/s . tube intensificateur d'image. 6,5 volts



PLANCHE VI

EVOLUTION SPATIALE DES FLAMMES NORMALES DE SECOND STADE (FN2)

i-C4^H10⁻⁰2 1-1



BUS

PLANCHE VII

EVOLUTION SPATIALE D'UNE FLAMME NORMALE DE TROISIEME STADE (FN3)

 $C_{3}H_{8}-O_{2}$ 1-1 P = 487 torr T = 290°C

48 images/s . Tube intensificateur d'image . 6,5 volts



PLANCHE VIII

EVOLUTION SPATIALE DES FLAMMES NORMALES

^{iC}4^H10⁻⁰2 1-1

 $T = 407^{\circ}C = 64 \text{ im./s}$ P = 527 torr 5 volts



Ш_й

P=210 torr 6,7 volts (limite du domaine)

FN 20 25

 $T=430^{\circ}C$ 16 im./s $T = 430^{\circ}C$ 64 im./s P = 434 torr 6,7 volts



12 images surexposées



<u>9</u>ប

5

10

1

2.2.2 Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de haute température

Quand on élève la température, l'intervalle de temps séparant les deux stades de l'inflammation normale F.N₂ se réduit considérablement. Ces deux stades paraissent accolés à 389°C (clichés 38 à 52 planche VI). La présence du couple thermoélectrique central, en contribuant aux pertes de chaleurs par conduction, modifie la répartition spatiale de la flamme. C'est pourquoi nous l'avons retiré pour les expériences qui vont suivre.

A 407°C et 527 torr, il n'est plus possible de distinguer si l'inflammation normale a lieu en deux stades ou non. Le phénomène est si rapide, que son émission lumineuse matérialise la turbulence des réactifs due à leur introduction dans le réacteur (clichés 8 à 18 planche VIII).

A 430°C et 210 torr, la réaction lente de haute température est devenue suffisamment intense pour amorcer directement une flamme normale (F.N). Comme toutes les autres flammes observées jusqu'à présent, la flamme normale prend naissance au sommet du réacteur et se propage très rapidement vers le bas (clichés 19 à 20, planche VIII). A pression plus élevée, dans le domaine d'inflammation normale proprement dit, la flamme semble se répartir instantanément dans tout le réacteur (clichés 33 à 38, planche VIII).

3 - CONCLUSION

Nous avons entrepris, dans la première partie de ce chapitre, une étude approfondie de la morphologie de la réaction et de ses divers comportements physiques en enregistrant ; la variation de pression ou sa dérivée en fonction du temps, l'émission lumineuse et la variation de température.

En ce qui concerne la réaction lente de basse température, la comparaison des enregistrements simultanés de ses divers aspects physiques montre que l'évolution thermique comme celle de la dérivée de la variation de pression nous permet de suivre la vitesse globale de la réaction.

L'étude thermométrique du pic d'arrêt est entreprise avec deux réacteurs : un réacteur en "Pyrex" non traité et un réacteur de même nature recouvert d'acide borique. Avec le réacteur non traité, un certain caractère explosif est mis en évidence pour les forts pourcentages molaires en hydrocarbure. En effet, conjointement à la brusque émission lumineuse et à l'accélération momentanée de la vitesse, le pic d'arrêt se manifeste par une pulsation de pression consécutive à une élévation soudaine de température. Nous montrons qu'il n'existe pas de réelle continuité entre ce phénomène et les flammes froides dans cette zone de concentration, malgré l'identité de leurs aspects macroscopiques. Avec le réacteur recouvert d'acide borique, le pic d'arrêt se manifeste également du point de vue thermique par une légère élévation de température, mais dans tout le domaine d'existence.

L'étude thermométrique des flammes froides révèle d'autre part l'existence de deux maximums de réactivité en fonction de la température : le premier est d'autant plus important que la pression est élevée, le second apparaît surtout vers les basses pressions. La présence de ces deux maximums se traduit par un coefficient négatif de température à l'intérieur du domaine des flammes froides.

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

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'évolution spatiale des différents phénomènes d'oxydation et de combustion que nous venons d'analyser globalement.

Conjointement à une méthode thermométrique, nous proposons une nouvelle méthode d'observation et d'enregistrement des phénomènes d'oxydation et de combustion basée sur l'émission lumineuse qui les accompagne : il s'agit de l'emploi d'un tube intensificateur d'image judicieusement couplé soit avec une caméra cinématographique soit avec un tube analyseur S.E.C. Dans ce dernier cas, les images peuvent être observées visuellement sur un moniteur ou bien mises en mémoire sur bandes magnétiques. En collaboration avec le laboratoire des Méthodes Spectrochimiques, nous avons pu, pour la première fois en système statique, observer et surtout enregistrer l'évolution spatiale de phénomènes aussi peu lumineux que la réaction lente, le pic d'arrêt et les flammes froides. Les clichés cinématographiques obtenus, ainsi que les enregistrements thermométriques réalisés soit sur le diamètre vertical du réacteur soit le long d'un diamètre horizontal mettent en évidence :

- une répartition pseudo-parabolique de la réaction lente de basse température avec un maximum situé au centre du réacteur, suggérant la prépondérance des échanges de chaleur par conduction,
- un déplacement progressif de la zone de réactivité maximale vers le sommet du réacteur quand on élève la pression, suggérant l'intervention de la convection libre.

Un gradient vertical de température s'installe dans le réacteur et conduit alors à l'apparition systématique des différents phénomènes explosifs observés (pic d'arrêt, flammes froides, flammes normales à stades multiples ou non) au sommet du réacteur. Ces phénomènes se propagent plus ou moins vers le bas du réacteur puis, si le réactif minoritaire n'est pas totalement consommé, remontent vers le sommet matérialisant ainsi le sens de circulation des courants de convection.

Contrairement à ce que l'on observe dans le domaine des flammes froides, le pic d'arrêt ne se propage pas dans le domaine de réaction lente de basse température à basse pression : il se manifeste par une soudaine illumination de toute l'enceinte réactionnelle, confirmant son caractère essentiellement homogène.

Ces divers résultats mettent en relief la très grande inhomogénéité des réactions d'oxydation et de combustion quand elles sont conduites en système statique non agité. Ils nous incitent à la plus grande réserve en ce qui concerne l'interprétation des résultats obtenus dans de gros réacteurs. En absence de toute agitation du milieu réactionnel, il y a donc lieu de réduire la dimension verticale du réacteur afin de minimiser le rôle joué par les transferts convectifs. A volume égal, l'emploi d'un réacteur cylindrique opérant en position horizontale est préférable au réacteur sphérique dont la géométrie favorise l'apparition des courants de convection libre.

Afin de déterminer plus précisément le rôle des gradients de température sur le comportement de la réaction, notamment sur la périodicité des flammes froides, la multiplicité des flammes normales et le nombre de lobes, une étude systématique de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion est envisagée dans un réacteur à agitation parfaite.

-=o0 0o=-

BIBLIOGRAPHIE

1	-	M. VAN DE STEENE Thèse 3ème cycle, LILLE, 1970
2	-	J.P. SAWERYSYN, M. VAN DE STEENE et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. p. 2013, 1971
3	_	D.T.A. TOWNEND Chem. Rev. 268, 259, 1937
4	- 1	J.P. SAWERYSYN Thèse 3ème cycle, LILLE, CNRS T 28659, 1969
5	-	M. VANPEE Bull. Soc. Chim. Belge 235, 64, 1955
6	-	D.H. FINE, P. GRAY et R. MAC KINVEN Proc. Roy. Soc. A 223, 316, 1970
7	-	J. BEN AIM-BIQUARD Thèse 3ème cycle Paris VI, 1972
8	-	J. BEN AIM-BIQUARD et A.M. DIAMY Bull. Soc. Chim. p. 4114, 1972
9	-	M. VANPEE Bull. Soc. Chim. Belge 285 et 468, 62, 1953
10	-	R. BEN AIM et M. LUCQUIN Rev. inst. France Pétrole 438, 4, 1958
11	-	A.P. ZEELENBERG et H.N. DE BROJN Comb. and Flame 281, 9, 1965
12	-	B.M. BINNER et CA.M. TIPPER Comb. and Flame 327, 9, 1965
13	-	A.M. DIAMY, R. BEN AIM et P. LAFFITTE Bull. Soc. Chim. p. 1281, 1967
14	-	J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 982, 65, 1968
15	-	J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET et M. LUCQUIN C.R. Acad. Scí. París, série C, 1954, 268, 1969
16	1	LO DECUAUY E LANCHAND O HEDMANE & M LUCOUTY

16 - J.C. DECHAUX, F. LANGRAND, G. HERMANT et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. p. 403, 1968

- 46 -

17	-	D.E. CHEANEY, D.A. DAVIS, D.E. DAVIS, J. PROTHERGE and A.D. WALSH 7th Symposium Intern. on Combustion. Butterworths. London p.183, 1959
18	-	D.E. HOARE, G.B. PEACOCK et B.M.D. RUXTON Trans. Faraday Soc. 2498, 63, 196
19	-	M. LEFEVRE et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 775, 94, 1965
20	-	S. ANTONIK et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1043, 10, 1968
21	-	A. PERCHE, A. PEREZ et M. LUCQUIN Comb. and Flame 179, 17, 1971
		A.PERCHE Thèse 3ème cycle, LILLE, 1970
22	-	J. BARDWELL and C. HINSHELWOOD Proc. Roy. Soc. 375, 205, 1951
23	-	R. BEN AIM et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 649, 56, 1959
24	-	N.N. SEMENOV Chemical kinetics and chain reactions. Oxford. Clarenton Press. 1935

- 25 A. FRANK-KAMENETSKII Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. Princeton University Press, 1955.
- 26 B.J. TYLER Comb. and Flame 90, 10, 1966
- 27 R.O. KING Can. J. Research 26, 36, 1948

R.O. KING, S. SANDLER and R. STROMM Can. J. Technc. 32, 102, 1953 R.O. KING, S. SANDLER and R. STROMM Can. J. Chem. Eng. 33, 1957

- 28 GERRI et KAUFMAN 10th Symposium inter. on Combustion The Combustion Institute p 227, 1965
- 29 P.G. ASHMORE, B.J. TYLER and T.A.B. WESLEY 11th Symposium Inter. on Combustion p 1133, 1967
- 30 J.P. SAWERYSYN, H. TOURBEZ, M. BRIDOUX et M. LUCQUIN Combustion institute European Symposium p 729, 1973 Ed. F.J. (VEINBERG. Academic Press London et New York C.R. Acad. Sc. Paris. Serie C p 331, 1973
- 31 P. GRAY et P.R. LEE 11th Symposium Inter. on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh p 1124, 1967

- 47 -
- 32 Y.G. ABRAMOV, V.T. GONTKOVSKAVA et A.G. MERZHANOV Izv. Akad. Nauk. SSSR 429, 1966 et 723, 5, 1966
- 33 B. LEWIS et G. VON ELBE Combustions, Flames and Explosions of gases Academic Press. Inc. N.Y. 1951
- 34 O.K. RICE J. Chem. Phys. 727, 8, 1940
- 35 P.L. CHAMBRE J. Chem. Phys. 1795, 20, 1952
- 36 H. ZATZKIS J. Appl. Phys. 895, 24, 1953
- 37 S.W. BENSON J. Chem. Phys. 46, 22, 1954
- 38 D.J. WILSON J. Phys. Chem. 653, 62, 1958
- 39 R.G. MORTIMER J. Phys. Chem. 1938, 67, 1963
- 40 T. BODDINGTON et P. GRAY Proc. Roy. Soc. London A 320, 71, 1970
- 41 H. GOODMAN et p. GRAY Trans. Far. Soc. 1, 66, 1970
- 42 J.G. ATHERTON, A.J. BROWN, G.A. LUCKETT et R.T. POLLARD 14th Symposium Inter. on Combustion. The Combustion Institute p 513, 1973
- 43 J.F. GRIFFITHS, B.F. GRAY et P. GRAY 13th Symposium Inter. On Combustion. The Combustion Institute p 239, 1971

44 - A. MELVIN Comb. and Flame 438, 13, 1969

CHAPITRE III

ETUDE DES EFFETS DE PAROIS

1 - GENERALITES

- 1.1 INFLUENCE DES PAROIS SUR LES REACTIONS EN CHAINES RAMIFIEES
- 1.2 CLASSIFICATION DES PAROIS EN FONCTION DE LEUR EFFET INHIBITEUR
- 1.3 INFLUENCE DES PARCES SUR L'OXYDATION ET LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES. CAS DE L'ISOBUTANE.

2 - INFLUENCE DES PAROIS SUR L'OXYDATION DE L'ISOBUTANE ENTRE 280 et 440°C

- 2.1 CHOIX ET OBTENTION DES SURFACES
- 2.2 MORPHOLOGIE
- 2.3 EVOLUTION DES DIVERS ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA REACTION LENTE
- 2.4 INTERPRETATION

3 - INFLUENCE DE LA DILUTION

- 3.1 INFLUENCE DE LA DILUTION SUR LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA REACTION LENTE
- 3.2 FORMATION DE L'ISOBUTENE A 300°C : MECANISME HODROGENE OU HETEROGENE ?
 - 3.2.1 Influence de la dilution sur les caractéristiques de la réaction lente
 - 3.2.2 Influence de la dilution sur la formation de l'isobutène
- 3.3 DISCUSSION SUR LES MECANISMES DE FORMATION EN PHASE HOMOGENE DE L'ISOBUTENE
 - 3.3.1 Etude de l'équilibre 2 en fonction de la température
 - 3.3.2 Etude de l'équilibre l en fonction de la température et de la pression d'oxygène
 - 3.3.3 Probabilité maximale d'obtention de l'oléfine à partir des radicaux peroxyle
 - 3.3.4 Probabilité de formation de l'isobutène et de l'oxyde d'isobutène à partir de la forme isomérisée
 - 3.3.5 Estimation de la contribution des deux modes de formation de

l'isobutène en phase homogène

4 - CONCLUSION

CHAPITRE III

ETUDE DES EFFETS DE PAROIS

1 - GENERALITES

Dans son livre intitulé "Etudes de dynamique chimique" 1884, VAN'T HOFF montre que la grandeur et la nature des parois du récipient dans lequel est effectuée une réaction chimique en phase gazeuse, peuvent avoir une influenc notable sur la cinétique de la réaction étudiée.

Les effets de parois sont typiques des réactions en chaînes. Ils se manifestent par une inhibition ou une initiation plus ou moins prononcée de la réaction, que l'on interprète généralement par la capture ou la formation de radicaux libres ou atomes porteurs de chaînes par les parois.

Envisageons plus particulièrement le cas des réactions en chaînes ramifiées.

1.1 INFLUENCE DES PAROIS SUR LES REACTIONS EN CHAINES RAMIFIEES

D'après le principe des concentrations partielles stationnaires postulé par SEMENOV (1), l'étude cinétique d'une réaction en chaînes ramifiées revient formellement à suivre l'évolution au cours du temps de la concentration n du centre actif à l'origine de la ramification.

Les étapes modifiant la concentration de ce centre en fonction du temps et des coordonnées du point réactionnel envisagé sont : l'initiation, la ramification, la rupture et la diffusion. Les étapes d'initiation ou d'amorçage de chaînes, ainsi que celles de leur rupture, peuvent être homogènes ou hétérogènes.

En supposant la réaction <u>isotherme</u>, l'évolution globale du centre actif est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = n_0 + (f-g)n + (f'-g')n^2 + D_0 \Delta n$$
(6)

avec

n_o : la vitesse d'initiation
f.n et f.'n² : les vitesses de ramification linéaire et quadratique
g.n et g.'n² : les vitesses de rupture linéaire et quadratique
D. Δn : la vitesse de diffusion du centre actif dont le coefficient de diffusion est D. Δ: opérateur laplacien
f, f, g et g': des facteurs de vitesse.

L'intégration de cette équation générale est complexe. Pour la résoudre, BURSIAN et SOROKIN (2) ont été conduits à faire un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- négliger la consommation des réactifs initiaux de façon à rendre constants les facteurs de vitesse f, f', g, g',

- négliger les vitesses de ramification et de rupture quadratiques,

- supposer infinie l'efficacité des parois à détruire les centres actifs,

- supposer maximum la concentration des centres actifs au centre de symétr du réacteur.

Ces deux dernières approximations définissent les conditions aux limi tes nécessaires à l'intégration.

La solution, déterminée dans le cas d'un réacteur constitué de deux plans parallèles séparés par une distance d, est une fonction complexe n(x, t), qui s'exprime sous la forme d'une série de FOURRIER. En ne considérant que le premier terme de la série, on en déduit la vitesse globale de la réaction :

$$\mathbf{v} = \frac{n_o}{\phi \cdot \Delta \tau} \left[\exp (\phi t) - 1 \right]$$
(7)

où $\Delta \tau$ représente la durée de vie moyenne du centre actif et ϕ le facteur global de ramification tel que :

$$\phi = f - g - \frac{\pi^2 D}{d}$$
 (8)

En groupant les termes "homogènes" et "hétérogènes", l'expression de ϕ s'écrit

- 34 -

$$\phi = \phi_h - \phi_d \tag{9}$$

L'étude de l'équation intégrée (7) montre que, lorsque le facteur de ramification devient positif, la vitesse d'initiation des chaînes n_0 par les parois ou en phase gazeuse joue un rôle négligeable. La vitesse globale de la réaction croît exponentiellement. Il y a auto-accélération du phénomène qui, si elle n'est pas limitée par la consommation des réactifs, peut conduire à une explosion. Quand le facteur de ramification est négatif, c'est-à-dire lorsque les vitesses de rupture homogène et hétérogène prédominent sur celles des processus de multiplication des centres actifs, la réaction en chaînes ramifiées présente un comportement de réactions en chaînes linéaires. On dit, dans ce cas, qu'il s'agit d'une réaction en chaînes pseudo-linéaires. Le cas où ϕ est nul définit la condition critique de passage d'un régime à l'autre.

La théorie des réactions en chaînes permet donc qualitativement d'interpréter l'influence des effets de parois sur le développement global de la réaction. Les parois d'un réacteur peuvent jouer à priori un double rôle :

- un rôle promoteur en amorçant les chaînes à l'instant initial, cet effet s'estompant dès que le caractère auto-accéléré du phénomène apparaît,

- <u>un rôle inhibiteur</u> en détruisant les centres actifs porteurs de chaînes ou responsables de la ramification.

En fait, dans les conditions opératoires généralement mises en oeuvre, les parois du réacteur jouent essentiellement un rôle inhibiteur.

1.2 CLASSIFICATION DES PAROIS EN FONCTION DE LEUR EFFET INHIBITEUR.

L'expériènce montre que les effets de parois sont des phénomènes spécifiques. Il existe en effet une certaine probabilité de destruction pour chaque type de composés venant frapper la surface du réacteur.

Il y a donc lieu d'introduire au cours de la résolution de l'équation (6) un coefficient tenant compte de l'efficacité de la paroi à détruire chaque type de centres actifs. Soit ε ce coefficient d'efficacité. Par définition, il est compris entre 0 et l. Un seul type de centre actif, celui qui prédomine, sera considéré pour simplifier. L'introduction de ce coefficient ε permet de définir deux cas limites qu'il nous semble intéressant de discuter.

- 53 -

Pour ce faire, envisageons le cas plus réel d'un réacteur sphérique. Compte tenu des hypothèses simplificatrices exprimées plus haut, l'équation (6) devient en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = n_0 + (f - g)n + D \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho^2 \frac{\partial n}{\partial \rho})$$
(10)

où n_o ne représente que la vitesse d'initiation des chaînes en phase gazeuse. Cette expression donne la répartition des centres actifs en fonction du temps et de leur distance ρ par rapport au cemre du réacteur.

LEWIS et VON ELBE (3) ont intégré l'équation (10) dans les conditions de l'état stationnaire et trouvent, après un certain nombre d'approximations, l'expression suivante pour la concentration moyenne stationnaire n des centres actifs à l'intérieur du réacteur :

$$\bar{n} = \frac{6n_0/\pi^2}{\frac{\pi^2 D}{r^2} \cdot \frac{1}{1+(21/\epsilon r)(1-\epsilon)}} - (f - g) \quad (11)$$

r: le rayon du réacteurl: le libre parcours moyen des centres actifs

Considérons le dénominateur de cette équation. Il exprime la différence entre le facteur de vitesse de rupture hétérogène et le coefficient de ramification homogène ϕ_h égal à (f - g).

Deux cas limites peuvent être envisagés :

Cas où 21/er << 1

Le facteur de vitesse de rupture hétérogène se réduit à $\Pi^2 D/r^2$, valeur indépendante de ε . La destruction des centres actifs à la paroi est donc soumise à <u>un régime diffusionnel</u>. Un tel régime se matérialise dans le réacteur par une répartition non uniforme des centres actifs. Le fait que 21/ ε r soit très inférieur à l ne signifie cependant pas, en général, que ε lui-même soit voisin de l'unité. Car, dans le domaine usuel des valeurs de diamètre du réacteur, de libre parcours moyen et de pression utilisée, des valeurs très faibles de ε peuvent suffire à rendre très efficaces les parois du réacteur en ce qui concerne la destruction des centres actifs.

<u>Cas où 21/er >> 1</u>

Dans cette hypothèse, le facteur "hétérogène" devient $\Pi^2 D\epsilon/21r$ soit $\Pi^2 \epsilon \overline{v}/8r$ en remplaçant le coefficient de diffusion D par son expression tirée de la théorie cinétique des gaz. \overline{v} représente la vitesse moyenne de déplacement des centres actifs en absence de tout transfert convectif. La vitesse de rupture hétérogène est à présent proportionnelle au nombre de centres actifs arrivant sur la surface du réacteur, c'est-à-dire à leur vitesse moyenne \overline{v} , et au coefficient d'éfficacité de destruction ε . La disparition des centres actifs a donc lieu soit en phase homogène soit à la paroi mais elle n'est pas contrôlée par la diffusion. On dit qu'elle est soumise à un <u>régime cinétique</u>, qui se traduit dans le réacteur par une répartition uniforme des centres actifs.

Comme è varie siec chaque centre actif et que, pour un même centre actif, è est tributaire de la nature de la paroi, il est du plus haut intérêt de mettre en jeu un nombre relativement restreint de types de centres actifs. Malheureusement, les phénomènes d'oxydation et de combustion remplissent assez mal cette condition. Ce sont des phénomènes complexes mettant en jeu une très grande variété de composés intermédiaires moléculaires et radicalaires. L'examen approfondi de la littérature montre que seuls des cas relativement simples de l'oxydation du méthane et de l'hydrogène sont susceptibles d'apporter un certain nombre de renseignements sur les divers processus chimiques et diffusionnels responsables de l'hétérogénéité observée avec ces phénomènes.

Les travaux entrepris sur l'oxydation lente du méthane (4 - 6) et sur celle de l'hydrogène près de la seconde limite d'explosion (3, 7 - 13) ont permis d'établir trois grandes catégories de surfaces en fonction de leur caractère d'inhibition :

- les surfaces non inhibitrices de type acide sont classées dans la catégorie I. Il s'agit essentiellement des réacteurs en silice, quartz ou verre "Pyrex", traités ou non au moyen de solutions d'acide fluorhydrique, borique ou phosphorique,

- la catégorie II correspond aux surfaces légèrement inhibitrices, obtenues. avec les oxydes métalliques (NiO, Cu₂O, Fe₃O₄... sauf PbO), les halogénures métal liques (NiCl₂, CuCl₂, PbCl₂...), les sels alcalins (KI, KCl, CsCl...) et probablement les hydroxydes,

- et enfin, la catégorie III groupe les surfaces très fortement inhibitrices telles que les parois métalliques (Ag, ...) et PbO.

Le mécanisme de la réaction lente CH_4-O_2 (4), tout comme celui de la réaction $H_2 - O_2$ aux environs de la deuxième limite d'explosion conduit à penser que les diverses catégories de surface se différencient par le comportement du radical perhydroxyle et du peroxyde d'hydrogène qui viennent s'y adsorber. WALSH et coll. (6) ont émis un certain nombre d'hypothèses sur les différentes réactions superficielles susceptibles d'intervenir avec chaque type de surface.

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

TABLEAU I : Classification des parois en fonction de leur caractère inhibiteur sur H02° et H2O2.

But noz Et nzoz.					
	HO2.	^H 2 ^O 2			
	: 21/er >> 1	21/er >> 1			
Catégorie I	Régime ciné	Régime cinétique			
	préservé ou transformé en H_2O_2 et O_2	préservé			
·	: : 21/Er << 1 :	21/cr >> 1			
Catégorie II	: Régime diffusionnel	Régime cinétique			
	transformés à la paroi en H ₂ 0 et 0 ₂				
	: 21/er << 1	21/er << 1			
Catégorie III	: Régime diffusionnel				
ANACRALIE III	transformés à la paroi en H ₂ O et O ₂				
	1				

HOARE et coll. (14) ont estimé le coefficient d'efficacité ε pour la destruction de HO₂[•] et H₂O₂ dans chaque catégorie de surface .

A priori, le comportement du peroxyde d'hydrogène et des radicaux perhydroxyle ne doit pas être très différent dans l'oxydation des hydrocarbures supérieurs. Cependant, dans ce cas, il convient d'envisager également le comportement des radicaux peroxyle, RO_2 , et hydroperoxydiques, QO_2H , ainsi que celui des peroxydes organiques moléculaires.

1.3 INFLUENCE DES PAROIS SUR L'OXYDATION ET LA COMBUSTION DES HYDRO-CARBURES. CAS DE L'ISOBUTANE.

En vue d'améliorer le fonctionnement des moteurs à allumage commandé, de nombreuses études furent entreprises sur les effets de parois observés dans les phénomènes d'oxydation et de combustion des hydrocarbures supérieurs. Nous pouvons citer les travaux malisés avec le propane et le butane (15 - 20), le cyclopropane (21), l'isobutane (22), l'hexane (23), le cyclohexane (24), et l'heptane (25 - 27).

Considérons plus particulièrement le cas de l'isobutane.

HAY, KNOX et TURNER (22) ont étudié l'influence de la nature des parois sur la distribution des produits primaires de l'oxydation de basse température de l'isobutane. Quatre parois différentes ont été utilisées. La réaction fut conduite dans un réacteur en "Pyrex" non traité, qui fut ensuite lavé à l'acide fluorhydrique, puis recouvert d'acide borique et de chlorure de potassium. Les trois premières parois, de type acide, appartiennent à la catégorie I, le recouvrement de KCl caractérisant, lui, les parois plus inhibitrices de la catégorie II. Quelle que soit la nature des parois, ces auteurs constatent que l'isobutène est le produit primaire essentiel de l'oxydation de l'isobutane à faible avancement de réaction (1 à 2%). Il représente 80% environ de l'alcane consommé (fig.34). En proportions relatives, si les quantités d'isobutène formé ne varient que très peu avec la nature des parois, celles de certains produits mineurs semblent par contre y être très sensibles. Il s'agit du propanal, de l'acétone, de l'isobutanal, de l'oxyde d'isobutène, du propéne et de la méthacroléine. L'acétaldéhyde, également détecté, ne semble pas être influencé par la nature des parois. Notons d'autre part, que les quantités absolues de méthacroléine décelées évoluent de la même façon que celles de l'isobutène. Comme la méthacroléine provient essentiellement de l'isobutène, sa sensibilité aux parois montre que la formation de l'isobutène n'est pas totalement homogène dans les conditions opératoires envisagées.

Deux processus homogènes principaux sont proposés pour interpréter ces résultats :

- 57 -



Fig. 34 d'après KNOX et Coll. (chap. III, réf. 22)



Fig. 36 d'après POLLARD et Coll. (chap. III, ref. 28)





- l'un conduisant à la formation de l'alcène conjugué par deshydrogénation directe du radical aliphatique à même nombre de carbone que l'alcane initial,

- l'autre, à celle d'une espèce inconnue dérivant des radicaux peroxyle correspondants et susceptible de se décomposer aux parois en un mélange de produits dont la composition dépend de façon critique de la nature des parois.

Cette interprétation est en parfaite contradiction avec les résultats publiés récemment par POLLARD et coll. (28). A la différence de HAY, KNOX et TURNER, ces auteurs ont cherché à mettre en évidence l'influence des parois sur la distribution des produits primaires de l'oxydation des hydrocarbures en faisant varier, non pas la nature des parois, mais la pression initiale du mélange comburant-combustible. Le réacteur utilisé est un réacteur du type acide de la catégorie I. Ainsi, en opérant avec un mélange 1-2 d'isobutane et d'oxygène à 310°C ils analysent les produits primaires suivants : isobutène, propanal, propène et peroxyde organique assimilé à l'hydroperoxyde de tertiobutyle. Si l'isobutène est bien le produit essentiel de la chaîne primaire à faible avancement de réaction, son pourcentage de formation diminue quand la pression initi: augmente (fig. 35). Cette influence de la pression est confirmée par les résultats de MEDLEY et COOLEY (29) qui, en opérant à des pressions variant de 7 à 140 atm entre 215 et 425°C, n'obtiennent plus d'isobutène par oxydation d'un mélange comprenant 77% i-C₄H₁₀, 6% 0₂ et 17% N₂. Les produits principaux de la réaction sont devenus à ces pressions : l'acétone, le méthanol, le tertiobutanol et l'acétaldéhyde. D'autre part, POLLARD et coll. (28) montrent que la formation de l'isobutène admet un coefficient négatif de température à 1% de conversion (fig. 36), ce qui suggère deux modes de formation. Le rapport oxyde isobutène/isobutène formés à 380°C s'avérant indépendant de la pression, ces auteurs en concluent que ces deux composés sont engendrés en phase homogène à partir du radical hydroperoxydique $C_4H_8O_2H$ par coupure des liaisons O-O et C-O respectivement.

L'évolution de l'isobutène formé en fonction de la pression et de la température, les résultats obtenus à notre laboratoire concernant la formation d'alcènes au cours de l'oxydation de basse température du $n.C_{14}H_{10}$ (30), la formation hétérogène des époxydes mise en évidence dans l'oxydation de basse température du $n.C_{5}H_{12}$ (31), tous ces résultats conduisent POLLARD et coll. à conclure que la formation des alcènes représente la contribution la plus importante à l'hétérogénéité globale de la réaction observée à un taux de conversion de l %. D'autres résultats expérimentaux viennent apparemment corroborer

- 58 -

la conclusion précédente :

- une étude thermométrique réalisée dans des conditions statiques et non agitées montre que les flammes froides se propagent de la paroi au centre dans le domaine de basse température et inversement dans celui de haute température. Cette inversion matérialiserait le passage d'un domaine réactionnel où les effets de paroi seraient prépondérants, celui de basse température, à un domaine où la réaction s'effectue essentiellement en phase homogène, celui de haute température,

- si l'on trace log $\tau = f(1/T_0)$ où τ représente la période d'induction et T_0 , la température initiale de travail, une rupture de pente est également observée à des températures relativement voisines de celles correspondant à l'inversion du sens de propagation des flammes.

Le fait que la formation des alcènes semble contribuer de façon prépondérante à l'hétérogénéité des phénomènes observée pour un taux de conversion de 1% suggère une interprétation basée sur l'isomérisation des radicaux RO_2° suivie de la décomposition des radicaux ° QO_2 H formés. La décomposition des radicaux $\alpha^{\circ}QO_2$ H serait essentiellement hétérogène à basse température et homogène à température élevée, alors que la décomposition des radicaux $\beta^{\circ}QO_2$ H et $\gamma^{\circ}QO_2$ H, beaucoup plus instables, serait homogène dans toute la gamme de température.

L'interprétation de POLLARD et coll. (28) est intéressante mais elle suscite un certain nombre de commentaires.

Tout d'abord, il y a lieu de s'interroger sur la méthode proprement dite. Diminuer la pression initiale des réactifs revient non seulement à favoriser les processus de diffusion, mais contribue également à l'abaissement de la réactivité globale du milieu réactionnel dont la vitesse dépend de la concentration des réactifs initiaux. C'est pourquoi, cette méthode nous paraît quelque peu ambiguë, et nous lui avons préféré celle qui consiste à faire varier la pression globale du système par addition progressive d'un gaz inerte.

D'autre part, prendre pour argument des résultats obtenus à des taux de conversion élevés de l'alcane initial (> 65% dans le cas du $n-C_4H_{10}$)(30) est pour le moins délicat, car la concentration des oléfines déterminée dans ces conditions n'est qu'une résultante des divers processus de formation et de

- 59 -

disparition indiscernables expérimentalement.

Enfin, à la lumière de notre étude réalisée au moyen de récepteurs photoélectriques d'images, l'interprétation de POLLARD et coll. concernant leur étude thermométrique nous paraît sujette à caution, d'autant plus qu'ils utilisent un réacteur sphérique 5 fois plus gros que le nötre dans des conditions non agitées. Précisons d'abord que, lorsque ces auteurs concluent à une propagation des flammes froides de la paroi au centre dans le domaine de basse température, il ne s'agit en fait que d'une propagation de la paroi <u>supérieure</u> du réacteur au centre, les trois couples thermo-électriques étant positionnés uniquement dans la moitié supérieure du réacteur. Comme nous l'avons montré, la naissance des flammes froides au sommet du réacteur est essentiellement due aux transferts de chaleur par convection, et non à une hétérogénéité prépondérante de la réaction répartie sur toute la surface du réacteur.

Dans l'hypothèse où la flamme froide serait réellement annulaire, et prendrait naissance uniformément près de la paroi, MERZHANOV et coll. (32) ont montré théoriquement que les échanges de chaleur entre le milieu réactionnel et son environnement étaient déterminants et, sans faire appel à l'influence des parois, qu'il était possible d'observer une explosion prenant naissance soit au centre, soit près des parois selon les conditions opératoires.

L'inversion du sens de propagation des flammes à partir d'une certaine température initiale nous paraît également beaucoup plus liée à un changement de la nature des transferts thermiques qu'au passage d'une zone d'hétérogénéité à une zone d'homogénéité prépondérante. L'existence d'un caractère hétérogène important à basse température nous paraît évident et nous le confirmerons. Cependant, l'emploi d'une méthode thermométrique pour mettre en évidence le caractère hétérogène ou non de la réaction n'est guère justifié.

Cet exemple particulier montre tout l'intérêt qu'il y a d'associer le plus grand nombre de méthodes d'investigation, aussi complémentaires que possible, en vue d'une meilleure compréhension des phénomènes de combustion.

Récemment, KNOX et coll. (33) ont précisé leurs travaux antérieurs (22) en étudiant la co-oxydation des hydrocarbures ($\leq C_4$). Contrairement à l'oxydation de l'éthane et du propane, l'oxydation de l'isobutane à très faible avancement

paraît très sensible aux parois à une température inférieure à 300°C. Au-delà de cette température, les processus primaires seraient essentiellement homogènes. Un nouveau schéma est alors proposé pour récapituler les diverses voies de formation de l'isobutène à un taux de conversion inférieur à 1% :

$$i-C_4H_{10} + 0_2$$
 radical libre $\rightarrow i-C_4H_8$
homogène $\rightarrow hétérogène \rightarrow produits mineurs$

<u>En résumé</u>, les travaux de KNOX et POLLARD admettent tous deux une contribution hétérogène non négligeable dans la formation de l'isobutène à très faible avancement de réaction à une température inférieure à 300°C, au-delà de cette température, ils sont en désaccord.

Le problème posé par le mécanisme de formation de l'isobutène demeure entier. Si son intérêt cinétique est incontestable, l'étude de la formation de l'isobutène à très faible avancement de la réaction ne permet pas de prévoir le rôle des parois sur la réaction en chaînes ramifiées qui représente le développement essentiel de la réaction. C'est pourquoi il nous a paru nécessaire d'entreprendre une étude systématique des effets de parois sur la morphologie et les divers aspects physico-chimiques de la réaction en faisant varier non seulement la nature de la paroi, mais encore la pression du mélange comburant-combustible par dilution croissante à l'aide d'inertes.

2 - INFLUENCE DES PAROIS SUR L'OXYDATION DE L'ISOBUTANE ENTRE 280 et 440°C

2.1 CHOIX ET OBTENTION DES SURFACES

Afin d'éviter des temps de réaction trop considérables, nous avons choisi d'éliminer les surfaces de la catégorie III. Nous avons pris, comme surfaces des catégories I et II, l'acide borique et le chlorure de potassium.

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

 $2 H_3 B_3 \rightarrow 3 H_2 0 + B_2 0_3$

Le revêtement de KCl est obtenu selon la méthode préconisée par CHENERSKEY et BARDWELL (18). Le réacteur, chauffé à 80°C dans un bain d'eau, est relié à une pompe pour évaporation du solvant. Le réacteur est continuellement agité pendant cette opération de façon que le dépôt soit uniformément réparti sur toute la surface. Nous avons pu ainsi, à partir d'une solution de KCl à 20% en poids, obtenir un recouvrement raisonnablement uniforme d'environ 2 mg par cm².

Une telle quantité de sel déposé donne un effet certainement maximum. En règle générale, si l'accroissement du dépôt entraîne une augmentation de l'inhibition, cette inhibition n'augmente pas indéfiniment, CHENERSKEY et BARDWELL (18) montrent en effet qu'un dépôt supérieur à 0,9 mg/cm² devient sans influence sur la limite d'apparition des flammes froides.

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

2.2 MORPHOLOGIE

Afin d'estimer l'importance des effets de surface, nous avons étudié les variations intervenant dans la morphologie en établissant un diagramme isochore isobutane-oxygène 1-1 pour chaque revêtement (fig.37 et 38). Leur comparaison permet de constater :

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

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

- 62 -



Fig. 44

Ces modifications confirment l'effet particulièrement inhibiteur du revêtement de KCl par rapport à celui de B₂O₃.

La détermination des températures limites d'apparition de la flamme normale (FN) ou de la flamme normale de deuxième stade (FN₂) à une pression donnée et, inversement, des pressions limites à une température donnée met également en valeur l'effet inhibiteur présenté par les surfaces de KC1:

Surface	Température minimum en °C pour FN à 400 torr	Pression minimum en torr pour FN à 420°C
^B 2 ⁰ 3	395	310
KC1	440	425

L'examen de la limite d'inflammation normale de second stade révèle l'existence de deux lobes : un lobe, qui est plus accentué avec B₂O₃ que KCl et un second lobe qui ne semble pas influencé par la nature de la paroi.

Considérons à présent l'influence des parois sur les divers aspects physico-chimiques de la réaction lente en fonction de la température. Cette étude constitue un complément indispensable à l'étude comparée des morphologies.

2.3 EVOLUTION DES DIVERS ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA REACTION LENTE

Cette étude concerne l'évolution des divers aspects physico-chimiques de la réaction lente relevés quand la réaction présente son élévation maximale de température. Elle est réalisée entre 280 et 440°C.

Du point de vue physique (fig.39 et 40), nous considérons la période d'induction τ définie par rapport à ΔT_M , l'émission lumineuse I et l'élévation de température ΔT_M obtenue, du point de vue chimique (fig.41 - 45), la formation globale des principaux produits réactionnels. Il s'agit essentiellement des hydrocarbures saturés ou non, des aldéhydes, des peroxydes organiques solubles dans l'eau et du peroxyde d'hydrogène. Nous opérons à un nombre de moles initiales constant. Cependant, en raison de la longueur des périodes d'induction observées à basse température avec le recouvrement de KCl, il nous a paru souhaitable de travailler avec un nombre de moles supérieur à celui retenu pour B_2O_3 .

Réacteur recouvert de B203

Toutes les expériences décrites sont réalisées en introduisant initialement 5,2.10⁻⁴ mole de mélange à 50% d'isobutane dans le réacteur.

Au minimum du domaine d'inflammation froide (vers 330° C) correspond, dans le domaine de réaction lente, une zone de réactivité maximale. Elle se manifeste par une amplitude maximale de l'élévation de température ΔT_{M} et de l'émission lumineuse I (fig.39) et par un maximum de formation des éthyléniques (fig.41) et duperoxyde d'hydrogène (fig. 43).

De 330 à 350°C, ΔT_M et I diminuent progressivement alors que la période d'induction τ se raccourcit de plus en plus pour atteindre une valeur minimale à 350°C. A cette température, le taux de conversion α de l'isobutane (fig.41et45 est le plus faible de toute la gamme de température considérée. Ce résultat est important car il permet de comprendre pourquoi l'ensemble des produits réactionnels passent par un minimum à 350°C. Ramenée au nombre de moles d'isobutane consommé, la production d'isobutène est en fait maximale à 350°C (fig. 45). Ce maximum reflète la très faible réactivité radicalaire du milieu réactionnel à cette température qui résulte de la diminution considérable du caractère auto-catalytique de la réaction. Cette évolution semble liée à la disparition quasi-complète des peroxydes organiques vers 350°C. Les peroxydes organiques solubles dans l'eau sont devenus en quantité si faible qu'ils ne sont plus décelables en polarographie. Il en est de même de l'hydroperoxyde de tertiobutyle (fig. 64 § 6), analysé sélectivement en C.P.G.

Enfin, le comportement de ΔT_M et des éthyléniques vers 380°C (fig. 39 et41) suggère l'apparition du mécanisme de haute température.

Réacteur recouvert de KC1

L'ensemble des réactions conduites avec ce recouvrement a été réalisé avec 6,55.10⁻⁴ mole de mélange 1-1.







Fig. 48 Dispositif experimental. Manomètre (M), vanne (V), cordons chauffants (C), prélèvements des gaz (P), débitmètres (D₁ et D₂), rotamètres (R₁ et R₂)







Fig. 47



L'obtention du minimum du domaine d'inflammation froide vers 350-360°C suppose également l'existence d'une zone de réactivité maximale dans le domaine de réaction lente de basse température. Cette réactivité maximale se traduit du point de vue physique (fig.40) par un maximum sur les courbes d'évolution de I et ΔT_M et par un minimum sur celle de la période d'induction τ . Quant aux éthyléniques, ils atteignent, à cette température, leur valeur minimale alors que les aldéhydes passent par un maximum (fig.42 et44).

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

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

2.4 INTERPRETATION

Il est incontestable que la nature des parois conditionne le comportement global de la réaction d'oxydation et de combustion de l'isobutane. L'influence des parois est d'autant plus grande que les espèces radicalaires et moléculaires susceptibles d'être détruites y diffusent, c'est-à-dire que la température et la pression du milieu réactionnel sont basses.

L'étude comparée de divers aspects physico-chimiques de la réaction à son maximum de vitesse entre 280 et 440°C pour les deux types de recouvrement envisagés nous permet de tirer un certain nombre de renseignements d'ordre qualitatif.

Le fait le plus remarquable est l'absence de peroxydes organiques et de peroxyde d'hydrogène avec le recouvrement de KCl dans nos conditions opératoires. Ce fait confirme non seulement la très grande sensibilité de ces produits aux parois du réacteur mais également celle de leurs radicaux précurseurs tels que RO_2 et HO_2 . C'est la destruction hétérogène de ces peroxydes moléculaires et radicalaires qui est à l'origine de l'inhibition de la réaction observée à basse température. Cette inhibition, qui s'estompe quand on élève la température, met en évidence le rôle important des radicaux porteurs de chaînes comme HO_2 et RO_2 et pose le problème du rôle des peroxydes moléculaires comme composés intermédiaires dans le domaine de basse température.

L'influence des parois sur le coefficient négatif de température nous paraît très significative. Avec le recouvrement d'anhydride borique, le coefficient négatif de température de l'isobutane apparaît entre 330 et 380°C (fig39 et47), alors qu'avec le chlorure de potassium il s'étend de 350 à 440°C et peut-être plus (fig.40 et42). L'élargissement du coefficient négatif de température, quand on passe du recouvrement de B203 à celui de KCl suggère l'intervention des radicaux HO2° dans l'établissement du mécanisme de haute température compte tenu des propriétés respectives de ces deux recouvrements. De plus, l'apparition du coefficient négatif semble correspondre à la disparition des peroxydes organiques décelables par nos moyens analytiques. Il s'agit notamment de l'hydroperoxyde an tertio-butyle dans le cas de B₂O₃. Comme le coefficient négatif de température est une zone de transition entre les mécanismes de basse et haute température et que d'autre part, toute modification apportée au développement des ramifications de basse et haute température se traduit du point de vue morphologique par un coefficient négatif de température plus ou moins prononcé, l'étude de l'influence de la paroi nous permet de souligner le rôle respectif de l'hydroperoxyde de tertiobutyle dans le mécanisme de basse température, et celui de HO2 dans celui de haute température.

Afin de préciser la nature des processus hétérogènes intervenant dans la réaction lente de basse température, nous avons entrepris une étude de l'influence de la dilution sur les comportements physico-chimiques de la réaction ainsi que sur la formation de l'isobutène.

3 - INFLUENCE DE LA DILUTION

L'intérêt de cette méthode est de travailler initialement à pression P constante de mélange comburant-combustible. Soit P_I la pression partielle du gaz inerte. Le rapport P_T/P définit la dilution obtenue.

A priori, la dilution du mélange réactionnel par un gaz inerte peut avoir une double influence :

- elle modifie les propriétés thermiques du milieu (conductibilité, capacité calorifique)

- elle réduit la diffusion des centres actifs vers la paroi, ce qui favorise les processus homogènes de la réaction.

- 66 -

Avant d'aborder l'influence de la dilution sur la formation de l'isobutène, il nous paraît nécessaire de déterminer les modifications qu'elle entraîne sur les caractéristiques physicochimiques globales de la réaction. Seul le cas de la réaction lente de basse température a été envisagé. Nous opérons avec un mélange équimolaire d'isobutane et d'oxygène dans le réaction sphérique recouvert d'acide borique. Les conditions paramètriques sont :

 $T = 300^{\circ}C$ et P = 200 torr

Deux gaz inertes, l'argon et l'hélium, ont été choisis pour réaliser cette étude succincte en raison de leur capacité calorifique molaire identique.

3.1 INFLUENCE DE LA DILUTION SUR LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA REACTION LENTE

Nous avons rassemblé dans le tableau II les propriétés physiques des gaz initiaux, qui nous paraissent essentielles à l'interprétation des faits expérimentaux : masse molaire M, capacité calorifique à volume constant C_v, conductivité thermique λ , masse volumique ρ et diffusivité thermique a égale au rapport $\lambda/\rho C_v$.

: Composés: :	M g.	: C _v : cal/mole.°K	λ.10 ⁵ cal/cm.s °K	ρ.10 ³ g/cm ³	a cm ² /s
i-C ₄ H ₁₀	58,10	: 37,8 :	12,7	1,23	. 0,15
0 ₂	32,00	5,6	10,85	0,68	0,91
Ar	39,94	2,99	6,99	0,85	: 1,11 :
He	4,00	2,99	60	0,085	: 9,46 : :

TABLEAU II : Propriétés physiques des gaz purs à 300°C et 1 atm

On notera la très grande diffusivité thermique de l'hélium par rapport aux autres gaz. Plus la diffusivité thermique d'une substance est grande, plus elle conduit la chaleur.

Nous en avons déduit les propriétés physiques initiales des mélanges étudiés, que nous reportons dans le tableau suivant :

Mélange i-C ₄ H ₁₀ - O ₂ - Ar						
dilution P _I /P	: : 0 :	: 0,5	: 1	: 1,5	2	
composition X ₁	$x_1 = x_2 = 0,5$ $x_3 = 0$	$x_1 = x_2 = x_3$ 0,33	$x_1 = x_2 = 0.25$ $x_3 = 0.5$	$x_1 = x_2 = 0,2$ $x_3 = 0,6$	$x_1 = x_2 = 0,1665$ $x_3 = 0,66$	
C _v cal./g. °K	: : 0,481 :	0,356	0,290	0,249	0,222	
ρ.10 ⁴ g/cm ³	: 2,521 :	3,639	4,756	5,874	6,992	
λ.10 ⁵ cal./cm.s.°K	12,45	10,6 7	9,94	9,37	9,02	
a cm ² /s	1,02	0,82	0,72	0,64	0,58	
D cm ² /s	0,39	0,28	0,21	0,17	0,15	
		Mélange i-C ₄ H	10 - 0 ₂ - He			
C _v cal./g. °K	0,481	0,493	0,503	0,512	0,521	
ρ.104 g/cm ³	2,521	2,632	2,743	2,853	2,965	
λ.105 cal./cm.s.°K	12,45	14,92	17,39	: 19,63	22,10	
a cm ² /s	1,02	1,15	1,26	1,34	: : 1,43 :	
D cm ² /s	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	

TABLEAU III : Propriétés physiques des mélanges initiaux à 300°C*

les indices 1, 2 et 3 désignent respectivement l'isobutane, l'oxygène et le gaz inerte. Les coefficients de diffusion ont été estimés pour les centres actifs suivants : $C_4H_9O_2$, $C_4H_9O_2H$ et $C_4H_8O_2H$ dont les caractéristiques physiques sont sensiblement identiques (cf annexe pour les calculs).

D'après le tableau III, les rôles de l'argon et de l'hélium diffèrent notablement en fonction de la dilution :

- l'argon réduirait à la fois la diffusion des centres actifs considérés et les échanges thermiques par conduction dans le milieu réactionnel,

- l'hélium, au contraire, favoriserait les échanges thermiques par conduction à l'intérieur du milieu réactionnel et à la paroi, mais ne modifierait pratiquemént pas la diffusion des centres actifs.

Cette différence de comportement, estimée pour les conditions initiales, se manifeste également sur les caractéristiques globales de la réaction. Expérimentalement, nous constatons (fig. 46) :

- une diminution de la possible d'induction τ , 2,2 fois plus prononcée avec l'argon qu'avec l'hélium, confirmant ainsi la plus grande efficacité de l'argon à maintenir les centres actifs en phase gazeuse,

- une diminution importante de l'effet thermique en présence de l'hélium, l'élévation maximale de température à la dilution 2 ne représente que 63% environ de la valeur obtenue sans inerte,

- une influence quasi-nulle de l'argon du point de vue thermique jusqu'à la dilution 2.

Par contre, l'influence de la dilution s'avère négligeable sur l'intensité lumineuse correspondant à l'élévation maximale de température de la réaction $(I_{\Delta T_M})$. Comme l'émission lumineuse est liée au développement de la réaction en chaînes ramifiées, le caractère partiellement hétérogène observé pendant la période d'induction ne concerne donc que les processus primaires de la réaction.

Notre étude confirme les résultats de RIDGE (34), et précise ceux de KNOX et POLLARD que nous avons discutés dans la première partie de ce travail.

Enfin, l'émission lumineuse engendrée par le pic d'arrêt (I_{PA}) et l'intervalle de temps $\Delta \tau$ séparant I_{PA} et $I_{\Delta T_M}$, s'avèrent indépendants de la dilution, ce qui est en accord avec le caractère essentiellement homogène de ce phénomène. D'autre part, la corrélation établie entre I_{PA} et $\Delta \tau$ par LANGRAND (35) montrant qu'il existe pour un $\Delta \tau$ donné une valeur et une seule

-69-

de I_{PA} semble vérifiée dans nos conditions opératoires.

En conclusion, notre étude de l'influence de la dilution par l'argon et l'hélium sur les caractéristiques globales de la réaction nous a permis de déterminer le caractère hétérogène prédominant de la chaîne primaire, la réaction en chaînes ramifiées proprement dite étant essentiellement homogène. La séparation entre ces deux étapes est difficile à réactiser expérimentalement, car la détection d'un des aspects physico-chimiques liés à la réaction en chaîne ramifiées (émission lumineuse, variation de température ou de pression ou détection de produits réactionnels) dépend de la sensibilité de la méthode employée. Théoriquement, le caractère autocatalytique de la réaction apparaît dès que la multiplication des centres actifs l'emporte sur leur destruction en phase homogène ou hétérogène, c'est-à-dire dès que le coefficient de ramification devient positif.

Comme l'efficacité de l'argon à réduire la diffusion des centres actif vers la paroi est bien supérieure à celle de l'hélium et que, d'autre part, la température du milieu reste sensiblement constante en sa présence, nous avons choisi cet inerte pour la suite de nos expériences.

3.2 FORMATION DE L'ISOBUTENE A 300°C : MECANISME HOMOGENE OU HETEROGENE ?

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que les caractéristiques globales de la réaction dépendaient fondamentalement de la nature de la paroi du réacteur. Notre étude de l'influence de la dilution par les gaz inertes nous a permis d'autre part de préciser queles effets de parois concernaient essentiellement la chaîne primaire. Pour mettre en évidence le caractère hétérogène ou non des processus responsables de la formation de l'isobutène par la chaîne primaire, nous avons travaillé à 5 % de conversion de l'isobutane initial avec un recouvrement soit de B_2O_3 soit de KCl.

3.2.1 Influence de la dilution sur les caractéristiques de la réactio lente.

Les caractéristiques de la réaction obtenue à 5 % de conversion en fonctionde la dilution par l'argon sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV : Influence de la dilution par l'argon sur les caractéristiques de la réaction à 5 % d'isobutane consommé pour un réacteur recouvert de B_2O_3 ou de KCl. Mélange équimolaire $i-C_4H_{10} - O_2$, T = 300°C.

P _{Ar} / P	P _{Ar} + P	ΔT°C à 5 % i-C ₄ H ₁₀ consommé		tmnà5% consom	i-C ₄ H ₁₀ né
	: torr :	^B 2 ⁰ 3	кс1	^B 2 ^O 3	кс1
0	200	2-2,8	0	: 2,76-2,94	100
0,5	300	1,9-3,1	0	1,8 -2,1	67,5
1	: 400	. 1,8-2,7	0	: 2,06-2,26	57,5
2	600	2,2-3,7	0,3	1,94-2,03	46

Dans <u>le réacteur recouvert d'anhydride borique</u>, le caractère autocatalytique de la réaction apparaît à 5 % de conversion de l'alcane initial. Compte tenu des incertitudes liées à l'analyse, l'effet thermique qui l'accompagne reste sensiblement constant avec la dilution. Les temps de réaction correspondants diminuent quand la dilution augmente, conformément à l'évolution de la période d'induction.

Avec <u>le recouvrement de chlorure de potassium</u>, la réaction en chaînes ramifiées n'est pas décelable à 5 % de conversion jusqu'à la dilution 1,5. Elle commence à se manifester à la dilution 2 par une élévation de température de 0,3°C. Cet effet thermique continue à évoluer très lentement et passe par un maximum de 0,5°C à 70 mn. On peut alors négliger la contribution de la réaction en chaînes ramifiées sur la formation de l'isobutène à 5 % de conversion. La comparaison des temps de réaction nécessaires pour obtenir cette conversion montre que le caractère inhibiteur du recouvrement subsiste en dépit de la dilution. Comme la dilution par l'argon réduit préférentiellement la diffusion des centres actifs vers la paroi, la nature de la paroi doit considérablement influencer la réaction d'initiation à 300°C. L'existence d'une réaction d'initiation hétérogène à basse température n'est nullement surprenante car nombreux sont les faits expérimentaux qui mettent en évidence la très grande sensibilité de la période d'induction à l'état de la paroi (entrée d'air, état de vide différent, vieillissement).

- 71 -

3.2.2 Influence de la dilution sur la formation de l'isobutène On remarque tout d'abord (fig. 47) que le pourcentage d'isobutène formé par rapport à l'isobutane consommé augmente avec la dilution. Ce fait est important, car il met en évidence le caractère homogène de la formation de l'isobutène à 5 % de conversion de l'alcane initial. L'augmentation observée dépend toutefois de la nature du recouvrement : elle est d'autant plus élevée que la surface est inhibitrice, c'est-à-dire qu'elle est capable de détruire les centres actifs porteurs de chaînes tels que HO₂°, RO₂° et 'QO₂H et les centres actifs moléculaires susceptibles d'engendrer une réaction de ramification comme RO₂H. L'évolution instantanée de ces différents centres actifs détermine la vitesse globale de formation de l'isobutène qui s'écrit formellement :

 $\frac{d(i-C_4H_8)}{dt} = vitesse de formation + résultant de la ramification$

- vitesse de disparition

La disparition de l'isobutène s'effectue principalement par addition sur la double liaison ou par arrachement allylique d'hydrogène sur un groupement méthyle. Si les radicaux HO[°], qui proviennent de la décomposition homogène de ' QO_2H et RO_2H s'additionnent préférentiellement sur la double liaison (36, 37, 51), les radicaux RO[°] donnent lieu de façon prédominante (cas de t.c₄H₉O[•]) (38, 39) à la réaction d'arrachement allylique. En ce qui concerne les radicaux HO₂[°] et RO_2 [°], c'est la réaction d'addition sur la double liaison qui paraît la plus favorisée (40, 41, 42).

Avec <u>le recouvrement de chlorure de potassium</u>, les ruptures hétérogènes des radicaux peroxyle et des hydroperoxydes moléculaires et radicalaires étant prépondérantes à basse pression, la disparition de l'isobutène par attaque radicalaire ainsi que sa formation résultant de la ramification peuvent être négligées jusqu'à la dilution 1. L'isobutène se comporte alors comme un produit final de la chaîne primaire. La dilution, en réduisant la diffusion des gros centres actifs à la paroi, accentue le caractère homogène de la chaîne primaire, et par conséquent les processus responsables de la formation de l'isobutène en phase gazeuse. A la dilution 2, l'effet thermique détecté, aussi faible soit-il, traduit l'intervention de la réaction en chaînes ramifiées. Les radicaux sont alors en concentration suffisante pour attaquer l'isobutène. Avec <u>le recouvrement d'anhydride borique</u>, les ruptures hétérogènes sont peu importantes. La réaction en chaînes ramifiées intervient quelle que soit la dilution. L'isobutène est un produit intermédiaire dont la concentration globale s'exprime en fonction des trois contributions envisagées. Comme le caractère autocatalytique de la réaction est déjà prononcé à 5 % de conversion, la contribution de la réaction en chaînes ramifiées est certainement prépondérante.

En conclusion, la formation de l'isobutène présente un caractère homogène prédominant à 5 % de conversion, ce caractère ne pouvant que s'accentuer avec le développement de la réaction en chaînes ramifiées.

3.3 DISCUSSION SUR LES MECANISMES DE FORMATION EN PHASE HOMOGENE DE L'ISOBUTENE.

FISH (42) a proposé un mécanisme général de la chaîne primaire de l'oxydation de basse température des hydrocarbures :



(7) -

Ce schéma, qui a le mérite de réconcilier la théorie oléfinique de KNOX (40) avec sa propre théorie basée sur l'isomérisation des radicaux peroxyle,

permet de rendre compte de la formation des produits primaires susceptibles ou non d'engendrer une réaction de ramification. En ce qui concerne la formationdes alcènes conjugués, c'est-à-dire à même nombre de carbones que l'alcane initial, deux processus compétitifs peuvent être envisagés en phase homogène :

- par abstraction intermoléculaire d'un atome d'hydrogène par l'oxygène sur les différents radicaux alcoyle isomères $C_n H_{2n+1}^{\circ}$ (étape 2)

- par réarrangement interne des radicaux peroxyle correspondants selon l'isomérisation de SEMENOV, généralisée par FISH (étapes 1, 4 et-3).

Dans le cas de l'isobutane, deux radicaux alcoyle isomères peuvent être engendrés au cours du développement de la chaîne primaire : il s'agit des radicaux tertiobutyle,t- C_4H_9 °, et isobutyle, iso- C_4H_9 °, selon que l'arrachement d'hydrogène s'effectue sur le carbone tertiaire ou sur l'un des trois carbones primaires.

On a :

$$i-C_4H_{10} + X$$

 $k_i \rightarrow iso-C_4H_9 + XH$
 $k_iso \rightarrow iso-C_4H_9 + XH$

où X représente les différents centres actifs susceptibles de réagir avec l'isobutane, c'est-à-dire a priori 0_2 (initiation homogène), $H0_2$, $R0_2$ et H0. Le rapport des concentrations des radicaux tertio- et isobutyle, égal à k_t/k_{iso} dépend de la nature de X à température donnée.

Cas où X = 0_2

L'attaque de l'oxygène sur l'isobutane est énergétiquement difficile. A partir des énergies de liaison proposées par BENSON (41) nous pouvons estimer les enthalpies de réaction et en déduire les énergies d'activation.

<u>N.B.</u> Par convention, on affectera d'un indice t et iso les grandeurs thermodynamiques et cinétiques relatives aux radicaux tertio-butyle, <u>t</u>-C₄H₉, et isobutyle, <u>iso</u>-C₄H₉. On trouve que :

 $E_{t,0_2} \# \Delta H_{t,0_2} = + 44,7 \text{ Kcal/mole}$ $E_{iso,0_2} \# \Delta H_{iso,0_2} = + 50,7 \text{ Kcal/mole}$

En supposant les facteurs pré-exponentiels très voisins, la formation des radicaux t-C₄H₉ paraît plus favorisée que celle des radicaux iso-C₄H₉ (43). En fait, comme nous l'avons observé expérimentalement, l'amorçage des chaînes dans l'oxydation de basse température de l'isobutane s'avère très sensible à la nature de la paroi et la contribution de l'initiation homogène à 300°C est certainement très faible.

Cas où $X = HO_2^{\bullet}$

L'abstraction d'un hydrogène par les radicaux perhydroxyle est couramment utilisée comme réaction de propagation dans le domaine de haute température. Par analogie, cette réaction est également postulée dans celui de basse température. Ses grandeurs cinétiques ne sont pas connues.

En absence de données expérimentales, nous pouvons déterminer les enthalpies des réactions correspondantes et, à partir de l'équation empirique de SEMENOV-POLANYI, en déduire une valeur approchée de l'énergie d'activation. En appliquant aux réactions de transfert la relation proposée par EVANS-POLANYI (44), SEMENOV (45) établit les équations empiriques suivantes :

> E = 11,5 - 0,25 $|\Delta H|$ réaction exothermique E = 11,5 + 0,75 $|\Delta H|$ réaction endothermique

E et ΔH en Kcal/mole.

L'utilisation des enthalpies standards fournies par BENSON (46, 47), nous permet d'estimer les enthalpies de réaction et l'énergie d'activation relatives à l'abstraction intermoléculaire d'hydrogène par HO₂['] sur les carbones tertiaires et primaires. On trouve :

et $\begin{array}{rcl}
^{\Delta H}_{t,HO_2} &= + 1,4 \text{ Kcal/mole } d'où E_{t,HO_2} &\neq 12,5 \text{ Kcal/mole} \\
^{\Delta H}_{iso,HO_2} &= + 8,4 \text{ Kcal/mole } d'où E_{iso, HO_2} & \# 17,8 \text{ Kcal/mole}
\end{array}$

<u>Cas où X = RO_2^{\cdot} </u>

KNOX (40) considère que E_{t,HO_2} . est au moins égale à 10 Kcal/mole. En ce qui concerne l'attaque des alcanes par les radicaux peroxyle, BENSON (41) estime que l'énergie d'activation est plutôt reliée à l'enthalpie par l'expression : E = Δ H + 6 (Kcal/mole). Comme l'énergie des liaisons C-H tertiaire, secondaire et primaire sont respectivement (41, 48, 49) 91,7 ± 0,7 , 94,5 ± 1,0 et 98,0 ± 1,0 Kcal/mole et que D(RO₂ - H) = 90 ± 2 Kcal/mole, nous avons alors :

$$\Delta H_{t,RO_2}$$
 = 1,7 ± 2,7 Kcal/mole d'où E_{t,RO_2} = 7,7 ± 2,7 Kcal/mole

et

 $\Delta H_{iso,RO_2}$ = 8 ± 3 Kcal/mole d'où E_{iso,RO_2} = 14 ± 3 Kcal/mole

Cas où X = HO'

Seule l'attaque des radicaux hydroxyle sur les alcanes a fait l'objet d'études expérimentales. Par addition de petites quantités d'alcanes au système complexe $H_2 - O_2$, BALDWIN et coll. (50) déterminent la constante de vitesse globale d'abstraction intermoléculaire des radicaux HO', d'où l'on tire dans le cas de l'isobutane :

$$k_{t,H0} = 5,3.10^{10} e^{-2,390/RT} 1. \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

et
$$k_{iso,H0} = 1,3.10^{11} e^{-3,520/RT} 1. \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

GREINER (51) propose une relation assez voisine à partir de résultats obtenus par photolyse-éclair et de cinétique spectroscopique. D'après cet auteur, on a pour l'isobutane :

еt

$$k_{t,HO}$$
 = 1,26.10⁹ e^{+0,190/RT} 1. mole⁻¹ s⁻¹
 $k_{iso,HO}$ = 5,53.10⁹ e^{-1,635/RT} 1. mole⁻¹ s⁻¹

Il nous est à présent possible d'estimer le rapport des radicaux tertio- et iso-butyle formés par attaque des radicaux HO₂, RO₂ et HO[•] sur l'isobutane entre 300 et 450°C. Ces valeurs sont consignées dans le tableau V.

T°C X	300	350	400	: 450 :
но2.	11,2	7,7	5,6	4,3
R02.	26,9	17,3	10,9	8,6
HO'd'après (50)	1,08	1,00	0,93	0,88
HO' d'après (51)	1,11	0,98	0,87	0,80

TABLEAU V : Estimation du rapport $(t-C_4H_9)$ / $(iso-C_4H_9)$.

D'après le tableau V, l'attaque de l'isobutane par les radicaux HO₂' et RO₂' semble favoriser la formation des radicaux t-C₄H₉' par rapport à celle des radicaux iso-C₄H₉'. Cette sélectivité est certainement accentuée par le fait que l'on ait supposé identiques les facteurs préexponentiels. Quant à l'abstraction d'hydrogène par les radicaux HO', elle s'avère non sélective. Si la formation des radicaux t-C₄H₉' paraît plus favorisée aux faibles taux de conversion, à condition toutefois de supposer que l'initiation hétérogène respecte cette distribution, il est raisonnable de penser que le rapport $(t-C_4H_9') /$ $(iso-C_4H_9')$ va décroître au fur et à mesure du développement de la réaction en raison de l'intervention grandissante des porteurs de chaînes non sélectifs HO' et peu sélectifs tels que CH₃O₂', CH₃O' et CH₃'. KNOX et TURNER (52) ont effectivement observé une décroissance de la sélectivité en fonction de la conversion de l'alcane en étudiant la co-oxydation de l'isobutane et du propane.

Il y a donc lieu d'envisager le comportement des radicaux tertio- et iso-butyle pour interpréter la formation de l'isobutène au cours de la réaction, mais en considérant les radicaux tertio-butyle prépondérants aux faibles taux de conversion.

3.3.1 Etude de l'équilibre 2 en fonction de la température.

 $\left\{ \begin{array}{ccc} t & - & C_4H_9 \\ iso & - & C_4H_9 \\ iso & - & C_4H_9 \end{array} \right\} + & O_2 \qquad \stackrel{2}{\leftarrow} \qquad iso & - & C_4H_8 + HO_2 \\ \hline \end{array}$

On pose

$$K_{2,t} = \frac{(iso C_4H_8) (HO_2')}{(t-C_4H_9') (O_2)} = \frac{k_{2,t}}{k_{-2,t}}$$

et

$$K_{2,iso} = \frac{(iso C_4H_8) (HO_2')}{(iso - C_4H_9') (O_2)} = \frac{k_{2,iso}}{k-2, iso}$$

A partir des variations d'enthalpie et d'entropie proposées par FISH (42) pour ces équilibres, nous pouvons calculer $K_{2,t}$ et $K_{2,iso}$ en fonction de la température :

TABLEAU VI : Estimation des constantes d'équilibre K2,t et K2,iso						
T°C	: : 300 :	: : 350 :	: 400	: 450 :		
^{log} 10 ^K 2,t	2,51	2,34	2,20	2,07		
^{log} 10 ^K 2,iso	4,99	4,60	4,26	3,97		

Ce tableau montre que les constantes $k_{2,t}$ et $k_{2,iso}$ sont au moins cent fois plus grandes que $k_{-2,t}$ et $k_{-2,iso}$. Dans les conditions initiales, les réactions directes l'emportent donc largement sur leur réaction inverse. FISH donne (42) :

 $k_{2,t} = 10^{-12,2} e^{-8,000/RT} cm^3 mol.^{-1} s^{-1}$

еt

$$k_{2,iso} = 10^{-12,2} e^{-6,000/RT} cm^3 mol.^{-1} s^{-1}$$

3.3.2 Etude de l'équilibre l en fonction de la température et de la pression d'oxygène.

$$\begin{array}{c} t - C_4 H_9 \\ \vdots \\ so - C_4 H_9 \end{array} + O_2 \\ -1 \end{array} \qquad \left\{ \begin{array}{c} t - C_4 H_9 O_2 \\ \vdots \\ iso - C_4 H_9 O_2 \end{array} \right\}$$

- 78 -

La constante d'équilibre K, s'écrit :

$$\kappa_{1} = \frac{(t - C_{4}H_{9}O_{2}^{\circ})}{(t - C_{4}H_{9}^{\circ})(O_{2})} = \frac{(iso - C_{4}H_{9}O_{2}^{\circ})}{(iso - C_{4}H_{9}^{\circ})(O_{2})} = \frac{k_{1}}{k_{-1}}$$

avec $k_1 = 10^{-11,5} \text{ cm}^3 \text{ mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (44).

A partir des valeurs de K_1 en atm⁻¹ (41) en fonction de la température, nous déterminons k_{-1} et le rapport $(RO_2^{\circ})_e/(R^{\circ})_e$ obtenu à l'équilibre pour différentes pressions d'oxygène.

-					
	T°C	300	350	400	450
	^{log} 10 ^K 1	2,9	2	1,3	0,65
	$k_{-1} \cdot s^{-1}$	10 4,77	10 ⁵ ,56	10 ^{6,23}	 10 ⁶ ,85
P _{O2} = 0,1 atm	$\frac{(RO_2)_e}{(R\cdot)_e}$	79,4	10	2	0,44
$P_{02} = 0,01 atm$	$\frac{(RO_2 \cdot)_e}{(R^{\cdot})_e}$	7,94	1	0,2	0,04

TABLEAU VII : Estimation du rapport $(RO_2^{\prime})/(R^{\prime})$ obtenu à l'équilibre en fonction de la température et de la pression d'oxygène.

Ce tableau montre que, tant que la pression partielle en 0₂ dans le milieu réactionnel est élevée, la formation des radicaux peroxyle dans les conditions d'équilibre prédomine sur leur décomposition dans le domaine de basse température.

3.3.3 Probabilité maximale d'obtention de l'oléfine à partir des radicaux peroxyle.

La probabilité maximale qu'ont les radicaux peroxyle de s'isomériser pour donner l'alcène conjugué selon les étapes 4 et-3 est égale à :

$$k_4/k_{-1} + k_4 + k_6$$
 (RH)

Estimation de k₋₁

D'après le tableau VII, k_{-1} est égal à 10^{4,77} s⁻¹ à 300°C.

Estimation de k₄

L'abstraction intramoléculaire d'un atome d'hydrogène suppose la formation d'un état de transition cyclique à cinq membres dans le cas des radicaux tertio- et isobutyl peroxyle. Nous avons pour le radical $t-C_4H_9O_2$ ':

$$(CH_3)_2 - C_{0-0}^{CH_2} + C_{0-0}^{C$$

avec
$$k_{4,t} = 10^{11} e^{-20500/RT} s^{-1}$$
 (42) soit $10^{3,22} s^{-1} \ge 300^{\circ}C$.

et pour le radical iso- $C_4H_9O_2^{\circ}$

avec $k_{4,iso} = 10^{11} e^{-14200/RT} s^{-1}$ (42) soit $10^{5,61} s^{-1} a 300^{\circ}C$.

Comme dans le cas du néopentane (53, 54, 55), l'abstraction intramoléculaire d'un hydrogène pour le radical iso- $C_4H_9O_2$ peut également s'effectuer sur le carbone en β avec formation d'un état de transition à six membres :



On aurait dans ce cas, $k_{4',iso} = 10^{11} e^{-14,600/RT} s^{-1}$ (42) soit $10^{5,46} s^{-1}$ à 300°C.
Du point de vue énergétique, les deux modes d'isomérisation du radical $iso-C_4H_9O_2$ sont sensiblement équivalents. Cependant, en ce qui concerne la formation d'isobutène, l'obtention de l'état de transition cyclique à cinq membres est plus favorable car il ne suppose pas un nouveau transfert d'hydrogène à l'intérieur de la molécule.

Estimation de k₆

Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie d'activation E_6 de l'abstraction intermoléculaire d'un hydrogène par les radicaux RO₂' est égale à 7,7 et 14 Kcal/mole (42) selon que l'hydrogène arraché se trouve sur un carbone tertiaire et primaire. BENSON (41) propose pour ce type de réaction un facteur préexponentiel égal à $10^{8+0.5}$ 1/mole s., KNOX (56) une valeur de $10^{7,2}$ 1/mole s.

Pour notre estimation de la probabilité, nous prendrons :

$$k_{6,t} = 10^8 e^{-7,700/RT} 1/mole s. soit $10^{5,07} a 300^{\circ}C$$$

еt

$$k_{6,iso} = 10^8 e^{-14,000/RT}$$
 1/mole s. soit $10^{+2,68}$ à 300°C.

Estimation de (RH)

En admettant l'équation d'état de gaz parfaits, on a : (RH) = $\frac{P}{RT}$ avec P = 100 torr (mélange 1-1) et T = 573°K soit (RH) = 2,8.10⁻³ mole/1 d'où, k_{6,t} (RH) = 10^{2,51} s⁻¹ et k_{6,iso} (RH) = 10^{0,12} s⁻¹.

Il vient en définitive pour la probabilité maximale d'obtention de l'isobutène à partir des radicaux tertio- et isobutyl peroxyle :

$$\frac{\sum_{k=1}^{k} \frac{k_{4,t}}{k_{4,t} + k_{-1} + k_{6,t} (RH)} \xrightarrow{\#} \frac{k_{4,t}}{k_{-1}} \xrightarrow{\#} 0,03$$

Cas de iso-
$$C_4H_9O_2$$
.

$$\frac{k_{4,iso}}{k_{4,iso} + k_{-1} + k_{6,t}} \xrightarrow{(RH)} \xrightarrow{\#} \frac{k_{4,iso}}{k_{4,iso} + k_{-1}} \xrightarrow{\#} 0,88$$

Nous constatons donc que, si l'isomérisation préconisée par FISH est suffisamment improbable pour ne pas rendre compte de la formation importante de l'isobutène à partir des radicaux $t-C_4H_9O_2$, elle semble par contre plus favorisée dans le cas des radicaux iso- $C_4H_9O_2$.

> 3.3.4 Probabilité de formation de l'isobutène et de l'oxyde d'isobutène à partir de la forme isomérisée.

La probabilité de formation de l'isobutène à partir du radical $^{\circ}C_{4}^{H}8_{2}^{0}$ est égale à :

$$k_{-3}/k_{-3} + k_5 + k_{-4} + k_{13} (0_2)$$

Pour k₋₃ et k₅, BENSON (57) propose les valeurs suivantes : $k_{-3} = 10^{13}, 4 e^{-20,000/RT} s^{-1}$ soit $10^{5}, 8^{1}$ à 300°C et k₅ = $10^{11}, 5 e^{E5/RT}$ avec $10 \leq E_{5} \leq 16$ Kcal/mole FISH (42) utilise une valeur moyenne que nous retiendrons : $k_{5} = 10^{11} e^{-14,000/RT} s^{-1}$ soit $10^{5}, 68 s^{-1}$ à 300°C.

Pour des raisons d'encombrement stérique, FISH (42) estime que k_{13} est certainement inférieure à k_1 . Il pose :

 $k_{13} = 10^{12} \text{ cm}^{3}/\text{mol. s}^{-1}$ et $k_{-4} = 10^{44} \text{ e}^{-12,500/\text{RT}} \text{ s}^{-1}$ soit $10^{6,25} \text{ s}^{-1}$ à 300°C. Pour $(0_{2}) = 2,8.10^{-3} \text{ mole}/1 = 1,68.10^{18} \text{ mole}/\text{cm}^{3}, k_{13} (0_{2})=10^{6,22} \text{ s}^{-1}.$

Il vient en définitive :

 $k_{-3}/k_{-3} + k_5 + k_{-4} + k_{13} (0_2) \neq 0,14 \ge 300^{\circ}C$

En conséquence, l'obtention de l'oléfine s'avère peu probable à partir de la forme isomérisée elle-même. On peut noter que cette probabilité dépend du degré d'avancement de la réaction en raison de l'étape 13. En fait, sa valeur reste très faible, car elle devient au plus égale à 0,22 pour une consommation totale de l'oxygène.

Compte tenu des valeurs utilisées de constantes de vitesse, la probabilité de formation de l'oxyde de l'isobutène par l'étape 5 est sensiblement équivalente à celle de l'isobutène. Si l'oxyde d'isobutène et l'isobutène ont le même radical précurseur, on devrait donc obtenir expérimentalement des concentrations du même ordre de grandeur pour ces deux composés. Or, il est bien établi que l'isobutène est le produit primaire majoritaire de la chaîne primaire aux conversions inférieures ou égales à 1 %. Ceci suggère que l'isobutène admet un autre radical précurseur que celui supposé par l'oxyde de l'isobutène dans le domaine de basse température aux très faibles conversions et que sa formation n'est probablement pas homogène comme le confirment les travaux de KNOX (33) et POLLARD (28).

3.3.5 Estimation de la contribution des deuxmodes de formation de l'isobutène en phase homogène.

Pour une conversion au moins égale à 5 %, nous avons vu que l'isobutène était formé en phase homogène.

D'après le schéma général de la chaîne primaire proposé par FISH, la vitesse globale de formation de l'alcène conjugué résulte, a priori, de la somme de deux termes :

$$\frac{d(C_nH_{2n})}{dt} = k_2 (C_nH_{2n+1})(O_2) + k_{-3} (C_nH_{2n}O_2H).$$

dont la contribution peut être estimée soit, en appliquant le principe des états quasi-stationnaires ou des concentrations stationnaires de BODENSTEIN (58), soit par une méthode équivalente basée sur l'utilisation des probabilités dite "méthode de réduction de la vitesse initiale" (59).

L'application de la méthode des concentrations stationnaires de BODENSTEIN à l'ensemble des porteurs de chaînes mis en jeu dans le schéma général précité où l'on considère négligeables les étapes -2 et 3, finals les produits formés aux faibles conversions, permet de déterminer la concentration stationnaire des radicaux ${}^{\circ}C_{n}H_{2n}O_{2}H$ en fonction de celle des radicaux ${}^{\circ}C_{n}H_{2n+1}$ et d'en déduire, en négligeant les ruptures hétérogènes, le rapport des contributions de la voie élémentaire (étape 2) et de la voie complexe (étapes 1, 4 et -3) responsables de la formation de l'alcène conjugué en phase homogène. On obtient l'expression suivante :

$$\frac{k_{2}(C_{n}H_{2n+1})(O_{2})}{k_{-3}(C_{n}H_{2n}O_{2}H)} = \frac{k_{2}\left[k_{-4}\left[k_{-1}+k_{6}(C_{n}H_{2n+2})\right] + \left[k_{5}+k_{-3}+k_{13}(O_{2})\right] + \left[k_{-1}+k_{4}+k_{6}(C_{n}H_{2n+2})\right]}{k_{1}k_{4}k_{-3}}$$

Pour
$$C_n H_{2n+1}^{\circ} = t - C_4 H_9^{\circ}$$

et 300 \leq T°C \leq 450 et $H_{2n+2}^{\circ} = (0_2) = 1,68.10^{18} \text{ mol./cm}^3$
on a $k_6 (1 - C_4 H_{10}) << k_{4,t} << k_{-1}$

d'où

$$\frac{k_{2,t} (t-C_4H_9)(0_2)}{k_{-3} (C_4H_8O_2H)} \not\# \frac{k_{2,t} k_{-1} \left[k_{-4}+k_5+k_{-3}+k_{13}(0_2)\right]}{k_1 k_{4,t} k_{-3}}$$

Si
$$C_n H_{2n+1}^* = iso - C_4 H_9^*$$
,
i1 vient $k_6 (i - C_4 H_{10}) << k_{4,iso} # k_{-1}$
 $\frac{k_{2,iso}(iso - C_4 H_9^*)(O_2)}{k_{-3}(C_4 H_8 O_2 H)} # \frac{k_{2,iso} \left\{k_{-4} + k_{-1} + \left[k_5 + k_{-3} + k_{13}(O_2)\right] \left[k_{-1} + k_{4,iso}\right]}{k_1 + k_{4,iso} + k_{-3}}$

L'application de la méthode des probabilités conduit aux mêmes résultats. Envisageons par exemple le cas de la formation de l'isobutène à partir des radicaux tertio-butyle peroxyle. La vitesse de formation de l'oléfine est égale à la vitesse de formation du premier intermédiaire $(t-C_4H_9O_2)$, soit

multipliée par la probabilité qu'à cet intermédiaire d'évoluer dans le sens favorable, c'est-à-dire de former le radical °C₄H₈O₂H, soit

$$k_4/k_{4,t} + k_{-1} + k_6 (i-C_4H_{10}) \# k_{4,t}/k_{-1}$$

et, multipliée encore par la probabilité qu'à ce radical de ce décomposer pour donner l'isobutène, soit

 $k_{-3}/k_{-3} + k_5 + k_{-4} + k_{13} (0_2)$

d'où $d(i-C_4H_8)$ đt étapes ÷ μ <u>م</u> \mathbf{x} Û $(t-C_4H_9$ + ^ж-4 ,*)(0₂

et comme

Ĵ

$$\frac{d(i-C_4H_8)}{dt} = k_{2,t}(t-C_4H_9)(0_2)$$

étape 2

ß retrouve l'expression cherchée. 11 en est de même pour le radical iso-C4^H9

de entre vitesses l'isobutène en phase 300 et 450°C. utiles Le tableau e t du raprort VILI rassemble homogène à partir des radicaux tertiodes contributions les différentes des deux modes valeurs des 0 11 de constantes isobutyle formation de

ment moléculaires qu'elle est nature l'isobutène Notre ne responsables de la formation de l'isobutène dans le domaine (28), température peroxyle n'est pas homogène de sur les radicaux évoluer In relativement formation de antes mettant 1'isobutène à partir des radicaux tertioformulé н. Н conviction est de que dans ৸ (étapes 4 et -3). Comme vitesse, A partir l'hétérogénéité observée a lieu de supposer l'existence de certains processus hétérogènes en jeu ni observé à un liée une 0 u faibles l'isobutène 1e radicalaires sens hypothèse ۵ı taux de conversion inférieur ou égal à 1 tertiodes valeurs actuellement admises pour les différentes consla capacité de suffisante 1^{estimation du rapport} expérimentalement que les présentées par les radicaux t- $C_4H_9O_2^\circ$ et $^{\circ}C_4H_8O_2H$ favorable et isobutyle l'hétérogénéité partielle radicaux en phase homogène montre, semblable venant pour rendre (43), 1'addition extrêmement la réaction de décomposition la paroi peroxyle, ni S pour la réaction d'initiation, ý semble rendre prépondérante la formation à faible adsorber. compte du coefficient négatif d'arracher des contributions des deux modes et isobutylperoxyle en phase les degré KNOX et qu[†]en ou totale radicaux hydroperoxydiques. d[®]avancement de la réaction des hydrogènes dépit des coll. de basse facile 2 % est de même de la formation de 1 l des (33) de c'est-à-dire probabilité ont températur aux espèce 1[°]oxygène radicaux pour de récemde

85

T°C	300	350	/00	450
k	500		400	450
k _{2,t} cm ³ mol. ⁻¹ s ⁻¹	10 ^{-15,24}	10 ^{-14,99}	10 ^{-14,78}	10 ^{-14,60}
k _{2,iso} cm ³ mol. ⁻¹ s ⁻¹	10 ^{-14,47}	10 ⁻¹⁴ ,29	10 ^{-14,13}	10 ⁻¹⁴ ,0
$k_1 \text{ cm}^3 \text{ mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10 ^{-11,5}	10 ^{-11,5}	10 ^{-11,5}	10 ^{-11,5}
k_1 s ⁻¹	10 ^{4,77}	10 ^{5,56}	10 ^{6,23}	10 ^{6,89}
k _{4,t} s ⁻¹	10 ^{3,22}	10 ^{3,84}	10 ^{4,37}	10 ⁴ ,83
k _{4,1so} s ⁻¹	10 ^{5,61}	10 ^{6,04}	10 ^{6,41}	10 ^{6,73}
^k 4,t ^{/k} -1	10 ^{-1,55}	10 ^{-1,72}	10 ^{-1,86}	10 ^{-2,06}
k _{4,iso} /k ₋₁ + k _{4,iso}	10 ^{-0,06}	10 ^{-0,13}	10 ^{-0,19}	10 ^{-0,39}
$\frac{k_{-3}}{k_{-3}+k_{5}+k_{-4}+k_{13}} (0_{2})$	10 ^{-0,84}	10 ^{-0,57}	10 ^{-0,41}	10 ^{-0,33}
$\frac{\frac{k_{1} \cdot k_{4,t} \cdot k_{-3}}{k_{-1} \cdot (k_{-3} + k_{5} + k_{-4} + k_{13} \cdot (0_{2}))}}{k_{-1} \cdot (k_{-3} + k_{5} + k_{-4} + k_{13} \cdot (0_{2}))}$	10 ^{-13,89}	10 ^{-13,79}	10 ^{-13,77}	10 ^{-13,89}
$\frac{k_{1} k_{4,iso} k_{-3}}{(k_{-1}+k_{4,iso})(k_{-3}+k_{5}+k_{-4}+k_{13})(0_{2})}$	10 ^{-12,40}	10 ^{-12,20}	10 ⁻¹² ,10	10 ^{-12,22}
$\frac{(i-C_4H_8) \text{ étape } 2}{(i-C_4H_8) \text{ étapes } 1,4,-3}$ à partir de t-C ₄ H ₉ °	4,4.10 ⁻²	6,3.10 ⁻²	9,7.10 ⁻²	1,95,10 ⁻¹
$(i-C_4H_8)$ étape 2 $(i-C_4H_8)$ étapes 1,4,-3 à partir de iso_C ₄ H ₉	9,3.10 ⁻³	8,1.10 ⁻³	9,33.10 ⁻³	1,66.10 ⁻²

TABLEAU VIII : Estimation du rapport des contributions des deux modes de formation de l'isobutène en phase homogène en fonction de la température.

4 - CONCLUSION

L'étude des effets de parois sur l'oxydation et la combustion de l'isobutane a été entreprise en faisant varier, soit la nature de la paroi du réacteur, soit la pression initiale de mélange comburant-combustible par dilution croissante à l'aide d'un gaz inerte.

L'inhibition globale observée, quand on passe d'un recouvrement d'acide borique à un recouvrement de chlorure de potassium, montre la très grande sensibilité à la paroi de la réaction d'oxydation de basse température. La comparaison des divers aspects physicochimiques de la réaction obtenus entre 280 et 440°C avec ces deux recourrements (morphologie, grandeurs caractéristiques de la réaction en chaînes, analyse de produits réactionnels.) permet de souligner le rôle joué par les peroxydes organiques - notamment l'hydroperoxyde de tertiobutyle - dans le domaine de basse température, et celui joué par le radical perhydroxyle dans le domaine de haute température.

L'étude de l'influence de la dilution par l'hélium et l'argon sur les caractéristiques globales de la réaction lente de basse température montre que l'hétérogénéité observée concerne essentiellement les processus primaires de la réaction. L'inhibition considérable de la réaction obtenue aux faibles taux de conversion avec le recouvrement de chlorure de potassium ne peut s'expliquer qu'en supposant hétérogène l'amorçage de la chaîne primaire, c'est-à-dire en attribuant un caractère hétérogène marqué à la réaction d'initiation dans le domaine de basse température.

Enfin, cette étude permet de mettre en évidence le caractère essentiellement homogène de la formation de l'isobutène aux taux de conversion égaux ou supérieurs à 5 %. L'application du principe des concentrations stationnaires de BODENSTEIN au schéma général de la chaîne primaire proposé par FISH suggère, à partir des valeurs des constantes de vitesse actuellement admises, que la formation de l'alcène conjugué en phase homogène a lieu de façon prépondérante par isomérisation des radicaux peroxyle plutôt que par deshydrogénation directe des radicaux alcoyle correspondants.

Le problème posé par la formation de l'isobutène met en évidence toute la difficulté qu'il y a de disposer de données expérimentales non ambiguës. Le

- 87 -

c hoix que nous avons fait en ce qui concerne le mécanisme responsable de la formation homogène de cet alcène dépend évidemment de la validité des constantes de vitesse utilisées. Expérimentalement, tant qu'il existera dans le milieu réactionnel des radicaux tertio- et isobutyle en présence d'oxygène, il sera impossible de discerner la contribution de chacun des deux mécanismes envisagés. C'est pourquoi, il nous paraît souhaitable de rechercher une source de radicaux tertio- butylperoxyle par exemple, indépendamment de ces entités, de façon que la voie directe de formation de l'isobutène puisse être définitivement écartée.

Une telle source de radicaux $t-C_4H_9O_2$ nous semble réalisable en effectuant la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle. Ce travail fait l'obj du prochain chapitre.

-=00 00=-

BIBLIOGRAPHIE

	1	- N.N. SEMENOV Zh. Fiz. Khim. 187, <u>17</u> , 1943
	2	- V. BURSIAN, V. SOROKIN Z. Phys. Chem. 247, B 12, 1931
	3	- B. LEWIS and G. VON ELBE Combustion, Flames and Explosions of gases "Academic Press. Inc. New-York and London 1961
	4	- D.E. HOARE and A. L. A.SH 5 th Symp. (Inter.) on Combustion. Reinhold. New-York p. 467, 1955
	5	- D.E. CHEANEY and D.A. DAVIS Fuel 258, 35, 1956
•	6	- D.E. CHEANEY, D.A. DAVIS, D.E. DAVIS, J. PRITHEROE and A.D. WALSH 7 th Symp. (Inter.) on Combustion. Butterworths. London p. 183, 1959
	7	- C.H. GIBSON and G.N. HINSHELWOOD Proc. Roy. Soc. 591, A 119, 1928
	8	- A. EGERTON and D.R. WARREN Proc. Roy. Soc. 465, A 204, 1951
*	9	- A.H. WILBOURN and C.N. HINSHELWOOD Proc. Roy. Soc. 353, 369, 376, A 185, 1940
k.	10	- D.R. WARREN Proc. Roy. Soc. 86, A 211, 1952
•	11	- G. DIXON-LEWIS, J.E. LINNET and D.F. HEATH Trans. Far. Soc. 766, 49, 1953
	12	- D.R. WARREN Trans. Far. Soc. 89, 53, 1957
~	13	- R.R. BALDWIN, L. MAYOR and P. DORAN Trans. Far. Soc. 80, 56, 1960
	14	- D.E. HOARE, G.B. PEACOCK and G.R.D. RUXION Trans. Far. Soc. 2498, 63, 1967
	15	- R. PEASE J. Am. Chem. Soc. 1839, 51, 1929
	16	- R.A. DAY and R. PEASE J. Am. Chem. Soc. 2234, 62, 1940

- 89 -

17 - M. SHALJA, M.V. POLJAKOV Ukrain. Khim. Zh. 453, 24, 1958	
18 - M. CHENERSKEY and J. BARDWELL Can. J. Chem. 482, 38, 1960	
19 – M.V. POLJAKOV, M. SHALJA, M.A. PIONKOVSKAJA Ukrain. Khim. Zh. 184, 27, 196	1
20 - L.F. ALBRIGHT and E.H. NINTER Ind. Eng. Chem. Proc. Rev. Devil. USA 244,5,	1961
21 - N. BROATCH, A.C. Mc EWAN and C.F.H. TIPPER Trans. Far. Soc. 576, 50, 1954	
22 - J. HAY, J.H. KNOX and J. Mc TURNER 10 th Sym. (Inter.) on Comb. p. 331, 1965	
23 - E. FREHLING Colloque Combustion CNRS, 174, 1948	
24 - B.H. BONNER and C.F.H. TIPPER Comb. and Flame 317, 9, 1965	
25 - B.H. BONNER and C.F.H. TIPPER Comb. and Flame 387, 9, 1965	
26 - C.F. CULLIS, A. FISH and J.F. GIBSON Proc. Roy Soc. 108, 284, 1965	
27 - C.F. CULLIS, A. FISH and J.F. GIBSON Proc. Roy. Soc. 575, 292, 1966	
28 – J.C. ATHERTON, A.J. BROWN, G.A. LUCKETT and R.T. POLLARD 14 th Sym. (Inter.) on Combustion. 1973, p 513	
29 - H.D. MEDLEY and S.D. COOLEY Advan. Petrol. Chem. Refining 309, 3, 1960	
30 - J.C. DECHAUX, F. LANGRAND, G. HERMAND et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim., p. 4031, 1968	
31 – R. HUGHES and R.F. SIMMONS 12 th Symposium (Inter.) on Combustion. The Combustion Institute p. 449, 1969	

- 32 Y.G. ABRAMOV, V.T. GONTKOVSKAVA et A.G. MERZHANOV Izv. Akad. Nauk. SSSR 429, 3, 1966 et 723, 5, 1966
- 33 G. IRVINE and J.H. KNOX Symp. on the mechanisms of hydrocarbon kinetics. Siofok. Lake Balaton. 32, 1973

- 90 -

34 - M	J. RIDGE	Trans.	Far.	Soc.	858,	52,	1956
--------	----------	--------	------	------	------	-----	------

- 35 F. LANGRAND Thèse de 3ème cycle, Lille 1967
- 36 E.D. MORRIS Jr et H. NIKI J. Phys. Chem. 3640, 75, 1971
- 37 G. SKIRROW and A. WILLIAMS Proc. Roy. Soc. A. 537, 28, 1962
- 38 C. WALLING et W. THALER J. Amer. Chem. Soc. 3877, 83, 1961
- 39 H.J. HEFTER, T.A. HECHT et G.J. HAMMOND J. Amer. Chem. Soc. 2793, 94, 1972
- 40 J.H. KNOX Comb. and Flame 297, 9, 1965
- 41 S.W. BENSON J. Amer. Chem. Soc., 972, 85, 1965
- 42 A. FISH Advan. Chem. Ser. 69, 76, 1968 Organic Peroxides. Vol. 1. Ed. D. SMERN. WIKY Interscience 1970, p. 141
- 43 J.P. SAWERYSYN Thèse de 3ème cycle, Lille 1969
- 44 M.G. EVANS et M. POLANYI Trans. Far. Soc. 11, 34, 1938
- 45 N.N. SEMENOV "Some problems of chemical kinetics and reactivity" Pergamon Press. London 1958, vol. 1 p. 27
- 46 S.W. BENSON "Thermochemical Kinetics". Willy and Sons Inc. New York 1968
- 47 S.W. BENSON, F.R. CRUICKSHANK, D.M. GOLDEN, G.R.HAUGEN, H.E. O'NEAL, A.S. RODGERS, R. SHAW and R. WALSH Chem. Rev. 279, 3, 1969
- 48 H. TERANISHI and S.W. BENSON J. Amer. Chem. Soc. 2887, 85, 1963
- 49 P. NANGIA and S.W. BENSON J. Amer. Chem. Soc. 2770, 86, 1964
- 50 R.R. BAKER, R.R. BALDWIN and R.W. WALKER Trans. Far. Soc. 2812, 66, 1970

- 91 -

51 - N.R. GREINER J. Chem. Phys. 1070, 53, 1970 et 1284, 53, 1970

52 - J.H. KNOX and J.M.C. TURNER J. Chem. Soc. 3491, 1965

53 - A.P. ZEELENBERG Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 721, 81, 1962

54 - D.D. DRYSDALE and R.G.W. NORRISH Proc. Roy. Soc. A. 305, 308, 1969

55 - S. ANTONIK Thèse Lille 1971

1

56 - J.H. KNOX Advan. Chem. Ser. 1,76, 1968

57 - S.W. BENSON Advan. Chem. Ser. 143, 76, 1968

58 - M. BODENSTEIN Z. Phys. Chem. 329, 85, 1913

59 - J.C. JUNGERS, J.C. BALACEANU, F. COUSSEMANT, F. ESCHART, M. HELLIN, A. GIRAUD, P. LEPRINCE, G.E. LIMIDO Cinétique chimique appliquée p. 229 I.F.P. Ed. Technip 1958

CHAPITRE IV

PYROLYSE INDUITE DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- 1.1 MISÉ EN EVIDENCE DES RADICAUX t-C₄H₉O^{*}₂ 1.1.1 Identification indirecte 1.1.2 Identification directe
- 1.2 FORMATION D'ISOBUTENE ET D'OXYDE D'ISOBUTENE DANS LA DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE
- 1.3 DISCUSSION

2 - METHODE EXPERIMENTALE

- 2.1. L'APPAREIL
 - 2.1.1 Le compartiment "haute pression"
 - 2.1.2 Le compartiment "basse pression"
- 2.2 LES PRODUITS UTILISES
- 2.3. LES CONDITIONS ANALYTIQUES EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE2.3.1 Méthode de prélèvement des gaz
 - 2.3.2 Méthodes de mesure
- 2.4. LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

3.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 3.1. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE : EVOLUTION ET IDENTIFICATION DES SPECTRES
- 3.2. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE : COMPORTEMENT ET MODES DE FORMATION DE L'ISOBUTENE
 - 3.2.1 Influence de la température
 - 3.2.2 Influence du temps de contact
- 4 CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

- 94 -

CHAPITRE IV

PYROLYSE INDUITE DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

De nombreux travaux, réalisés principalement en phase liquide, ont montré que la décomposition induite de l'hydroperoxyde de tertio-butyle pouvait conduire à la formation de radicaux peroxyle, $t-C_4H_9O_2$, par arrachement de l'hydrogène peroxydique :

$$t - C_4 H_9 O_2 H + X' \rightarrow t - C_4 H_9 O_2' + HX$$

X' est un radical libre dont la nature dépend des conditions opératoires.

L'apparition de radicaux peroxyle a été mise en évidence dans le milieu réactionnel,

- <u>indirectement</u>, en phase liquide et gazeuse, en détectant soit le produit HX simultanément engendré, soit un peroxyde du type $t-C_4H_9O_2R$ résultant de la recombinaison ultérieure des radicaux $t-C_4H_9O_2$ ' avec des radicaux alcoyle, R', présents dans le milieu, ou bien encore en détectant les produits de décomposition du peroxyde $t-C_4H_9O_2R$,

- <u>directement</u>, en phase liquide exclusivement, en identifiant par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) le radical peroxydique formé.

1.1.1 Identification indirecte

VAUGHAN et Coll. (1) ont étudié la pyrolyse du peroxyde de di-tertiobutyle à 195°C en phase gazeuse. En présence d'une quantité équimoléculaire d'hydroperoxyde contenant 63% de deuteroperoxyde, ils ont identifié par spectrométrie de masse du méthane deutéré formé selon

 $CH_3' + t - C_4H_9O_2D \rightarrow CH_3D + t - C_4H_9O_2'$

La présence de méthanol deutéré dans les produits tend à confirmer cette hypothèse. Elle n'est cependant pas exhaustive, car il y a possibilité d'un échange isotopique entre le méthanol et le deuteroperoxyde, bien que cela soit très improbable. Une nouvelle preuve de l'abstraction de l'hydrogène peroxydique est apportée par l'identification d'éthane deutéré lors de la pyrolyse du deuteroperoxyde en présence de peroxyde de di-tertio-amyle, source de radicaux éthyle (2). En répétant cette expérience à une échelle plus grande avec l'hydroperoxyde, les auteurs mettent en évidence une réaction de disparition des radicaux peroxydiques formés : ils isolent 6% de peroxyde d'éthyle et de tertio-butyle et des quantités appréciables d'éthanol et d'acétaldéhyde. Les radicaux éthyle sont donc convertis en radicaux ethoxy en réagissant sur les radicaux peroxyle par l'intermédiaire d'un peroxyde moléculaire :

$$t - C_4 H_9 O_2^{\circ} + C_2 H_5^{\circ} \rightarrow t - C_4 H_9 O_2 C_2 H_5 \rightarrow t - C_4 H_9 O^{\circ} + C_2 H_5 O^{\circ}$$

PRYOR (3) propose le même type de réaction pour interpréter la formation de diméthyl-phényl-carbinol et d'acétophénone durant la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle réalisée dans le cumène à 180°C.

En radiolysant de l'hydroperoxyde de tertio-butyle à 20°C, VERDIN (4) détecte en C.P.G. un peroxyde dont le pic est situé entre celui de l'hydroperoxyde de tertio-butyle et celui du peroxyde de di-tertio-butyle résultant de la réaction suivante :

$$CH_{3}O_{2}' + t - C_{4}H_{9}O_{2}' \rightarrow CH_{3}OO t - C_{4}H_{9} + O_{2}$$

- 95 -

HIATT et Coll. (5) envisagent également la formation du peroxyde de méthyle et de tertio-butyle comme produit de recombinaison des radicaux CH_3 et $t-C_4H_9O_2$ ° lors de la pyrolyse induite de l'hydroperoxyde de tertio-butyle en phase liquide.

1.1.2 Identification directe

Tous les travaux entrepris en R.P.E. sur la décomposition de l'hydroperoxyde de tertio-butyle ont été réalisés jusqu'à présent en phase liquide.

PIETTE et LANDGRAF (6) photolysent les premiers un certain nombre d'hydroperoxydes moléculaires dans la cavité d'un spectromètre R.P.E.. Avec l'hydroperoxyde de tertio-butyle, ils obtiennent des spectres qu'ils attribuent aux radicaux t- $C_A H_0 0^\circ$ formés par simple rupture de la liaison 0-0.

INGOLD et MORTON (7) n'observent aucun spectre avec le peroxyde de di-tertio-butyle soigneusement distillé. Par contre, avec le peroxyde commercial, ils obtiennent un spectre qu'ils attribuent aux radicaux $t-C_4H_9O_2$ plutôt qu'aux radicaux $t-C_4H_9O$ en raison de leur plus grande stabilité. Ils obtiennent le même spectre avec l'hydroperoxyde de tertio-butyle et déterminent un facteur de spin g égal à : 2,0137 ± 0,002. Ils proposent la réaction suivante :

$$t - C_4 H_9 O^{\circ} + t - C_4 H_9 O_2 H^{\circ} \rightarrow t - C_4 H_9 OH + t - C_4 H_9 O_2^{\circ}$$

pour interpréter leurs résultats.

MAGUIRE et PINK (8) confirment les résultats de INGOLD et MORTON. Ils n'enregistrent aucun signal en R.P.E. durant la photolyse du peroxyde de di-tertio-butyle dégazé et pur dans un solvant organique. Ils supposent que cette absence de signal est due à la trop grande instabilité des radicaux $t-C_4H_9O^\circ$ formés. Par contre, dans une solution hydrocarbonée saturée d'oxygène, ils observent un signal attribué aux radicaux RO₂ issus du solvant.

La photolyse du peroxyde de di-tertio-butyle commercial, contenant de l'hydroperoxyde à l'état de traces, fournit également un signal dont la vitesse de décroissance s'effectue selon une cinétique d'ordre l. D'autre part, la photolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle pur ou dissous dans un solvant se manifeste en R.P.E. par un signal important, très large, correspondant selon les auteurs aux radicaux $t-C_4H_9O_2$ fournis comme suit :

$$t-C_4H_9O_2H \rightarrow t-C_4H_9O' + HO'$$

$$t^{-C_{4}H_{9}O_{2}H} + \left\{ \begin{array}{c} t^{-C_{4}H_{9}O'} \\ HO' \end{array} \right\} \rightarrow t^{-C_{4}H_{9}O_{2}'} + \left\{ \begin{array}{c} t^{-C_{4}H_{9}OH} \\ H_{2}O \end{array} \right\}$$

ZWOLENIK (9), puis IVANCHEV, KONOVALENKO et GAK (10) confirment à nouveau les résultats de INGOLD et MORTON (7). ZWOLENIK détermine un facteur de spin g égal à 2,016 ± 0,003.

Les travaux de CHIEN et BOSS (11) sont également en accord avec ceux de INGOLD et MORTON. La photolyse du peroxyde de di-tertio-butyle contenant 1% d'hydroperoxyde fournit sous vide entre -154 et +20°C un signal attribué aux radicaux t- $C_4H_0O_2$ '.

1.2 FORMATION D'ISOBUTENE ET D'OXYDE D'ISOBUTENE DANS LA DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE

Peu de travaux signalent la présence d'isobutène ou d'oxyde d'isobutène dans les produits de décomposition de l'hydroperoxyde de tertio-butyle. VERDIN (4) décèle de très faibles quantités d'isobutène en radiolysant à 20°C l'hydroperoxyde et suppose un processus moléculaire pour expliquer la formation de cet alcène.

BENSON et SPOKES (12), en effectuant la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle à très faible pression dans un réacteur en silice porté à des températures comprises entre 300 et 500°C, mettent en évidence en spectrométrie de masse un pic de masse 72 qu'ils attribuent à l'oxyde d'isobutène. Son mécanisme de formation serait le suivant :

 $t - C_4 H_9 O_2 H + \left\{ \begin{array}{c} HO \\ CH_2 \end{array} \right\} \rightarrow C_4 H_8 O_2 H + \left\{ \begin{array}{c} H_2 O \\ CH_2 \end{array} \right\}$ $\rightarrow \qquad \sum_{c} C - CH_{c} + HO'$ •С₄н₈0₂н

et

Des traces d'isobutène ont également été détectées dans un réacteur en acier.

Il est remarquable de constater que ces auteurs postulent la formation des radicaux hydroperoxydiques, ${}^{\circ}C_{4}H_{8}O_{2}H$, par arrachement intermoléculaire d'un atome d'hydrogène lié à un carbone primaire, plutôt que par réarrangement interne des radicaux t- $C_{4}H_{9}O_{2}^{\circ}$ susceptibles d'être formés.

Il nous paraît donc important de savoir dans quelles conditions ce mode de formation des radicaux hydroperoxydiques l'emporte sur celui mettant en jeu l'isomérisation des radicaux peroxydiques. Pour cela, il faut pouvoir estimer le rapport des concentrations des radicaux $t-C_4H_9O_2$ et $C_4H_8O_2H$ engendrés en fonction de la température et de la nature du radical à l'origine de la décomposition induite de l'hydroperoxyde.

Trois espèces radicalaires sont susceptibles de réagir sur l'hydroperoxyde de tertio-butyle lors de sa décomposition homogène :

- les radicaux $t-C_4H_9O^{\circ}$ et HO° issus de la rupture homolytique de la liaison -0-0,
- les radicaux CH_3 provenant de la décomposition des radicaux $t-C_4H_9O^\circ$ eux-mêmes.

Etant donné que l'énergie de dissociation $D(RO_2-H)$ est sensiblement équivalente (13) à celle nécessaire pour arracher un atome d'hydrogène lié à un carbone tertiaire, le rapport des concentrations des radicaux $t-C_4H_9O_2$ ' et $C_4H_8O_2H$ obtenus selon que l'attaque radicalaire a lieu sur l'hydrogène peroxydique ou sur un des hydrogènes portés par un carbone primaire, peut être estimé en utilisant les constantes de vitesse applicables à l'isobutane. Comme dans le cas de cet hydrocarbure, on a les deux réactions suivantes :

$$t - C_4 H_9 O_2 H + X - \begin{pmatrix} k'_t \rightarrow t - C_4 H_9 O_2 + HX \\ k'_p \rightarrow C_4 H_8 O_2 H + HX \end{pmatrix}$$

où X représente les radicaux HO[°], $t-C_4H_9O^\circ$ et CH_3°

k' et k' les constantes de vitesse d'abstraction de l'hydrogène peroxydique et d'un hydrogène porté par un carbone primaire.

- 98 -

- Pour <u>X = HO</u>, nous utilisons à nouveau les expressions proposées par BALDWIN et Coll. (14) et GREINER (15).
- Pour <u>X = t-C₄H₉O</u>, MAC-MILLAN (16) estime que la constante de vitesse k⁺_t est égale à 10⁸ e^{-5,000/RT} 1.mole⁻¹ s⁻¹ et que E⁺_p - E⁺_t vaut 4,000 kcal/mole. Nous considérons voisins les facteurs préexponentiels A⁺_p et A⁺_t .
- Pour <u>X = CH₃</u>, les constantes de vitesse k' et k' sont tirées de l'expression de la constante de vitesse globale déterminée par GREINER (17) pour le système suivant :

$$CH_3$$
 + RH → CH_4 + R°
 k_c
 $2CH_3$ → C_2H_6

en remplaçant dans cette expression, égale à $k_a/k_c^{1/2}$, la constante de vitesse de recombinaison des radicaux méthyle par sa valeur, égale à $10^{13,34}$ 1.mole⁻¹.s⁻¹ d'après KISTIAKOWSKY et Coll. (18,19) et SHEPP (20). On trouve que :

 $k'_{t} = 10^{8,6} e^{-7,200/RT} 1.mole^{-1}.s^{-1}$

 $k'_{p} = 10^{9,0} e^{-9,600/RT} 1.mole^{-1}.s^{-1}$

Pour des températures variant de 25 à 300°C, on obtient les valeurs suivantes du rapport $(t-C_4H_9O_2^{\circ})/(C_4H_8O_2H)$:

et

T°C X	: : 25	: : 50 :	: : 100	: : 150 :	200	250	300
HO° k tiré de (14)	; : 2,7 :	: 2,3	. 1,8	: 1,5	1,3	1,1	1,0
HO° k tiré de (15)	: 4,8	: 3,8	: 2,6	: 1,9	1,5	1,2	1,1
t-C ₄ H ₉ O°	:820,4	; ; 473,1	: :212,3	: 110,7	67,1	44,9	31,6
CH3	: 22,3	د ن گي ^ي ه ن	: 9,9	: : 6,8 :	5,0	3,9	3,2

On note que la sélectivité des radicaux HO° est extrêmement faible, même à température ordinaire, celle des radicaux CH_3 ° plus sensible, et enfin, que la sélectivité des radicaux t- $C_4H_9O°$ est très grande. Notre but étant de déterminer la cinétique de formation de l'isobutène à partir des radicaux t- $C_4H_9O_2°$ en phase gazeuse, nous avons intérêt à rendre prépondérante la formation de ces radicaux en évitant la décomposition homogène de l'hydroperoxyde de tertio-butyle par rupture de la liaison O-O au profit de sa décomposition induite par des radicaux aussi sélectifs que t- $C_4H_9O°$.

En conclusion, la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle constituera en phase gazeuse une source prépondérante de radicaux $t-C_4H_9O_2$ ° à condition d'opérer :

> à température suffisamment basse pour éviter la décomposition homogène par rupture homolytique de la liaison 0-0,

- en présence d'une source de radicaux $t-C_4H_90^\circ$ telle que le peroxyde de di-tertio-butyle.

Cette dernière condition s'est trouvée involontairement remplie dans de nombreux travaux, car le peroxyde de di-tertio-butyle est une impureté de l'hydroperoxyde de tertio-butyle commercial. Il faut noter d'autre part que la plupart des études entreprises jusqu'à présent ont été effectuées en phase liquide et à température ordinaire, à l'exception toutefois de celle de VAUGHAN et Coll. (1).

Enfin, l'identification spectroscopique des radicaux t- $C_4H_9O_2$ obtenus en pyrolysant l'hydroperoxyde de tertio-butyle en phase gazeuse n'a jamais été réalisée.

L'étude en R.P.E. de la formation des radicaux $t-C_4H_9O_2$ en fonction de la température, conjointement à celle de l'isobutène et des autres hydrocarbures analysés en chromatographie en phase gazeuse, va nous permettre de déterminer la cinétique de formation de l'isobutène à partir des radicaux $t-C_4H_0O_2$.

2 - METHODE EXPERIMENTALE

La pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle a été étudiée en phase gazeuse dans un courant de dioxyde de carbone entre 140 et 280°C par la méthode dynamique sous pression atmosphérique. Deux séries d'expérience ont été réalisées : la première, à temps de contact apparent constant, par dosages simultanés des produits moléculaires et des radicaux libres formés en fonction de la température, la seconde en faisant varier le temps de contact dans la zone de température envisagée.

2.1 L'APPAREIL

L'appareil utilisé (fig48) est semblable à celui mis au point par CARLIER et SOCHET (21,22) dans l'étude des réactions d'oxydation des substances organiques en phase gazeuse par R.P.E.. Il comporte, d'une part un compartiment "haute pression" (P = 760 Torr) dans lequel est conduite la réaction de pyrolyse et, d'autre part, un compartiment "basse pression" (1-10⁻¹ Torr) couplé au précédent par l'intermédiaire d'une microfuite.

2.1.1 Le compartiment "haute pression"

Il comprend (fig.48) :

- un réacteur cylindrique en quartz de 70 cm³ environ situé dans un four dont la température est stabilisée par un régulateur,
- un circuit de régulation et de contrôle du fluide gazeux constitué d'un manodétendeur, d'une vanne aiguille, de deux débitmètres à bulle, placé en amont

et en aval du réacteur et d'un rotamètre qui permet de visualiser le débit de sortie,

- un barboteur thermostaté à 30°C, dans lequel se trouve l'hydroperoxyde liquide. Le gaz vecteur introduit dans le liquide par un verre fritté, traverse celui-ci et entraîne l'hydroperoxyde. Pour l'étude entreprise en fonction du temps de contact, nous avons remplacé ce barboteur par un carburateur plus commode, fonctionnant selon le principe proposé par COMBE et Coll (23),
- deux systèmes de prélèvement des gaz par seringue avant et après le réacteur pour déterminer la composition du mélange par analyse chromatographique,
- un chauffage des canalisations pour éviter les condensations dans le circuit.

2.1.2 Le compartiment "basse pression"

Le compartiment basse pression formé d'un tube et d'un dewar en silice est couplé au réacteur par la microfuite qui permet d'extraire du milieu réactionnel une partie du mélange (1% environ). Celui-ci est condensé à l'extrémité du doigt du dewar refroidi à l'azote liquide qui se trouve au centre d'une cavité double rectangulaire d'un spectromètre R.P.E. Varian V 4502. Le gaz vecteur utilisé, le dioxyde de carbone, constitue une matrice interne qui permet après condensation sur le doigt froid d'isoler les radicaux dans un milieu inerte. Le débit global passant par la microfuite est mesuré par un rotamètre sous une pression de l à 10^{-1} Torr, qui est repérée par une jauge de Pirani.

2.2 LES PRODUITS UTILISES

Le dioxyde de carbone est fourni par la Société "L'Air Liquide". Sa pureté est supérieure à 99,99%.

L'hydroperoxyde utilisé est de l'hydroperoxyde commercial "Serlabo", fraîchement distillé sous pression réduite. Il contient 94,5% de t-C₄H₉O₂H, 4,3% de t-C₄H₉OH, 1,2% de t-C₄H₉O₂ t-C₄H₉. Avant utilisation, le peroxyde est soigneusement dégazé par le dioxyde de carbone.

2.2 LES CONDITIONS ANALYTIQUES EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

2.3.1 Méthode de prélèvement des gaz

Le prélèvement des réactifs initiaux, comme celui des produits réactionnels, s'effectue à l'aide d'une seringue à gaz étanche PRECISION SAMPLING de 1 cc., préalablement chauffée à une température de 40 à 50°C pour éviter les condensations. Entre chaque manipulation, on réalise un vide primaire dans la seringue. Pour des raisons de reproductibilité et de précision, nous effectuons systématiquement deux injections pour une même prise d'essai et, ce n'est qu'après avoir injecté les pressions résiduelles, qui ne représentent au plus que 0,5% de la quantité mise en jeu lors de la première injection, que nous faisons le vide primaire dans la seringue

2.3.2. Méthode de mesure

Les méthodes utilisées pour suivre l'évolution des réactifs initiaux et la formation des produits réactionnels sont décrites dans le chapitre l.

2.4. LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

En ce qui concerne la première série d'expériences, ayant pour but le dosage simultané des produits moléculaires et radicalaires, le protocole expérimental utilisé est le suivant :

- contrôle des températures de chauffage et de pré-chauffage du four,
- contrôle de la stabilisation du débit d'entrée du gaz vecteur, fixé à 15 cc/mn, entraînant les vapeurs organiques, puis mise en fonctionnement du réacteur,
- prélèvements et analyses des produits moléculaires à l'entrée et à la sortie du réacteur,
- réalisation d'un vide dynamique dans le compartiment "basse pressic et introduction d'azote liquide dans le dewar,
- observation et enregistrements des spectres dont l'amplitude croît linéairement en fonction du temps de piégeage.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE : EVOLUTION ET IDENTIFICATION DES SPECTRES

Les spectres observés, qui sont caractérisés par une anisotropie marquée, sont représentés sur la figure 49. Nous constatons en fonction de la température de la réaction, une évolution de la structure et de la concentration des radicaux piégés.

De 140°C à 220°C environ, la concentration des radicaux augmente sans modification apparente des spectres (spectres a et b). Entre 220°C et 260°C, cette concentration passe par un maximum puis décroît, et la structure des spectres évolue progressivement (spectre c). Cette évolution se préciser au-dessus de 260°C par l'apparition de raies supplémentaires (spectre d).

Les spectres observés sont attribués principalement aux radicaux peroxyle $t-C_4H_9O_2$ ' à basse température, et à la superposition des radicaux HO_2 ' et CH_3O_2 ' à haute température. Dans la zone de température intermédiaire, il faut tenir compte de la superposition de toutes les espèces.

Pour confirmer ces attributions, nous avons été conduits, indépendamment de cette étude, à préparer de façon spécifique ces différentes espèces radicalaires,

Les radicaux $t-C_4H_9O_2$ ont été obtenus par irradiation en phase solide, à la température de l'azote liquide, d'un léger dépôt de $t-C_4H_9Br$ sur le doigt froid dans une matrice de dioxyde de carbone en présence d'oxygène gazeux. L'irradiation a été pratiquée dans la cavité R.P.E. par une lampe à vapeur de Hg Philips 57300 ZB/00 1F. Sous l'action de la radiation U.V., il y a coupure de la liaison C-Br (\approx 68 kcal) et formation de radicaux tertio-butyle et d'atomes de brome. Il est connu d'un point de vue spectroscopique (24) que les atomes d'halogène piégés dans une matrice ne donnent pas de signal R.P.E. à cause de leur recombinaison. En présence d'oxygène, les radicaux tertio-butyle se transforment en radicaux tertio-butylperoxyle. On a :

> $t - C_4 H_9 Br + hv \rightarrow t - C_4 H_9' + Br'$ $t - C_4 H_9' + O_2 \rightarrow t - C_4 H_9 O_2'$

La prolongation de l'irradiation n'augmente pas la concentration des radicaux peroxyle, car ces radicaux ne peuvent être formés qu'à la surface du dépôt en raison de la très faible diffusion de l'oxygène dans le réseau de la matrice. Il faut noter également, qu'en absence d'oxygène, les radicaux tertio-butyle ne sont pas observés dans ces conditions opératoires.

Le spectre des radicaux t- $C_4H_9O_2$ obtenus par cette méthode est représenté sur la figure 50. Nous constatons aisément la similitude de ce spectre avec ceux enregistrés à basse température (fig.49 spectres a et b) dans la pyrolyse induite de l'hydroperoxyde de tertio-butyle.

Le spectre b de la figure 50, qui est similaire à ceux observés dans la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle (fig.49, spectre d) a été obtenu de façon tout à fait différente par réaction des radicaux HO_2 formés dans l'oxydation de l'hydrogène (25) avec l'iodure de méthyle à des pressions voisines de 2,5 Torr. Dans ces conditions, AGKPO et SOCHET (25) ont montré que l'on obtenait une superposition des radicaux HO_2 et CH_3O_2 .

3.2 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE : COMPORTEMENT ET MODES DE FORMATION DE L'ISOBUTENE

Cette étude comprend deux parties : la première, réalisée simultanément avec l'analyse spectroscopique des radicaux $t-C_4H_9O_2$ ', permet d'établir une relation de cause à effet entre ces radicaux et la formation de l'isobutène en fonction de la température, la seconde partie, plus particulièrement consacrée à l'influence du temps de contact, aboutit à la détermination de la constante de vitesse globale de formation de l'isobutène que nous relions aux constantes de vitesse des étapes élementaires mises en jeu.

3.2.1 Influence de la température

L'isobutène est obtenu dans toutes les gammes de température (fig. 51) en opérant avec un temps de contact apparent constant de 4,66 mn. Son évolution en fonction de la température est semblable à celles des radicaux $t-C_4H_9O_2$ ' jusqu'à 260°C : la concentration de l'isobutène croît quand on élève la température et présente également une valeur maximale vers 220°C. A cette température, le rendement en isobutène,



D'autre part, l'absence d'isobutane dans les produits réactionnels aux températures inférieures à 220°C, montre que la décomposition des radicaux $t-C_4H_9O_2$ par coupure de la liaison C-O n'a pas encore lieu, l'isobutane pouvant en effet être considéré comme un "traceur" de radicaux tertio-butyle. Il s'en suit donc, que dans un milieu dépourvu de radicaux $t-C_4H_9$ et d'oxygène, la seule voie possible de formation de l'isobutène est celle mettant en jeu les radicaux hydroperoxydiques $^{*C}_4H_8O_2H$. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, les radicaux $^{*C}_4H_8O_2H$ peuvent être engendrés :

- par arrachement direct d'un atome d'hydrogène lié à un carbone primaire par les radicaux HO', CH_3 ' et t- C_4H_9O' ,
- ou bien par réarrangement interne des radicaux $t-C_4H_9O_2$ résultant de l'attaque préférentielle de l'hydrogène peroxydique par CH_3 et surtout $t-C_4H_9O^2$.

peroxydique

L'abstraction de l'hydrogène sera d'autant plus importante que la concentration des radicaux t- C_4H_9O' sera prépondérante devant celle des radicaux HO', ce qui suppose que la décomposition homogène de l'hydroperoxyde de tertio-butyle par rupture homolytique de la liaison O-O devra être négligeable.

En fait, il n'est pas facile de définir la contribution de cette réaction dans la consommation globale de l'hydroperoxyde de tertio-butyle car les constantes de vitesse déterminées expérimentalement (26,12,27) n'explicitent ni la contribution due aux effets de parois, ni celle des attaques radicalaires qui, en accentuant la décomposition de l'hydroperoxyde, en minimise l'énergie d'activation. C'est pourquoi, nous choisissons la valeur de HIATT et IRWIN (27) qui présente l'énergie d'activation la plus élevée. Cette constante de vitesse, égale à $10^{15,8}$ e^{-43,000/RT} s⁻¹, est en bon accord avec celle de BENSON et SPOKES (12) déterminée par pyrolyse à très faible pression. De plus, l'énergie d'activation donnée à ± 1 kcal/mole (27) est conformé à la valeur attendue pour ce type de réaction, car on a E # Δ H = D(RO-OH) = 44 kcal/mole (28). Nous constatons alors sur la figure 52 que la consommation de l'hydroperoxyde de tertio-butyle par scission de la liaison 0-0 représente environ 6,20 et 100% de la consommation globale observée expérimentalement à 200, 220 et 260°C respectivement dans nos conditions opératoires.

On peut donc penser que la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle induite par les radicaux HO' est certainement négligeable à une température inférieure à 200°C devant celle due à l'attaque des radicaux $t-C_4H_9O$ ' et CH_3 ' provenant de la décomposition du peroxyde de di-tertio-butyle (fig. 52).

En conclusion, on peut considérer que l'isobutène formé à une température inférieure à 200°C résulte essentiellement des radicaux $C_4H_8O_2H$ engendrés par l'isomérisation des radicaux $t-C_4H_9O_2$.

3.2.2 Influence du temps de contact

L'analyse chromatographique des hydrocarbures a été effectuée pour cinq températures de pyrolyse, variant de 169 à 243°C et pour des temps de contact apparents compris entre 0,2 et 10 mn. Ces temps de contact ont subi la correction de température. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 53. Deux remarques importantes peuvent être faites :

- l'isobutène est un produit final jusqu'à une température au moins égale à 228°C, au-delà, son évolution est celle d'un produit intermédiaire.
- la vitesse de formation de l'isobutène est constante aux faibles temps de contact.

La première remarque nous incite à travailler à un taux de décomposition de l'hydroperoxyde aussi faible que possible pour éviter toutes réactions secondaires avec l'isobutène. Elle suggère d'autre part que la valeur maximale du rendement en isobutène déterminée dans la manipulation précédente se trouve non seulement limitée par l'apparition d'une nouvelle réaction de décomposition des radicaux $t-C_4H_9O_2$ mise en évidence par l'apparition de l'isobutane, mais aussi par l'attaque de l'isobutène par les radicaux $t-C_4H_9O$, HO' et CH_3 responsables de sa formation. La seconde remarque est très intéressante du point de vue cinétique car elle permet de connaître la vitesse initiale de formation de l'isobutène en fonction de la température, et par suite d'estimer l'énergie d'activation globale de sa formation.

D'après ce que nous avons vu précédemment, l'isobutène est essentiellement formé à partir des radicaux $C_4H_8O_2H$, issus de façon prépondérante de l'isomérisatio des radicaux t- $C_4H_8O_2$, pour T < 220°C, les étapes contrôlant la concentration stationnaire des radicaux hydroperoxydiques sont groupées dans le schéma suivant :

Pyrolyse induite :
de t-C₄H₉O₂H
$$\rightarrow$$
 t-C₄H₉O₂. $\frac{4}{-4}$ C₄H₈O₂H
-3 CH₃ C = CH₂ + HO
CH₃ C = CH₂ + HO₂.

La vitesse de formation de l'isobutène s'écrit :

$$\frac{d(i-C_4H_8)}{dt} = k (C_4H_8O_2H)$$

tant que l'isobutène peut être considéré comme un produit final.

Par application du principe des concentrations stationnaires de BODENSTEIN aux radicaux [°]C₄H₈O₂H, on obtient :

$$(^{C}_{4}H_{8}O_{2}H) = \frac{k_{4}(t-C_{4}H_{9}O_{2})}{k_{-4} + k_{5} + k_{-3}}$$

- 108 -

d'où il vient :

$$\frac{d(iC_4H_8)}{dt} = \frac{k_{-3}k_4}{k_{-4} + k_5 + k_{-3}} (t-C_4H_9O_2)$$

Supposons que l'équation précédente puisse se mettre sous la forme :

$$\frac{d(iC_4H_8)}{dt} # k(t-C_4H_9O_2)$$

où k représente une fonction complexe des constantes k_{-3} , k_4 , k_{-4} et k_5 qui vérifie la loi d'ARRHENIUS.

A l'instant initial, on a :

$$v_i = \left\{\frac{d(i-C_4H_8)}{dt}\right\}_i \# k(t-C_4H_9O_2)_i$$

-E/RT

soit

$$v_i = A. (t-C_4 H_9 O_2)_i e$$

avec A : facteur pré-exponentiel de la loi d'ARRHENIUS,

E : énergie d'activation globale en kcal/mole,

R : constante des gaz parfaits,

T : température en °K

et, en passant aux logarithmes décimaux :

$$\log v_i = \log\{A.(t-C_4H_9O_2')_i\} - \frac{E}{2,3 \text{ RT}}$$

En portant log v_i en fonction de 1/T, on obtient une droite (fig. 53). Ce résultat montre que, d'une part la constante complexe k vérifie bien la loi d'ARRHENIUS et que d'autre part, la variation de la concentration des radicaux $t-C_4H_9O_2$ ° obtenue à l'instant initial en fonction de la température est suffisamment faible pour ne pas être décelée quand on passe aux logarithmes.

La pente de cette droite fournit une énergie d'activation globale E de 28,7 Kcal/mole, l'ordonnée à l'origine une valeur du produit $\{A.(t-C_4H_9O_2^\circ)\}$ égale à $10^{8,0}$ mole.l⁻¹ mn⁻¹, soit $10^{6,2}$ mole.l⁻¹ s⁻¹. Comme la concentration des radicaux $t-C_4H_9O_2^\circ$ évaluée en R.P.E. est de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-8}$ mole/1, on en déduit que le facteur pré-exponentiel A est voisin de $10^{13,7\pm0,5}$ s⁻¹. La constante de vitesse de formation globale de l'isobutène est donc :

$$k = 10^{13}, 7 \pm 0, 5$$
 = 28,700/RT = 1

Comme nous l'avions supposé précédemment, k est une constante complexe représentant une valeur approchée de $k_{-3} k_4/k_{-4} + k_5 + k_{-3}$ vérifiant la loi d'ARRHENIUS. Il nous paraît intéressant de déterminer quel est le type d'approximation qui rend le mieux compte de la valeur expérimentale de k. Quatre approximations, rassemblées dans le tableau suivant, peuvent être envisagées a priori :

N°	: Approximations	: E (kcal/mole)	A (s ⁻¹)
1	$k_{-4} >> k_5 + k_{-3}$	$E_4 - E_{-4} + E_{-3} = \Delta H_4 + E_{-3}$	$\frac{A_4A_{-3}}{A_{-4}} \neq A_{-3} = 10^{13},$
	; ;	≃ 28	
2	$k_{-4} \# k_{5} \# k_{-3}$	E ₄ ≃ 20	$A_4/3 \simeq 10^{10,5}$
3	$k_5 >> k_{-4} + k_3$	$E_4 + E_{-3} - E_5 \simeq 26$	$\frac{A_4A_{-3}}{A_5} \# A_{-3} = 10^{13,4}$
4	$k_{-3} >> k_{-4} + k_{5}$	$E_4 \simeq 20$	$A_4 = 10^{11}$

- 110 -

Pour chaque approximation, numérotée de l à 4, nous donnons les valeurs correspondantes de E et A en utilisant les constantes de vitesses estimées par FISH (29). Ces valeurs sont en faveur de l'approximation l car, pour une température inférieure à 250°C, on a toujours k_{-4} supérieure à $k_5 + k_{-3}$, ce qui semble être confirmé par notre expression expérimentale de la constante de vitesse. On ne peut cependant pas exclure totalement les valeurs de E et A résultant de l'approximation 3. Seule l'analyse simultanée de l'isobutène et de l'oxyde d'isobutène nous permettra de savoir si k_{-3} et k_{-5} sont du même ordre de grandeur ou non.

La figure 54 représente en fonction du temps de contact les évolutions de CH_4 , C_2H_6 et $i-C_4H_{10}$ respectivement. Si la formation du méthane et de l'éthane selon les réactions :

 CH_3 + HX → CH_4 + X et 2 CH_3 → C_2H_6

met en évidence la décomposition des radicaux tertio-butoxy, $t-C_4H_9O^{\circ}$, l'apparition de l'isobutane ne peut s'interpréter qu'en supposant la présence de radicaux tertio-butyle engendrés par la décomposition des radicaux $t-C_4H_9O_2^{\circ}$ selon l'étape

$$t - C_4 H_9 O_2 \cdot - t - C_4 H_9 \cdot + O_2$$

Ce fait expérimental est fort intéressant car il montre, pour la première fois, que la décomposition des radicaux peroxyle par rupture de la liaison C-O peut intervenir à des températures relativement basses, c'est-à-dire au moins égales à 220°C pour les radicaux $t-C_4H_9O_2$ ', si l'on se base sur l'apparition de l'isobutane. La mise en évidence des radicaux tertio-butyle se trouve confirmée par la détection en chromatographie en phase gazeuse de néo-pentane à 243°C. Cet alcane, qui apparaît à des temps de contact corrigés supérieurs à 3 mn, ne peut être formé que par recombinaison des radicaux méthyle et tertio-butyle, réaction de recombinaison vraisemblablement en compétition avec la réaction de disproportionation donnant de l'isobutène et du méthane.

Ainsi, quand on élève la température du système, deux nouveaux modes de formation de l'isobutène sont susceptibles d'apparaître :

 le premier, correspondant à l'abstraction intermoléculaire d'un hydrogène sur les radicaux tertio-butyle par l'oxygène qui, initialement absent du milieu réactionnel, serait libéré par les réactions de disparition des radicaux t-C₄H₉O₂, soit par rupture de la liaison C-O selon l'étape -1, soit par réaction mutuelle selon

 $2 t - C_4 H_9 O_2^{\circ} \longrightarrow 2 t - C_4 H_9 O^{\circ} + O_2^{\circ}$

- le second, par réaction de disproportionation entre les radicaux méthyle et tertio-butyle.

Ces deux nouveaux modes de formation, indiscernables expérimentalement, supposent tous deux la présence de radicaux tertio-butyle. La détection d'isobutane ou de néo-pentane permet donc de fixer une température-limite à notre étude expérimentale concernant la formation d'isobutène à partir des radicaux $t-C_4H_9O_2$. Dans nos conditions opératoires, cette température limite se trouve⁴ vers 220°C. Au-delà, la décomposition de l'hydroperoxyde de tertio-butyle amorcée par le peroxyde de di-tertio-butyle tend à devenir un système réactionnel aussi complexe que les systèmes d'oxydation, car elle met en présence notamment des radicaux alcoyle et de l'oxygène. Le spectre R.P.E. obtenu à 280°C (fig.49) confirme cette interprétation.

4 - CONCLUSION

La pyrolyse induite de l'hydroperoxyde de tertio-butyle peut constituer en phase gazeuse et dans un milieu préalablement dépourvu d'oxygène une source de radicaux tertio-butylperoxyle, t- $C_{A}H_{9}O_{2}$, à condition d'opérer :

- à des températures comprises entre 150 et 200°C pour éviter la coupure de la liaison 0-0 de l'hydroperoxyde,
- en présence d'une source de radicaux tertio-butoxy, t-C₄H₉O', telle que le peroxyde de di-tertio-butyle, dont le rôle est de permettre l'arrachement sélectif de l'hydrogène peroxydique.

Au-delà de 200°C, de nombreuses réactions secondaires interviennent. En libérant notamment des radicaux alcoyle et de l'oxygène, ce système réactionnel tend à devenir un système aussi complexe que les systèmes d'oxydation des hydrocarbures.

Les radicaux $t-C_4H_9O_2$ ' engendrés en phase gazeuse ont été identifiés par résonance paramagnétique électronique. Conjointement à leur analyse spectroscopique, nous avons suivi au moyen de la chromatographie en phase gazeuse le comportement des produits formés en fonction de la température, principalement l'isobutène, dans le but d'en déterminer la cinétique de formation. Pour la première fois, nous mettons en évidenceexpérimentalement la décomposition des radicaux peroxyle par coupure de la liaison C-O. Cette réaction intervient à une température aussi basse que 220°C pour les radicaux $t-C_4H_9O_2$ °. Son rôle est d'autant plus important que le milieu est dépourvu d'oxygène.

Enfin, notre étude en fonction du temps de contact de l'évolution de l'isobutène et l'estimation de la concentration des radicaux t- $C_4H_9O_2$ ' analysées en R.P.E. nous ont permis de déterminer la constante de vitesse globale de formation de l'isobutène à partir des radicaux t- $C_4H_9O_2$ '. Nous trouvons la valeur suivante :

 $k = 10^{13,7 \pm 0,5} e^{-28,700/RT} s^{-1}$

en bon accord avec celle calculée à partir des constantes de vitesse élémentaires estimées par FISH (29).

-=o0 0o=-

BIBLIOGRAPHIE

- F.H. SEUBOLD, J.R. FREDERICK, F.F. RUST and W.E. VAUGHAN
 J. Amer. Chem. Soc. 18, 73, 1951
- 2 F.F. RUST, F.H. SEUBOLD and W.E. VAUGHAN J. Amer. Chem. Soc., 95, 71, 1948

3 - W.A. PRYOR Tetrahedron Letters 1200, 1963

- 4 D.A. VERDIN Trans. Far. Soc. 2438, 1969
- 5 R. HIATT, T. MILL, K.C. IRVIN and J.K. CASTLEMAN J. Org. Chem. 1421, 33, 1968
- 6 L.H. PIETTE and W.C. LANGRAF J. Chem. Phys. 1107, 32, 1960
- 7 K.V. INGOLD and J.R. MORTON J. Amer. Chem. Soc., 3400, 36, 1964
- 8 W.J. MAGUIRE and R.C. PINK Trans. Far. Soc. 1097, 63, 1967
- 9 J.J. ZWOLENIK, J. Phys. Chem. 2464, 71, 1967
- 10 S.S. IVANCHEV, V.V. KONOVALENKO and Yu. V. GAK Aka. Nauk. SSSR 654, 178, 1968
- 11 J.C.W. CHIEN and C.R. BOSS J. Amer. Chem. Soc. 571, 89, 1967
- 12 S.W. BENSON and G.N. SPOKES J. Phys. Chem. 1182, 78, 1968
- 13-- S.W. BENSON J. Amer. Chem. Soc. 972, 87, 1965 "Thermochemical kinetics". Wiley and Sons Inc. New-York 1968
- 14 R.R. BAKER, R.R. BALDWIN and R.W. WALKER Trans. Far. Soc. 2812, 66 (11), 1970

15 - N.R. GREINER J. Chem. Phys. 1170, 53(3), 1970

16 - G.R. Mc MILLAN J. Amer. Chem. Soc. 2422, 82, 1960

17 - N.R. GREINER J. Chem. Phys. 1285, 53, 1970

18 - R. GOMER and G.B. KISTIAKOWSKY J. Chem. Phys. 85, 19, 1951.

19 - G.B. KISTIAKOWSKY and E.K. ROBERTS J. Chem. Phys. 1637, 21, 1953

20 - A. SHEEP J. Chem. Phys. 939, 24, 1956

21 - M. CARLIER, L.R. SOCHET C.R. Acad. Sc. Paris, 271, série C, 114, 1970

22 - M. CARLIER, L.R. SOCHET J. Chim. Phys. 71, 1974

23 - A. COMBE, A. LABARDIN, F. MAUSS, C. MEYER, ER. VAUCHER Rev. Inst. Franç. du Pétrole XII, 3, p. 330, 1957

24 - P.B. AYSCOOGH Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen 1967, London p. 385

25 – A. AGKPO, L.R. SOCHET C.R. Acad. Sc. Paris, série C, t. 276, 631, 1973 European SYmposium on COmbustion. Ed. F.J. WEINBERG Academic Press London p. 65, 1973 Comb. and Flame in Press, 1974.

26 - A.D. KIRK and J.M. KNOX Trans. Far. Soc. 1296, 56, 1960

27 - R. HIATT and K.C. IRWIN J. Org. Chem. 1436, 33, 1968

28 - Organic Peroxides Vol.1 Ed. D. SWERN, Wiley-Interscience p. 123, 1970

29 - A. FISH Advan. Chem. Ser. 69, 76, 1968
CHAPITRE V

CONTRIBUTION ANALYTIQUE A L'ETUDE DU PIC D'ARRET

1 - HISTORIQUE

2 - COMPORTEMENT ET ROLE DE L'OXYGENE DANS LES DERNIERES ETAPES

2.1 ANALYSE DE L'OXYGENE

2.1.1 Domaine de réaction lente seule. Mélange 30% RH

2.1.2 Domaine de réaction lente avec pic d'arrêt séparé. Mélange 45% RH

2.1.3 Domaine de réaction lente et pic d'arrêt superposés. Mélange 85% RH

- 2.2 ADJONCTION D'OXYGENE
- 3 INCIDENCE DU PIC D'ARRET SUR LA FORMATION DES HYDROCARBURES
 - 3.1 EVOLUTION DES OLEFINES
 - 3.2 EVOLUTION DES ALCANES

4 - INCIDENCE DU PIC D'ARRET SUR L'EVOLUTION DES PEROXYDES

4.1 EVOLUTION DU PEROXYDE D'HYDROGENE ET DES PEROXYDES SOLUBLES DANS L'EAU 4.2 EVOLUTION DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIOBUTYLE

5 - CONCLUSION

CHAPITRE V

CONTRIBUTION ANALYTIQUE A L'ETUDE DU PIC D'ARRET

1 - HISTORIQUE

VANPEE (1), en mesurant la vitesse d'oxydation de haute température du formaldéhyde à l'aide d'un thermomètre à résistance, observe un arrêt plus ou moins brusque en fin de réaction pour des mélanges riches en combustible. Une augmentation brusque de la pression des gaz dans le réacteur apparaît simultanément. Il attribue cet arrêt thermique à la disparition complète de l'oxygène dans le milieu réactionnel, et l'augmentation de pression à la décomposition d'un peroxyde moléculaire.

VANPEE (2) signale également, dans les dernières étapes de la réaction lente, une chute plus ou moins brusque de la vitesse d'oxydation de haute température de l'éthane, de l'éthylène, du propane, de l'isobutane, du diméthyéther et du méthanol.

LUCQUIN note les mêmes effets de pression (3) et de température (4) dans le cas du pentane normal oxydé dans le domaine de basse température. Cependant, fait nouveau, une légère élévation de température précède souvent l'arrêt thermique de la réaction lente. LUCQUIN (5), en associant ce comportement thermique de fin de réaction à la brusque émission lumineuse qu'il détecte à l'aide d'un photomultiplicateur définit le pic d'arrêt. Il effectue alors une première étude de l'évolution du phénomène en fonction des paramètres fondamentaux, puis en détermine la zone paramétrique d'existence (6).

Cette première étude aboutit aux constatations suivantes (5) :

- l'arrêt rapide de la réaction est probablement dû à la disparition de porteurs de chaînes.

- le pic d'arrêt n'apparaît qu'à partir d'une certaine température et disparâit pour des températures élevées. Sa limite d'apparition présente donc un coefficient négatif lié à celui de la réaction lente. - sur une isobare-isotherme donnée, il se rapproche du maximum de vitesse de la réaction lente au fur et à mesure que la quantité initiale d'oxygène diminue.

Ces diverses observations, ainsi que les travaux de VANPEE (1), conduisent LUCQUIN (5) à supposer que le pic d'arrêt ne se produit qu'au moment où l'oxygène est pratiquement disparu du mélange réactionnel. Il propose alors le schéma global suivant :

 $X + 0_2 \rightarrow$ étape de l'oxydation lente

accélération (pic d'arrêt)

où X représente un système réactionnel complexe.

х

Une certaine analogie est constatée entre les flammes à long retard inhibées par le combustible et le pic d'arrêt, que semble inhiber l'oxygène.

Ce phénomène transitoire semble assez général dans les réactions d'oxydation. LUCQUIN l'observe avec le néopentane (5) puis, avec la collaboration de CHAMBOUX, dans le cas de l'acétaldéhyde (7). A partir de ce moment, le pic d'arrêt fait l'objet d'une étude systématique et intensive par LUCQUIN et ses collaborateurs au Laboratoire de Chimie de la Combustion, où il est mis en évidence pour la plupart des hydrocarbures de C₁ à C₁₀.

D'autre part, certaines particularités signalées par plusieurs auteurs en fin de réaction lente, sur les enregistrements de la pression et de la vitesse ou sur les courbes d'évolution des produits réactionnels en fonction du temps, confirment l'existence du "pic d'arrêt" pour un très grand nombre de composés organiques.

En étudiant la chimiluminescence des réactions d'oxydation, POSTNIKOV et ses collaborateurs (8,9) notent également dans le cas de l'acétaldéhyde une brusque émission lumineuse. Cette émission n'apparaît que lorsque la pression partielle d'oxygène est suffisamment faible dans le milieu réactionnel et cesse avec la consommation des dernières traces de comburant. La disparition quasi-totale de l'oxygène se traduit pas la formation de méthane, d'éthane et d'hydrogène. Le phénomène lumineux, selon les auteurs (9,10), serait dû à l'arrêt de l'inhibition de la fluorescence du formaldéhyde par l'oxygène.

CHAMBOUX et LUCQUIN (11) montrent que cette interprétation est sujette à caution. En effet, POSTNIKOV et ses collaborateurs, en se plaçant dans la zone de superposition, n'ont pas pu distinguer la chimiluminescence émise par la réaction lente de celle provenant du pic d'arrêt. S'ils avaient entrepris leur étude dans une zone autre que celle de la superposition du pic d'arrêt au maximum de vitesse de la réaction lente, ces auteurs se seraient aperçus que l'oxygène, dans les réactions d'oxydation, joue essentiellement le rôle de promoteur de chimiluminescence plutôt que celui d'inhibiteur.

LEFEBVRE et LUCQUIN (12) effectuent une étude systématique de la morphologie du pic d'arrêt de basse température du propane. Ils précisent l'évolution du phénomène en fonction des divers paramètres et confirment les observations réalisées avec le n-pentane (5) et l'acétaldéhyde (7). Ils émettent de plus les hypothèses suivantes :

- la présence d'un coefficient négatif de température pourrait faire jouer un certain rôle aux radicaux peroxyle,

- l'arrêt rapide de la réaction semble résulter de la disparition de propagateurs de chaînes par recombinaison de deux d'entre eux.

Et, compte tenu des différentes propriétés du pic d'arrêt précédemment énoncées (5), la réaction caractéristique de ce phénomène semble être :

 $R' + RO_2' \rightarrow ROOR \rightarrow 2 RO_2'$

En fin de réaction, quand la concentration en oxygène est faible, il y aurait recombinaison partiellement hétérogène des radicaux alcoyle et peroxyle pour former un peroxyde dialcoylé. Ce peroxyde, plus ou moins labile, se décomposerait ensuite pour donner naissance à deux radicaux alcoxy, à l'origine de la brusque émission lumineuse.

En raison de la similitude des phénomènes du point de vue morphologique, SOCHET et LUCQUIN (13) adoptent le même mécanisme pour le pic d'arrêt de haute température. L'analyse systématique des produits réactionnels au moment du pic d'arrêt met en évidence une brusque augmentation d'aldéhydes supérieures, d'alcools (13,14) et d'alcanes dégradés (14,16) ainsi qu'une accélération de la dis-

Nous constatons pour notre part (15,16,17) une brusque augmentation d'éthanol, de n- et surtout d'isopropanol dans le cas du propane.

Ces résultats analytiques permettent d'une part, de considérer le pic d'arrêt comme un générateur de radicaux alcoxy et d'autre part, de mettre en valeur un autre aspect du phénomène : celui de la réactivité des radicaux alcoyle dans un milieu vraisemblablement pauvre en oxygène.

DECHAUX et LUCQUIN (18) montrent, à l'occasion d'une étude sur la consommation des réactifs initiene dans l'oxydation de basse température du n-butane, que le "pic d'arrêt" apparaît en présence d'une très faible concentration d'oxygène.

En vue de préciser le mécanisme du pic d'arrêt, nous avons donc entrepris :

- une nouvelle étude de la consommation de l'oxygène dans les dernières étapes de l'oxydation lentes des hydrocarbures,
- l'analyse des hydrocarbures pour confirmer la réactivité des radicaux alcoyle,
- et enfin, l'analyse des peroxydes pour préciser leur comportement au moment du pic d'arrêt et mettre en évidence le peroxyde RO₂R postulé.

2 - COMPORTEMENT ET ROLE DE L'OXYGENE DANS LES DERNIERES ETAPES DE LA REACTION

Suite aux travaux de DECHAUX et LUCQUIN (18), nous avons entrepris une nouvelle étude de la consommation de l'oxygène dans les dernières étapes de la réaction pour déterminer avec plus de précision la quantité d'oxygène à la naissance du pic d'arrêt, et voir si le phénomène contribuait ou non à sa consommation.

Afin de nous affranchir de toute correction d'ajutage, nous réalisons un réacteur muni d'un système de bouchage étanche (19) que nous représentons à la fig. 55. Après fermeture du réacteur, les réactifs de l'ajutage sont évacués sans perturber la réaction qui est suivie par la mesure de son émission lumineuse I.

parition du peroxyde d'hydrogène et de l'oléfine conjugué (14,16).



Fig. 55



Fig. 56



Fig. 57

ILi





2.1 ANALYSE DE L'OXYGENE

L'analyse chromatographique de l'oxygène est effectuée pour les trois domaines subdivisant la zone de réaction lente de l'isobutane, sur l'isobareisotherme 240 torr -310°C. Les faibles valeurs de la pression d'oxygène sont déterminées avec une erreur inférieure à 10%.

2.1.1 Domaine de réaction lente seule (Fig. 56) - Mélange 30% RH

La concentration choisie se situe près de la limite d'apparition du pic d'arrêt . Dans les dernières étapes de la réaction, l'émission lumineuse I suit la même évolution que la pression partielle d'oxygène restant dans le milieu réactionnel. L'extinction de la chimiluminescence est obtenue pour une très faible pression en oxygène, voisine du torr. Cette observation est importante, car elle montre que la présence d'une quantité faible d'oxygène dans les dernières étapes de la réaction est une condition nécessaire mais non suffisante à l'apparition du pic d'arrêt .

L'étude de l'influence du peroxyde d'azote sur l'oxydation lente du n-butane conduit par ailleurs à la même conclusion (20).

2.1.2 Domaine de réaction lente avec "pic d'arrêt séparé (Fig. 57a) Mélange 45% RH

A la naissance du ,pic d'arrêt,, nous déterminons encore 7 torr d'oxygène. Cette pression diminue rapidement au cours du développement auto-accéléré du phénomène pour avoisiner 0,6 torr au sommet du pic d'arrêt,, et devenir pratiquement nulle à l'extinction de la luminescence. Une rupture de pente traduit la contribution du pic d'arrêt' à la consommation des dernières traces d'oxygène.

Ce fait nouveau est lié à la seconde condition d'apparition du phénomène, qui serait l'intervention d'un composé intermédiaire peu stable, de nature peroxydique, dont la décomposition engendre de nouveaux radicaux. Il s'ensuit alors une accélération momentanée de la vitesse jusqu'à consommation quasi-totale de l'oxygène, qui entraîne l'arrêt de la réaction.

2.1.3 Domaine de-réaction lente et pic d'arrêt superposés (Fig. 57b) Mélange 85% RH

Les résultats observés sont moins nets. La pression résiduelle d'oxygène relevée au sommet du pic d'arrêt est de l torr.

2.2 ADJONCTION D'OXYGENE

Nous venons de montrer qu'une concentration faible en oxygène est une condition nécessaire mais non suffisante à l'existence du pic d'arrêt. Il nous semble intéressant de confirmer ce point en ajoutant une certaine quantité d'oxygène dans le milieu réactionnel dès l'apparition du phénomène.

Après évacuation des réactifs, nous introduisons dans l'ajutage de l'oxygène à une pression préalablement définie et légèrement supérieure à celle présente dans le réacteur. L'introduction de l'oxygène est réalisée par simple détente. L'équilibre des pressions est instantané. Un manomètre différentiel nous fournit une valeur approchée de la quantité injectée.

L'adjonction d'oxygène à la naissance du pic d'arrêt provoque une diminution immédiate de la luminescence, la disparition du pic d'arrêt et l'apparition d'une nouvelle réaction lente (fig.58).

Nous représentons en pointillés l'évolution de la réaction sans adjonction (fig.58a). Par contre, dans les mêmes conditions, l'adjonction d'azote, qui ne peut agir que par ses propriétés physiques, n'entraîne pas la disparition du phénomène mais seulement une légère diminution de la luminescence (fig. 58b).

La disparition du pic d'arrêt par adjonction d'oxygène montre bien que la phénomène n'intervient qu'en présence d'une concentration relativement faible en oxygène, c'est-à-dire qu'il est nécessairement lié à la réactivité des radicaux alcoyle présents dans le milieu. L'oxygène ajouté transforme rapidement les radicaux alcoyle en radicaux peroxyle, dont l'évolution ultérieure engendre une nouvelle réaction lente. La diminution brutale de la luminescence peut s'expliquer par transfert énergétique entre le formaldéhyde excité qui est responsable de la luminescence et l'oxygène. Mais si l'oxygène peut jouer apparemment et partiellement le rôle d'inhibiteur de luminescence dans les réactions d'oxydation, cette propriété ne peut en aucune façon rendre compte de l'apparition du pic d'arrêt dont le critère est avant tout de nature chimique.

3 - INCIDENCE DU PIC D'ARRET SUR LA FORMATION DES HYDROCARBURES

Nous utilisons dans ce cas le réacteur en silice de 100 cc.

L'analyse des hydrocarbures est effectuée dans le domaine de réaction lente sur l'isobare-isotherme 240 torr - 310°C et pour trois concentrations types appartenant à chacune des zones précédemment définies (fig.59, 60 et 61).

Les différents hydrocarbures se forment dans l'ordre suivant : iso- C_4H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 et C_2H_6 . Examinons l'évolution globale de chacun d'eux en fonction du temps.

3.1 EVOLUTION DES OLEFINES

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'isobutène est le produit essentiel de la chaîne primaire. Il s'accumule pendant le temps relativement long où la réaction ne se manifeste encore par aucun effet physique décelable, passe par maximum vers le maximum de vitesse de la réaction en chaînes ramifiées, puis tend plus ou moins rapidement vers une valeur constante en fin de réaction. La disparition de l'isobutène semble être accélérée par la présence du pic d'arrêt. Ce fait nouveau à basse température a également été observé pour le propylène dans l'oxydation lente de haute température du propane (14,16). Ce comportement est certainement lié d'une part à la consommation des dernières traces d'oxygène du milieu réactionnel, ce qui réduit considérablement la probabilité de formation de l'isobutène et d'autre part, à l'apparition momentanée de nouvelles réactions du type molécule-radical qui en accélère la disparition.

Quant aux autres oléfines, le propène et l'éthylène, ils s'accumulent tout deux selon une courbe en S. Le propène est formé en quantité plus importante que l'éthylène et semble, comme l'isobutène, augmenter avec le pourcentage en hydrocarbure. Nous avons l'évolution inverse pour l'éthylène. Le comportement de ces produits n'est nullement perturbé par le-pic d'arrêt.

3.2 EVOLUTION DES ALCANES

L'analyse des hydrocarbures, entreprise pour l'oxydation lente de basse température du n-butane (21), met en évidence la formation d'alcanes légers au moment du pic d'arrêt. Aucun alcane n'est détecté dans le domaine de la réaction lente seule. Nous observons pour notre part, dans le cas de l'isobutane, la formation d'alcanes légers dans tout le domaine de réaction lente avec ou sans pic d'arrêt. Il s'agit essentiellement du méthane, et en quantité toujours plus faible, de l'éthane.

L'apparition de ces hydrocarbures saturés traduit la pauvreté du milieu en oxygène. C'est le cas, en fin de réaction, dans la zone de réaction lente seule (mélange 30% RH, fig. 59), mais c'est aussi tout particulièrement le cas au moment du pic d'arrêt où leur formation croît brutalement, par suite de la disparition totale de l'oxygène (fig. 60 et 61).

Dans ces conditions, les radicaux méthyle, résultant des diverses dégradations de la molécule d'isobutane, réagissent soit :

- par rupture quadratique pour donner l'éthane :

 CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6

- ou bien, par abstraction d'un hydrogène sur un donneur YH :

 CH_3 + $YH \rightarrow CH_4 + Y$

YH pouvant représenter les aldéhydes, l'isobutane avec son hydrogène tertiaire et en raison de la mobilité équivalente de l'hydrogène peroxydique, l'hydroperoxyde de tertio-butyle et le peroxyde d'hydrogène.











Fig. 62

4 - INCIDENCE DU PIC D'ARRET SUR L'EVOLUTION DES PEROXYDES

Les divers peroxydes susceptibles d'être engendrés par l'oxydation lente de basse température de l'isobutane sont :

- le peroxyde d'hydrogène
- l'hydroperoxyde de tertio-butyle
- le peroxyde de di-tertio-butyle
- le peroxyde de tertio-butyle et de méthyle
 - et des peroxydes d'aldéhydes.

L'évolution qualitative du peroxyde d'hydrogène, dont la présence est générale dans les produits d'oxydation, est déterminée par polarographie selon la méthode décrite au chapitre l. Cette méthode permet également de suivre l'évolution globale des peroxydes organiques solubles dans l'eau. Il s'agit essentiellement de l'hydroperoxyde de tertio-butyle et probablement de certains peroxydes d'aldéhydes.

L'hydroperoxyde de tertio-butyle est analysé de manière sélective en C.P.G.. Bien que parfaitement séparable dans les conditions analytiques que nous avons mises au point, le peroxyde de di-tertio-butyle n'a jamais été décelé dans les produits réactionnels. Le cas du peroxyde de tertio-butyle et de méthyle est un peu particulier, car ne disposant pas de ce corps, nous n'avons pas pu l'identifier sur nos chromatogrammes. Son temps de rétention devrait être intermédiaire à celui de l'hydroperoxyde de tertio-butyle et du peroxyde de di-tertio-butyle. Quelques essais effectués en spectrométrie de masse ont mis en évidence au moment du "pic d'arrêt" l'apparition d'un pic de masse 104 que l'on pourrait attribué au pic parent de ce peroxyde, mais ce travail a besoin d'être continué.

L'étude de l'évolution de ces divers peroxydes est réalisée à 306°C dans le domaine de réaction lente avec ou sans pic d'arrêt de basse température (courbestype 40 et 50%, fig. 62).

4.1 EVOLUTION DU PEROXYDE D'HYDROGENE ET DES PEROXYDES SOLUBLES DANS L'EAU

Aucun peroxyde ne s'accumule dans le domaine de basse température considéré (fig. 62). Le peroxyde d'hydrogène, comme les peroxydes organiques solubles dans l'eau analysés globalement, passe par un maximum après le maximum de vitesse de la réaction d'oxydation définie par rapport à son évolution thermique ∆T. Le nombre restreint de points expérimentaux ne permet pas de confirmer l'accélération de la consommation des peroxydes observés au moment du pic d'arrêt (22,23).

Notons d'autre part, que le peroxyde d'hydrogène est le premier peroxyde formé par la réaction d'oxydation et que les quantités de ce peroxyde déterminées par défaut à son maximum d'évolution sont environ six fois plus élevées que celles des peroxydes organiques assimilés, pour cette estimation, à l'hydroperoxyde de tertio-butyle seul. En fait, pour les mélanges 40 et 50% respectivement, le courant de réduction des peroxydes organiques dosés au ΔT_M est environ deux et quatre fois plus important que celui qui fournirait l'hydroperoxyde de tertio-butyle analysé séparément en C.P.G.. Ceci montre clairement la présence d'autres peroxydes organiques dans les solutions utilisées pour l'analyse polarographique.

Compte tenu des résultats de TAYLOR (24) ne mettant en évidence par chromatographie sur papier des peroxydes d'aldéhydes que dans le domaine des flammes froides, les peroxydes organiques analysés polarographiquement dans le domaine de réaction lente de basse température sont essentiellement des peroxydes d'addition formés pendant la réalisation de la solution aqueuse (25,26) selon :

Il est alors tout à fait logique de constater que ces peroxydes suivent le même comportement en fin de réaction que les produits réactionnels qui en sont à l'origine.

4.2 EVOLUTION DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE

Dans le domaine de réaction lente avec ou sans pic d'arrêt (fig. 62), l'évolution de l'hydroperoxyde de tertio-butyle est très analogue à celle de l'effet thermique engendré par la réaction d'oxydation au centre du réacteur. Bien que la limite de détection en C.P.G. soit 10⁴ fois plus faible que celle présentée par la méthode polarographique pour analyser le peroxyde d'hydrogène, l'hydroperoxyde de tertio-butyle n'est pas décelé dans les premières étapes de la réaction. Il ne faut cependant pas en conclure que cet hydroperoxyde, à même nombre de carbone que l'alcane initial, n'est pas un produit primaire comme l'isobutène et le peroxyde d'hydrogène, sa réactivité étant comparativement plus élevée. L'hydroperoxyde de tertiobutyle est mis en évidence dans le milieu réactionnel dès que l'effet thermique de-

- 126 -

vient mesurable. Son évolution au cours du temps présente un maximum au ΔT_M , puis décroît régulièrement jusqu'au pic d'arrêt. L'intervention de ce phénomène provoque un arrêt rapide de la réaction qui se traduit sur la courbe d'évolution de l'hydroperoxyde par une accélération de sa disparition (fig. 62, 50% RH). Cette incidence du pic d'arrêt est également observée dans le domaine des flammes froides (cf. chapitre 6, fig. 75).

Comme dans le cas de l'isobutène, deux facteurs peuvent être à L'origine de la disparition accélérée de l'hydroperoxyde de tertio-butyle au moment du pic d'arrêt.

 la consommation des dernières traces d'oxygène par ce phénomène, qui supprime les réactions de formation des radicaux précurseurs de l'hydroperoxyde t-C₄H₉O₂',

- l'intervention d'une nouvelle source de radicaux initiant sa décomposition induite.

En étudiant la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertio-butyle initiée à 195°C par le peroxyde de tert-amyle, VAUGHAN et coll. (29) mettent en évidence le processus de disparition des radicaux peroxydiques dans un milieu dépourvu d'oxygène; ils isolent 6% de peroxyde d'éthyle et de tertio-butyle, et des quantités appréciables d'éthanol et d'acétaldéhyde. Ce résultat est fondamental, car il apporte la preuve expérimentale de la recombinaison des radicaux alcoyle et peroxyle en absence d'oxygène selon le mécanisme général suivant :

$$RO_2' + R' \rightarrow RO_2R' \rightarrow RO' + R'O'$$

C'est une confirmation importante du mécanisme envisagé par LEFEBVRE et LUCQUIN (12) à propos du pic d'arrêt.

L'apparition de méthane et d'éthane, quand la concentration de l'oxygène est suffisamment faible, reflète la prépondérance des radicaux méthyle sur les autres radicaux alcoyle en fin de réaction, et nous permet d'assimiler les radicaux R' aux radicaux CH_3 '. Ainsi, et de manière générale, le peroxyde à l'origine du pic d'arrêt serait du type RO_2CH_3 dont la décomposition correspondrait à un nouveau mode de conversion des radicaux CH_3 ' en radicaux CH_3O ' dès que le milieu serait pauvre en oxygène. L'émission lumineuse observée au moment du pic d'arrêt (cf. chapitre 2) confirme l'apparition des radicaux methoxy car, dans l'hypothèse très vraisemblable où le formaldéhyde excité est l'émetteur principal, les seules réactions chimiques suffisamment énergétiques pour porter le formaldéhyde de son état fondamental $({}^{1}A_{1})$ aux premiers états électroniques supérieurs $({}^{3}A_{2}$ et ${}^{1}A_{2})$ (28) sont les réactions bi-radicalaires mettant en jeu les radicaux methoxy :

 $\begin{array}{rcl} CH_{3}0^{\circ} + CH_{3}^{\circ} & \rightarrow & CH_{2}0 + CH_{4} \\ CH_{3}0^{\circ} + CH_{3}0^{\circ} & \rightarrow & CH_{2}0 + CH_{3}0H \\ et & CH_{3}0^{\circ} + H0^{\circ} & \rightarrow & CH_{2}0 + CH_{3}0H \\ \end{array}$

C'est donc la décomposition d'un peroxyde du type RO₂CH₃ qui, en libérant deux radicaux alcoxy, va accélérer la disparition de l'hydroperoxyde de tertio-butyle. Comme nous l'avons noté au chapitre IV, ce peroxyde peut être le peroxyde de tertio-butyle et de méthyle résultant de la recombinaison des radicaux tertiobutylperoxyle et methyle.

Au moment du pic d'arrêt, nous avons alors :

 $CH_3' + t - C_4H_9O_2' \rightarrow t - C_4H_9O_2CH_3 \rightarrow t - C_4H_9O' + CH_3O'$ $t - C_4H_9O' \rightarrow CH_3' + CH_3COCH_3$

$$\mathbf{t} - \mathbf{C}_{4}\mathbf{H}_{9}\mathbf{O}_{2}\mathbf{H} + \begin{pmatrix} \mathbf{t} - \mathbf{C}_{4}\mathbf{H}_{9}\mathbf{O}^{*} \\ \mathbf{C}\mathbf{H}_{3}\mathbf{O}^{*} \\ \mathbf{C}\mathbf{H}_{3}^{*} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{t} - \mathbf{C}_{4}\mathbf{H}_{9}\mathbf{O}_{2}^{*} \\ \mathbf{O}\mathbf{u} \\ \mathbf{C}_{4}\mathbf{H}_{8}\mathbf{O}_{2}\mathbf{H} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{t} - \mathbf{C}_{4}\mathbf{H}_{9}\mathbf{O}\mathbf{H} \\ \mathbf{C}\mathbf{H}_{3}\mathbf{O}\mathbf{H} \\ \mathbf{C}\mathbf{H}_{4} \end{pmatrix}$$

et

La disparition progressive de l'oxygène en fin de réaction lente se manifeste par une nouvelle activité des radicaux méthyle, mise en évidence par la formation de méthane et d'éthane.

Cette nouvelle réactivité des radicaux méthyle n'entraîne pas nécessairement l'apparition d'un pic d'arrêt. Une condition, autre que celle de la pauvreté du milieu d'oxygène doit être supposée pour rendre compte du caractère auto-catalytique de ce phénomène : il s'agit de la décomposition homolytique d'un peroxyde du type RO₂CH₃, tel que le peroxyde de tertio-butyle et de méthyle. Ainsi, le pic d'arrêt correspond à un nouveau mode de conversion des radicaux CH₃' en CH₃O'.

Les radicaux libérés engendrent une nouvelle réaction en chaînes jusqu'à consommation complète des dernières traces d'oxygène : c'est alors l'arrêt de la réaction.

Du point de vue chimique, l'apparition d'une nouvelle source radicalaire contribue notamment à accélérer la disparition de l'isobutène ainsi que celle de l'hydroperoxyde de tertio-butyle par décomposition induite.

L'ensemble des réactions observées au moment du pic d'arrêt peut se résumer de la manière suivante :



avec :

YH : donneurs d'hydrogène tels que

 $t-C_4H_9O_2H$, $iC_4H_8...$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. VANPEE, Bull. Soc. Chim. Belge, 285, 62, 1953
- 2 M. VANPEE, Bull. Soc. Chim. Belge, 468, 62, 1953
- 3 M. LUCQUIN, Thèse Paris 1956. Rev. Inst. Franç. du Pétrole. 1079, XII, 1957; 1168, XII, 1957
- 4 R. BEN-AIM et M. LUCQUIN, Rev. Inst. Franç. Pétrole, 438, 4, 1958
- 5 M. LUCQUIN, J. Chim. Phys. 827, 55, 1958
- 6 R. BEN-AIM et M. LUCQUIN, J. Chim. Phys. 649, 56, 1959
- 7 J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN, J. Chim. Phys. 797, 59, 1962
- 8 L. M. POSTINIKOV, V.F. SHUVALOV, V. Ya SHLYAPINTOKH Izv. Akad. Nauk. SSSR, 735, 27, 1963
- 9 L.M. POSTINIKOV, V. Ya. SHLYAPINTOKH et M.N. SHUMILINA Kinetika i Kataliz 185, 6, 1965
- 10- L.M. POSTINIKOV, V. Ya SHLYAPINTOKH et M.N. SHUMILINA Izu. Akad. Nauk. SSSR, 1936, 11, 1965
- 11 V. VIOSSAT, J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim., p. 3585, 1966

12 - M. LEFEBVRE et M. LUCQUIN, J. Chim. Phys. 775, 94, 1965

13 - L.R. SOCHET et M. LUCQUIN, J. Chim. Phys. 1555, 11-12, 1966

- 14 L.R. SOCHET, Thèse Lille 1967. Centre Documentation C.N.R.S. AO 1398
- 15 J.P. SAWERYSYN, D.E.A Lille 1966
- 16 L.R. SOCHET, J.P. SAWERYSIN et M. LUCQUIN Advan. Chem. Ser. 111, 76, 1968
- 17 L.R. SOCHET, J.P. SAWERYSYN, M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. p. 3596, 1968
- 18 J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN, J. Chim. Phys. 982, 65, 1968
- 19 J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET et M. LUCQUIN C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C 1564, 268, 1969
- 20 G. HERMANT, Thèse 3ème Cycle Lille, 1969
- 21 J.C. DECHAUX, F. LANGRAND, G. HERMANT et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. p. 4031, 1968
- 22 J.P. SAWERYSYN, Thèse 3ème Cycle Lille, 1969. Centre de Documentation C.N.R.S. 28659
- 23 D. SCACHE, D.E.S. Lille 1967
- 24 C.I. TAYLOR, Can. J. Chem. 1213, 16, 1968
- 25 B.L. DUNICZ, D.D. PERRIN, D.W.G. STYLE Trans. Far. Soc. 1210, 47, 1951
- 26 C.N. SATTERFIELD and R.E. WILSON Ind. Eng. Chem. 998, 46, 1954
- 27 F.F. RUST, F.M. SEUBOLD et W.E. VAUGHAN J. Amer. Chem. Soc. 95, 71, 1948
- 28 A.D. WALSH J. Chem. Soc. 2306, 1953

CHAPITRE VI

MECANISME D'OXYDATION DE BASSE TEMPERATURE DE L'ISOBUTANE. ROLES DE L'ISOBUTENE ET DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE.

INTRODUCTION

1 - ROLE DE L'ISOBUTENE

- 1.1 VALIDITE DE LA THEORIE OLEFINIQUE
 - 1.1.1 Comportement de l'isobutène en fonction du temps et de la témpérature
 - 1.1.2 Comportements et rôles du formaldéhyde et de l'acétone
- 1.2 INFLUENCE DE L'ISOBUTENE SUR LE COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE L'OXY-DATION DE L'ISOBUTANE. ETUDE DE MELANGES TERNAIRES i-C₄H₁₀-i-C₄H₈-O₂
 - 1.2.1 Etude comparative des comportements physico-chimiques de l'oxydation de l'isobutane et de celle de l'isobutène
 - 1.2.2 Etude du comportement physico-chimique des mélanges i-C₄H₁₀i-C₄H₈-0₂
 - 1.2.2.1 Influence de l'isobutène sur l'évolution de la période d'induction de l'oxydation de l'isobutane
 - 1.2.2.2 Influence de l'isobuténe sur l'effet thermique
 - 1.2.3 Interprétation.
- 1.3 ETUDE ANALYTIQUE SUCCINCTE DE L'OXYDATION DE L'ISOBUTENE
 - 1.3.1 Comportement, rôle et formation de l'isobutanal
 - 1.3.2 Comportement, rôle et formation de la méthacroléine
 - 1.3.3 Interprétation
- 1.4 CONCLUSION.
- 2 ROLE DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE
 - 2.1 COMPORTEMENT DANS LE DOMAINE DE REACTION LENTE
 - 2.2 COMPORTEMENT DANS LE DOMAINE DES FLAMMES FROIDES
 - 2.3 INTERPRETATION.

BIBLIOGRAPHIE.

CHAPITRE VI

MECANISME D'OXYDATION DE BASSE TEMPERATURE DE L'ISOBUTANE. ROLES DE L'ISOBUTENE ET DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE.

INTRODUCTION

Ce dernier chapitre est consacré à la détermination des composés intermédiaires à l'origine de la ramification dans le domaine de basse température.

L'isobutène, en tant que produit principal de la chaîne primaire aux très faibles conversions, a fait l'objet d'une attention toute particulière. Son étude comporte :

- une confrontation expérimentale de la théorie oléfinique,
- la comparaison des comportements physico-chimiques de son oxydation avec ceux de l'isobutane,
- l'étude de la co-oxydation du couple $iC_4H_{10}-iC_4H_8$
- et enfin, l'analyse des aldéhydes à même nombre de carbone.

Le rôle de l'hydropéroxyde de tertio-butyle est également envisagé. Grâce à l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse, nous avons pu, pour la première fois, déterminer son évolution qualitative et quantitative dans le domaine de réaction lente et dans celui des flammes froides.

1 - ROLE DE L'ISOBUTENE

1.1 VALIDITE DE LA THEORIE OLEFINIQUE

La détermination en chromatographie en phase gazeuse des produits primaires de l'oxydation de l'éthane (1), du propane (2, 3, 4) et de l'isobutane (5, 6) montre qu'à partir de 300°C, 80 % environ de l'alcane consommé dans les toutes premières étapes de la réaction (taux de conversion de 1 à 2 %) sont transformés en alcène conjugué. Le rapport alcène conjugué/alcane consommé diminue ensuite très rapidement pour atteindre une valeur à peu près stationnaire (7) quand 10 % de l'alcane initial a été consommé. De même, l'analyse chromatographique des produits primaires de l'oxydation des alcènes conjugués correspondants révèle que 80 % de l'alcène consommé dans les toutes premières étapes de la réaction fournit des composés carbonylés. Compte tenu de ces résultats expérimentaux, KNOX (7) propose un mécanisme pour l'oxydation de basse température des hydrocarbures qui se traduit schématiquement par la filiation suivante :

Cette filiation est basée sur la conversion des radicaux HO₂' peu réactifs en radicaux HO[°] très réactifs. En appliquant à l'alcène conjugué de l'isobutane le mécanisme proposé par KNOX nous obtenons :

Globalement, ce mécanisme est équivalent à la réaction de propagation suivante :

 $i-C_4H_8 + 2HO_2' \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_2O + 2HO' \Delta H^\circ = -77,4 \text{ kcal}$

Si les composés carbonylés sont eux-mêmes oxydés selon une réaction en chaînes ramifiées, alors le schéma de KNOX pourrait représenter la chaîne primair qui, au cours de la période d'induction, accumulerait le ou les composés intermédiaires à l'origine de la ramification. Cette hypothèse a été envisagée par KNOX (8) mais n'a subi aucune confrontation expérimentale. C'est pourquoi, il nous semble intéressant de déterminer dans le cas de l'isobutane si l'isobutène, puis le formaldéhyde et l'acétone présentent un comportement de composé intermédiaire ou non, illustrant leur éventuelle participation au développement global de/la réaction. Deux types de composés intermédiaires peuvent être distingués en fonction de leur comportement au cours du temps :

- les composés dont le maximum de concentration passe <u>avant</u> ou <u>au moment</u> du maximum de vitesse de la réaction,

- et, ceux dont le maximum est atteint après le maximum de vitesse.

Les premiers peuvent jouer un rôle déterminant dans le développement auto-catalytique de la réaction soit, en engendrant les produits responsables de la ramification soit, en étant eux-mêmes à l'origine de la ramification. Quant aux seconds, ils jouent très probablement un rôle mineur, voire négligeable, car la position de leur maximum de concentration suppose que les étapes responsables de leur consommation résultent de la ramification elle-même (attaques radicalaires par exemple), ou bien d'effets de paroi.

1.1.1 Comportement de l'isobutène en fonction du temps et de la température initiale

Cette étude est réalisée dans le réacteur sphérique de 106 cm³ recouvert d'acide borique. Elle met en jeu 4,7.10⁻⁴ mole de mélange équimolaire $i-C_4H_{10}-O_2$.

La figure 63 représente l'évolution de l'isobutène formé en fonction du temps pour des températures comprises entre 286 et 434°C. Le trait vertical situe le maximum de vizesse de la réaction. On constate que l'isobutène, formé dès les toutes premières étapes de la réaction, se comporte en composé intermédiaire dans le domaine de réaction lente de basse et haute température (T<330°C et T > 380°C) et, en produit que l'on peut considérer comme final dans la zone du coefficient négatif de température (330°C < T < 380°C) en raison de la très faible consommation mise en évidence en fin de réaction.

D'après les deux types de comportement de composés intermédiaires que nous avons précédemment définis, nous pouvons déduire :

- que l'isobutène participe au développement auto-catalytique de la réaction en chaînes ramifiées observée dans le domaine de basse température, mais que sa contribution n'est probablement pas importante,
- par contre, qu'il semble jouer un rôle déterminant dans le domaine de haute température.





Fig. 64



Afin de préciser le rôle des composés carbonylés qu'il donne d'après la théorie oléfinique, envisageons à présent le comportement du formaldéhyde et de l'acétone.

1.1.2 Comportements et rôles du formaldéhyde et de l'acétone L'évolution de ces deux produits a été envisagée entre 286 et 343°C,
c'est-à-dire dans le domaine de basse température (286 à 329°C) et partiellement dans celui du coefficient négatif de température (343°C) (9). Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 64.

Cas du formaldéhyde

Le formaldéhyde présente un comportement de composé intermédiaire à basse température. Quand on fait croître la température, son évolution devient celle d'un produit final dans la zone du coefficient négatif de température (courbe type 343°C) jusqu'à 370°C environ. Ceci montre que l'oxydation du formaldéhyde n'intervient pas encore à ces températures et, à fortiori, il en est de même dans le domaine de réaction lente de basse température. Les maximums observés sur les courbes d'évolution révèlent alors l'existence de processus secondaires de disparition du formaldéhyde, dont l'importance semble diminuer avec la température. Il pourrait s'agir d'attaques radicalaires du type

$$CH_{2}O + X^{*} \rightarrow HCO^{*} + HX$$

avec $X^* = HO_2^*$, HO^*

comme le postulent notamment NALBANDYAN et Coll. (10) pour l'oxydation du formaldéhyde dans un réacteur recouvert d'acide borique. X peut également représenter d'autres radicaux tels que CH₃', ... Bien entendu, les radicaux HCO' peuvent s'oxyder ultérieurement et conduire à une réaction de ramification par l'acide performique mais la contribution de cette réaction ne paraît pas essentielle si l'on considère l'évolution globale de la réaction par rapport à celle du formaldéhyde.

Notons enfin, que l'addition de formaldéhyde au mélange isobutane-oxygè provoque une augmentation de la période d'induction dans le domaine de basse température d'après BATTEN et RIDGE (11). Ce résultat un peu surprenant est confirmé par DRYSDALE et NORRISH (12) en ce qui concerne l'oxydation de basse température du néo-pentane. En définitive, si le formaldéhyde présente un comportement de composé intermédiaire dans le domaine de basse température, ce comportement est dû à des processus secondaires dont la contribution au développement auto-catalytique de la réaction est très vraisemblablement négligeable.

Cas de l'acétone

L'acétone s'accumule dans toute la gamme de température envisagée. Elle ne semble donc jouer aucun rôle.

BARNARD et HONEYMAN (13), puis HOARE et TING-MAN LI (14, 15) ont étudié l'oxydation de basse température de l'acétone. Cette réaction se caractérise à basse pression (~ 100 torr) par un développement auto-catalytique peu marqué dont la période d'induction est incompatible avec celle trouvée par l'isobutane dans des conditions paramétriques voisines. Ainsi, à 330°C et à une pression de 100 torr, l'oxydation d'un mélange équimolaire acétone-oxygène dans un réacteur de 513cc, lavé à l'acide fluorhydrique (traitement de la catégorie I), présente une période d'induction de l'ordre de 10mn (15) alors que celle de l'isobutane n'est que de 30s (fig. 64). Ce travail montre que l'oxydation de l'acétone est très probablement négligeable dans nos conditions opératoires et que, par conséquent, elle ne peut pas rendre compte de la réaction en chaînes ramifiées observée.

<u>En conclusion</u>, la transformation de l'isobutane en isobutène, qui conduirait à la formation de formaldéhyde et d'acétone comme le postule la théorie oléfinique, ne permet pas d'expliquer le caractère auto-catalytique de l'oxydation de basse température de l'isobutane.

Afin de déterminer le rôle joué par l'isobutène dans l'oxydation de l'isobutane, il nous paraît alors utile d'effectuer la comparaison des comportements physico-chimiques de l'oxydation de l'isobutane et de celle de l'isobutène entreprises séparément, puis d'accentuer les effets physico-chimiques dont serait responsable l'isobutène formé dans l'oxydation de l'isobutane en remplaçant progressivement l'isobutane par l'isobutène. Cette manière de faire a déjà permis de préciser le rôle du propylène dans l'oxydation du propane (16, 17).

> 1.2 INFLUENCE DE L'ISOBUTENE SUR LE COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE L'OXYDATION DE L'ISOBUTANE. ETUDE DE MELANGES TERNAIRES i-C₄H₁₀i-C₄H₈-O₂

> Toutes les expériences décrites dans ce paragraphe ont été réalisées

à une température de 298°C et une pression globale de 220 torr.

1.2.1 Etude comparative des comportements physico-chimiques de l'oxydation de l'isobutane et de celle de l'isobutène

Dans le chapitre 2, nous avons vu comment les différents aspects physiques de la réaction lente de basse température de l'isobutane évoluaient en fonction de la concentration et de la pression.

Comme c'est le cas général de l'oxydation des alcanes, la réaction lente de l'isobutane se manifeste au cours du temps :

- par une augmentation de pression dont l'évolution sigmoïde caractérise le développement auto-catalytique de la réaction en chaînes ramifiées,
- par un effet thermique dont l'amplitude maximale coïncide assez bien avec le point d'inflexion de la courbe de pression,

- et, par une émission lumineuse.

Un pic d'arrêt peut apparaître en fin de réaction quand la concentration de l'oxygène est devenue suffisamment faible.

En ce qui concerne la période d'induction, $\tau_{\Delta T_M}$, et l'amplitude maximale de l'effet thermique, ΔT_M , on constate sur la figure 65 que :

- $\tau_{\Delta T_{M}}$ diminue quand la concentration de l'isobutane augmente jusqu'à un pourcentage molaire de 80 %, puis croît légèrement vers les pourcentages élevés en hydrocarbure. L'évolution décroissante de la période d'induction suggère, d'après ANTONIK et LUCQUIN (18), un mécanisme d'hydroperoxydation du type L₀ ou L₁ comme nous le confirmer ons ultérieurement,
- dans les anditions paramétriques choisies, la valeur maximale de ΔT_M qui permet de définir la composition du mélange le plus exothermique, est obtenue pour le mélange équimoléculaire isobutane-oxygène.

Quant à l'influence de la concentration de l'isobutène sur le comportement physico-chimique de sa réaction d'oxydation, elle a fait l'objet d'une étude systématique, basée sur les enregistrements simultanés de l'effet thermique ΔT et la variation de pression ΔP (fig. 66). Elle permet de mettre en évidence, à l'échelle macroscopique, deux maximums de température qui/révèlent l'existence de deux processus chimiques successifs, plus ou moins bien séparés dans le temps.





Fig. 66

Soient ΔT_{M_1} et ΔT_{M_2} les amplitudes maximales de température des processus l et 2 et $\tau_{\Delta T_{M_1}}$ et $\tau_{\Delta T_{M_2}}$ les périodes d'induction correspondantes. L'évolution de ces différentes grandeurs en fonction de la concentration est représentée sur la figure67.

L'examen des figures 66 et 67 montre que :

<u>le processus 1</u>, qui intervient dès l'introduction des gaz dans le réacteur, constitue le processus chimique prépondérant aux faibles concentrations en isobutène (< 10 %). L'effet thermique qui lui est associé, ΔT_{M1}, est toujours très faible. Il atteint une valeur au plus égale à 3°C pour les mélanges où l'oléfine est le réactif minoritaire (40 % i-C₄H₈). Du point de vue pression, le processus s'accompagne d'une contraction de pression (décelable à partir du mélange 40 % i-C₄H₈) dont la présence déjà signalée par SKIRROW et WILLIAMS (19) attenue l'augmentation de pression développée par le second processus.

On observe d'autre part que la période d'induction $\tau_{\Delta T_{M_1}}$ décroît lentement quand la/concentration initiale de l'isobutène augmente. Ce processus est très vraisemblablement responsable des produits primaires de la réaction.

- <u>le processus 2</u> se manifeste par un effet thermique un peu plus important que celui associé au processus l à partir du mélange 25 %. Son intensité maximale ΔT_{M_2} , reste cependant faible et ne dépasse pas 5°C pour le mélange 50%. Dans le cas où l'influence de la contraction de pression est encore négligeable (mélange < 40 % RH), l'élévation maximale de température a lieu au moment du point d'inflexion de la courbe de pression dont l'allure sigmoïde permet de l'attribuer à une réaction en chaînes ramifiées.

L'évolution de la période d'induction $\tau_{\Delta T_{M_2}}$ en fonction de la concentration révèle une inhibition importante de la réaction quand la concentration de l'isobutène est élevée. L'allure générale de la courbe suggère un mécanisme du type L₁ (18).

En fin de réaction, on note également une diminution rapide de la température qui, comme nous l'avons montré au chapitre 5, résulte de la consommation des dernières traces d'oxygène dans le milieu. Ce comportement thermique de fin de réaction, associé à la pulsation de pression observée pour les mélanges contenant 50 à 70 % d'isobutène, met en évidence le pic d'arrêt de basse température de l'isobutène.

Enfin, si l'on considère l'influence de la pression sur la réaction lente de basse température de l'isobutène, les enregistrements simultanés de l'effet thermique AT, de la variation de pression AP (fig. 68) et de l'émission lumineuse I (fig. 69) montrent que c'est le premier maximum qui conduit aux flammes froides. Ce résultat semble assez général (18, 20). Trois flammes froides sont observées quand on élève la pression initiale du mélange 40 % à 298°C. La réactivité de ces flammes est très faible et, fait exceptionnel, leur intensité lumineuse s'avère, dans la plupart des cas, très inférieure à celle du pic d'arrêt ce qui montre la très grande inhibition de leur mécanisme chimique.

A 686 torr, on note l'apparition d'une flamme normale de second stade $(F.N_2)$ dont les deux stades sont nettement séparés. L'apparition de cette flamme a donné naissance à un dépôt de noir de carbone sur la paroi du réacteur - des particules de noir de carbone ont également été observées après démontage du réacteur - dont la présence a provoqué une modification considérable de la réaction : en opérant en-dessous de la limite d'inflammation de second stade (664 torr), on est passé d'une manière imprévisible de 3 à 6 flammes froides, puis à une flamme normale de troisième stade dont les trois stades sont également nettement séparés. Ce caractère d'irréproductibilité des réactions de combustion en présence de noir de carbone - déposé ou pulvérulent - est bien connu des chercheurs, mais l'on ne saurait trop insister sur la nécessité de contrôler systématiquement l'état du réacteur quand on réalise ce type de manipulations.

On observe également la formation d'un produit jaunâtre, visqueux, dans les produits de combustion que nous n'avons pas réussi à identifier en spectrométrie de masse. Il résulte probablement d'une polymérisation plus ou moins avancée de l'isobutène ou de ses produits de combustion.

> 1.2.2 Etude du comportement physico-chimique des mélanges $i-C_4H_{10}$ $i-C_4H_8-O_2$

L'étude de mélanges ternaires $i-C_4H_{10} - i-C_4H_8-O_2$ suppose que l'on définisse deux paramètres :

- 140 -







- le pourcentage d'isobutène contenu dans le mélange combustible $i-C_4H_{10}$ - $i-C_4H_8$, qui s'écrit en fonction des pressions partielles :

$$x = 100. \qquad \frac{{}^{P_{i}-C_{4}H_{8}}}{{}^{P_{i}-C_{4}H_{8}} + {}^{P_{i}-C_{4}H_{10}}}$$

- l'oxydation de l'isobutane correspond à x = o, celle de l'isobutène seul à x = 100,
- le pourcentage d'hydrocarbure dans le mélange total comburant-combustible soit :

y = 100.
$$\frac{{}^{P_{i}-C_{4}H_{8}} + {}^{P_{i}-C_{4}H_{10}}}{{}^{P_{i}-C_{4}H_{8}} + {}^{P_{i}-C_{4}H_{10}} + {}^{P_{0}}_{2}}$$

On fait varier x de 0 à 100 et 1'on étudie le comportement physicochimique de trois mélanges-types correspondant à y = 20, 50 et 80 %.

1.2.2.1 Influence de l'isobutène sur l'évolution de la période d'induction de l'oxydation de l'isobutane

Le remplacement progressif de l'isobutane par l'isobutène provoque une réduction de la période d'induction, $\tau_{\Delta T_M}^{"}$ associé au développement auto-catalytique de la réaction d'oxydation de l'isobutane (fig. 70). Cette réduction de la période d'induction s'avère d'autant plus importante que la quantité d'isobutène est faible, c'est-à-dire que l'on a x < 25 %, et y < 50 %. Dans ces conditions, l'isobutène favorise essentiellement l'amorçage des chaînes : il joue alors un rôle promoteur.

Quant l'isobutène est devenu l'hydrocarbure majoritaire dans les mélanges ternaires et que y > 50 %, son influence promotrice sur l'oxydation de l'isobutane paraît compensée par l'apparition de nouveaux processus élémentaires inhibant la réaction. Tant que x est inférieur à 75 % environ, la période d'induction évolue peu. Au-delà de ce pourcentage, elle croît à nouveau.

Cette étude met en relief les propriétés à la fois promotrices et inhibitrices de l'isobutène dans l'oxydation de basse température de l'isobutane.





1.2.2.2 Influence de l'isobutêne sur l'effet thermique

Compte tenu de l'évolution thermique de l'oxydation de l'isobutène observée dans les conditions paramétriques envisagées, il semble évident que la substitution progressive de l'isobutane par l'isobutène va entraîner un abaissement de la température maximale, $\Delta T''_M$, qui est liée à l'oxydation de l'isobutane, et l'apparition probable d'un nouveau maximum de température dès l'introduction des gaz dans le réacteur. C'est effectivement ce que nous observons expérimentalement. Nous constatons sur la figure 7! une évolution décroissante de $\Delta T''_M$ en fonction de x et l'apparition d'un second maximum de température, d'amplitude $\Delta T'_M$, précédant $\Delta T''_M$. A la différence de $\Delta T''_M$, $\Delta T'_M$ croît avec le pourcentage d'isobutène ajouté. Il est manifestement dû à l'oxydation même de l'isobutène (processus 1).

L'abaissement de l'effet thermique accompagnant l'oxydation de l'isobutane ne paraît pas lié aux propriétés thermiques de l'isobutène, qui sont assez voisines de celles de l'isobutane, mais plutôt à l'intervention de nouvelles réactions de rupture qui inhibent la réaction.

1.2.3 Interprétation

Dans des conditions de température et de pression identiques, l'oxydation de basse température de l'isobutène s'avère plus rapide mais moins exothermique que l'oxydation de l'isobutane. Cette différence de comportement est manifestement due à la double liaison, qui confère à l'isobutène un caractère à la fois promoteur et inhibiteur. Ce double caractère est confirmé par notre étude des mélanges ternaires $i-C_4H_{10} - i-C_4H_8-O_2$.

L'addition initiale d'isobutène aux mélanges isobutane-oxygène provoque en effet :

- une promotion de la réaction par amorçage de nouvelles chaînes, mise en évidence par une réduction considérable de la période d'induction et l'apparition d'une réaction immédiate,
- une inhibition globale de la réaction, qu croît avec les quantités d'isobutène ajouté.

La réduction de la période d'induction peut être attribuée à deux facteurs :

- à une plus grande vitesse d'initiation due au fait que l'isobutène possède

six hydrogènes allyliques dont l'énergie de liaison, relativement faible, (D(C-H) = 86,5 Kcal/mole) les rend plus mobiles que l'hydrogène porté par le carbone tertiaire de l'isobutane (D(C-H) # 90 Kcal/mole),

 à l'apparition de chaînes secondaires engendrées par l'oxydation des produits primaires de l'oxydation de l'isobutène formés lors du processus l. Ce dernier point nous a conduit à entreprendre une étude analytique de l'oxydation de l'isobutène.

Quant à l'inhibition de la réaction, elle suppose l'introduction de nouvelles réactions de rupture, ou bien simplement, le remplacement de porteurs de chaînes très réactifs par des porteurs de chaînes qui le sont beaucoup moins. L'abaissement global de réactivité peut avoir lieu :

- par arrachement d'un des six hydrogènes allyliques conduisant à la formation du radical méthyl-allyle qui, stabilisé par résonance, est beaucoup plus stable que les radicaux tertio- et isobutyle engendrés dans le cas de l'isobutane,
- par addition des radicaux peroxyle sur la double liaison, entraînant une diminution de la formation des hydroperoxydes à l'origine de la ramification. Considérons en effet les deux réactions compétitives suivantes :

$$RO_{2}^{\circ} \xrightarrow{+i-C_{4}H_{8}} k_{a} \xrightarrow{k_{a}} CH_{3} \xrightarrow{C-CH_{2}O-OR} \xrightarrow{CH_{3}} C-CH_{2} + RO^{\circ}$$

+i-C_{4}H_{10} k_{b} \xrightarrow{RO_{2}H} + t-C_{4}H_{9}^{\circ}
RO^{\circ} + HO^{\circ} ramification

de constantes de vitesse k_a et k_b, telles que :

 $k_a = 10^{8,5} e^{-6,000/RT} 1.mole^{-1} s^{-1}$ d'après BENSON (21)

$$k_b = 10^{7,4} e^{-7,700/RT} 1.mole^{-1} s^{-1} d'après FISH (22)$$

le rapport de vitesses est égal à :

et

$$\frac{V_{a}}{V_{b}} = \frac{k_{a}}{k_{b}} \frac{(i-C_{4}H_{8})}{(i-C_{4}H_{10})} = 10^{1,1+1,7} \frac{(i-C_{4}H_{8})}{(i-C_{4}H_{10})}$$

- 143 -

Ce rapport montre que, quelle que soit la température, l'addition des radicaux RO_2° sur la double liaison de l'isobutène devient compétitive avec la réaction d'arrachement de l'hydrogène porté par le carbone tertiaire de l'isobutane dès que le rapport des concentrations $(i-C_4H_8)/(i-C_4H_{10})$ atteint la valeur de 10%. A 300°C, on a $V_a/V_b > 1$ pour $(i-C_4H_8)/(i-C_4H_{10}) > 1,4$ %. Un tel rapport est non seukment réalisé dans tous les mélanges ternaires que nous avons étudiés, mais il s'obtient également dans le cas de l'oxydation de l'isobutane pur (chapitre 3, fig. 45).

Nous pouvons donc en conclure que le mécanisme d'hydroperoxydation des radicaux alcoyle susceptible de conduire à la ramification dans le domaine d'oxydation de basse température de l'isobutane se trouve fortement inhibé par l'isobutène formé au cour: de la réaction, et à fortiori quand il est ajouté initialement au mélange.

Ce caractère inhibiteur de l'isobutène est partiellement compensé en fournissant au milieu des composés carbonylés dont l'oxydation peut conduire à une réaction de ramification. Il nous paraît donc intéressant d'entreprendre une étude analytique, même succincte, de l'oxydation de l'isobutène.

1.3 ETUDE ANALYTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ISOBUTENE

Ayant montré dans la première partie de ce chapitre, que le formaldéhyde et l'acétone ne pouvaient pas être à l'origine de la ramification indirecte observée dans l'oxydation de basse température de l'isobutane, et par conséquent dans celle de l'isobutène, il nous paraît intéressant de déterminer le comportement des autres composés carbonylés susceptibles de jouer ce rôle. Il s'agit notamment des aldéhydes à même nombre de carbone que l'alcène initial : l'isobutanal et la méthocroléïne. Le propylène, le dixyde de carbone, et l'acétone éventuellement, ont également été dosés. L'évolution de ces différents produits est représentée sur les figures 72, 72 et 74.

Cette étude analytique, très succincte, a été entreprise à 298°C et 220 torr pour les trois mélanges-types suivants :

- le mélange contenant 10 % d'isobutène, pour lequel seul le premier processus est décelable,
- celui contenant 60 % d'isobutène, conduisant au développement maximum du processus 2,
- et enfin, le mélange 80 % d'isobutène, qui correspond à la contraction

- 144 -

maximale de pression.

1.3.1 Comportement, rôle et formation de l'isobutanal

Engendré dès le début de la réaction, l'isobutanal est un produit primaire de l'oxydation de basse température de l'isobutène au même titre que l'acétone et le formaldéhyde. Quel que soit le mélange considéré, il s'accumule au cours du temps. Un tel comportement n'est pas en faveur d'une participation éventuelle de l'isobutanal au mécanisme global de la réaction.

En fait, la mise en évidence de propylène, qui suppose la formation de radicaux isopropyle dans le milieu, ne peut s'expliquer autrement qu'en admettant l'intervention d'un peracide résultant de l'oxydation de l'isobutanal selon le schéma suivant :

$$(CH_{3})_{2}CHCHO + X \rightarrow (CH_{3})_{2}CHCO + HX$$

$$(CH_{3})_{2}CHCO + O_{2} \rightarrow (CH_{3})_{2}CHC \stackrel{0}{\swarrow} O_{2}$$

$$(CH_{3})_{2}CHC \stackrel{0}{\swarrow} O_{2} + YH \rightarrow (CH_{3})_{2}CHC \stackrel{0}{\swarrow} O_{2}H + Y$$
peracide

Et, c'est la décomposition de ce peracide qui, en assurant une étape de ramification, engendre les radicaux isopropyle à l'origine du propylène :

$$(CH_3)_2 CH - C_{0-OH}^{\prime 0} \rightarrow (CH_3)_2 CH + CO_2 + HO^{\prime 0}$$

D'après cette réaction, les radicaux isopropyle et le dioxyde de carbone sont formés en quantités équivalentes. Or expérimentalement, nous remarquons que le dioxyde de carbone est en concentration au moins quatre fois plus grande que celle du propylène. A priori, cette disproportion peut être due, soit à la formation de dioxyde de carbone par oxydation d'autres aldéhydes, soit à la transformation des radicaux isopropyle en d'autres produits que le propylène. L'examen de la distribution complète des produits réactionnels déterminée par SKIRROW et WILLIAMS (19,tab.2et3) montre, comme le postulent ces auteurs, que les radicaux isopropyle doivent plutôt conduire à l'acétone si l'on désire rendre compte de la prépondérance du monoxyde de carbone sur le dioxyde.
Par conséquent, en dépit du comportement de produit final observé, l'oxydation de l'isobutanal intervient, mais faiblement. Elle est vraisemblablement responsable de la formation d'une grande partie de dioxyde de carbone obtenu.

Du point de vue mécanisme de formation, SKIRROW et WILLIAMS (19) supposent que l'isobutanal résulte de l'addition de l'oxygène sur la double liaison:

$$i-C_4H_8 + 1/2 O_2 \rightarrow (CH_3)_2CHCO$$

Cette réaction est exothermique de -48,04 Kcal/mole dans les conditions standards puisque $\Delta H_{f}^{i}(i-C_{4}H_{8}) = -3,56$ Kcal/mole (23) et que $\Delta H_{f}^{i}(CH_{3})_{2}CHCHO = 2 [C-(C)(H)_{3}] + [C-(C)_{3}(H)] + [CO-(C)(H)] = 51,6$ Kcal/mole par application de la règle d'additivité des propriétés de groupe de BENSON (23).

La réaction de formation de l'isobutanal proposé par SKIRROW et WILLIAMS offre un double avantage du point de vue global : elle permet d'une part, en raison de sa stoechiométrie, d'expliquer la contraction de pression observée vers les forts pourcentages en oléfine et d'autre part, de rendre compte partiellement de l'effet thermique associé au processus l.

Nous pensons en fait qu'il ne s'agit pas d'une réaction élémentaire. Il est très vraisemblable que l'isobutanal soit formé par l'intermédiaire de l'oxyde d'isobutène, dont l'isomérisation en aldéhyde serait favorisée par les recouvrements d'acide borique d'après KNOX et Coll. (5).

On remarque enfin, que la concentration d'isobutanal est au moins le double de celle de la méthacroléïne. SKIRROW et WILLIAMS (19) trouvent un rapport un peu plus faible, voisin de 1,5, qui confirme la prépondérance de l'isobutanal sur la méthacroléïne.

1.3.2 Comportement, rôle et formation de la méthacroléine Les quantités de méthacroléine formées sont toujours faibles. Cet aldéhyde présente également un comportement de produit final pour les trois mélanges considérés. La méthacroléine est très probablement formée par deshydratation de l'hydroperoxyde de méthyl-allyle (19) selon le schéma suivant :



Sa formation est intéressante du point de vue mécaniste car, avec l'hydroperoxyde de méthyle-allyle, elle renseigne sur l'importance relative des réactions d'arrachement allylique et d'addition sur la double liaison de l'isobutène. A partir du rapport isobutanal/méthacroléine, on constate que les réactions d'addition sur la double liaison sont au moins deux fois plus probables que celles mettant en jeu l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique. Si l'on considère l'ensemble des produits formés (cf. 19 tab.2 et 3), les réactions d'addition paraissent encore bien plus fréquentes car le formaldéhyde et l'acétone, qui sont les produits primaires principaux, résultent également de l'addition sur la double liaison de radicaux libres, HO₂' et HO' en l'occurence. Nous pouvons donc en déduire que la production de radicaux méthyl-allyle est faible dans l'oxydation de basse température de l'isobutène et que, par conséquent, le rôle joué par l'hydroperoxyde de méthyl-allyle et la méthacroléine est certainement négligeable devant celui tenu par/les autres composés, susceptibles d'engendrer ou de conduire à une étape de ramification, obtenus par addition sur la double liaison.

1.3.3 Interprétation

Nous avons vu que l'oxydation de basse température de l'isobutène se développait en fonction du temps selon deux processus plus ou moins séparés à l'échelle macroscopique.

Du point de vue chimique, le processus 1, qui intervient dès l'introduction du mélange isobutène-oxygène dans le réacteur, correspond manifestement à la formation des produits primaires de la réaction, c'est-à-dire à celle du formaldéhyde, de l'acétone et de l'isobutanal. Quant au processus 2, il se

- 147 -

caractérise par un développement auto-catalytique résultant de l'oxydation de ces produits primaires. Les aldéhydes, et principalement l'isobutanal, semble jouer un rôle déterminant en ce qui concerne la ramification.

Pour expliquer le retard pris par l'apparition de la réaction en chaîne ramifiées (processus 2), alors que l'amorçage des chaînes parait immédiat, il faut admettre que <u>l'isobutène est son propre inhibiteur d'oxydation</u>. Ce caractère inhibiteur de l'isobutène est confirmé par notre étude du comportement physicochimique des mélanges iC_4H_{10} -i- C_4H_8 - O_2 . Comme dans le cas de l'acétaldéhyde (24), cette inhibition doit être recherchée au niveau des radicaux RCO₃' qui, en présence d'isobutène, s'additionnent plus facilement sur la double liaison qu'ils arrachent un atome d'hydrogène allylique sur l'isobutène pour donner naissance aupéracide à l'origine de la ramification. Cette auto-inhibition de la réaction permet de rendre compte de l'allongement anormal de la période d'induction vers les fortes concentrations en isobutène (fig. 67).



1.4 CONCLUSION

En raison de sa double liaison, l'isobutène joue un double rôle dans l'oxydation de basse température de l'isobutane :

- <u>un rôle promoteur</u>, par amorçage de nouvelles chaînes secondaires, d'une part en cédant l'un de ses six hydrogènes allyliques et d'autre part, en donnant naissance à des composés carbonylés - tel que l'isobutanal- dont l'oxydation en péracide va contribuer au développement auto-catalytique de la réaction globale observée,

- <u>un rôle inhibiteur</u>, certainement le plus important, par addition sur la double liaison de radicaux peroxydiques du type RO₂ et RCO₃ au détriment de la formation des hydroperoxydes et péracides correspondants, dont la décomposition par rupture homolytique de la liaison 0-0 assure les étapes de ramification.

2 - ROLE DE L'HYDROPEROXYDE DE TERTIO-BUTYLE

Faute de pouvoir l'analyser sélectivement, de nombreux auteurs ont cherché à déterminer le rôle de l'hydroperoxyde de tertio-butyle dans l'oxydation de l'isobutane en phase gazeuse par :

- addition de l'hydroperoxyde au mélange initial comburant-combustible et étude de l'évolution de la période d'induction (11, 25),

- blocage de la réaction au cours de son développement et ré-introduction du mélange réactionnel dans le réacteur après destruction des peroxydes sur le mercure (11),

- ou bien, par comparaison des produits de la pyrolyse de l'hydroperoxyde avec ceux de la réaction d'oxydation (25, 26).

Leurs conclusions étant contradictoires, nous avons entrepris l'analyse sélective de l'hydroperoxyde de tertio-butyle par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer son comportement au cours de la réaction (réaction lente de basse température et flammes froides) (26) ainsi que son évolution en fonction de la température initiale (9).

2.1 COMPORTEMENT DANS LE DOMAINE DE REACTION LENTE DE BASSE TEMPERATUR Cette étude a été réalisée conjointement à celle concernant la vali²⁷ dité de la théorie oléfinique (9). Ces résultats sont reportés sur la figure 64.

On constate que l'hydroperoxyde de tertio-butyle se comporte comme un composé intermédiaire dans tout le domaine de température envisagé. Son évolution suit qualitativement celle de l'effet thermique ΔT engendré par la réaction en chaînes ramifiées. Les quantités d'hydroperoxyde analysées au maximum de température, ΔT_M , diminuent fortement quand on élève la température initiale : elles ne sont plus mesurables à partir de 350°C, c'est-à-dire dans la zone du coefficient négatif.

2.2 COMPORTEMENT DANS LE DOMAINE DES FLAMMES FROIDES

Les conditions paramétriques choisies (fig. 75) correspondent au domaine de trois flammes froides dans le réacteur cylindrique en silice (27).

L'évolution de l'hydroperoxyde de tertio-butyle est remarquable. Sa

concentration dans le milieu réactionnel passe par un maximum <u>avant</u> chaque flamme froide, puis décroît rapidement au coursdu développement auto-accéléré de la flamme pour atteindre une valeur minimale quand l'élévation thermique de la flamme est maximale. Ce comportement de l'hydroperoxyde met en valeur le double aspect thermo-cinétique des réactions en chaînes ramifiées. Il est en effet impossible de savoir si l'élévation thermique du milieu résulte de la décomposition autocatalytique de l'hydroperoxyde, ou bien si la décomposition accélérée de ce peroxyde est une conséquence de l'échauffement du milieu réactionnel, ces deux aspects étant intimement liés.

Si nous sommes convaincus du rôle des peroxydes organiques dans l'apparition des flammes froides, nous ne pensons pas que l'hydroperoxyde de tertiobutyle soit le seul à y jouer un rôle. D'autres peroxydes, tels que l'hydroperoxyde de méthyle ou des péracides, interviennent vraisemblablement. Malheureusement, leur analyse sélective est extrêmement délicate au sein d'un mélange aussi complexe que celui fourni par les phénomènes de combustion. L'analyse qualitative et quantitative des péroxydes reste l'un des problèmes analytiques les plus aigus dans l'étude de ces phénomènes. Sa résolution mettrait un terme aux nombreuses spéculations qui entachent la plupart des mécanismes chimiques proposés jusqu'à ce jour.

2.3 INTERPRETATION

Le comportement net de l'hydroperoxyde de tertio-butyle comme intermédiaire, l'obtention simultanée de sa concentration maximale et du maximum de vitesse, la diminution rapide de sa concentration quand on élève la température, sa disparition quasi-totale du milieu au moment du coefficient négatif, tous ces éléments nous conduisent à penser que l'hydroperoxyde de tertio-butyle est un agent de ramification dans le domaine de basse température de l'isobutane, et, compte tenu de notre étude sur le rôle joué par l'isobutène et ses produits d'oxydation, qu'il en est probablement le principal dans le domaine de réaction lente.

-=00 00=-

BIBLIOGRAPHIE

1	-	J.H. KNOX et C.H.J. WELLS Trans. Far. Soc. 2786, 59, 1963
2	1	J.H. KNOX Trans. Far. Soc. 1362, 55, 1959
3	8960	J.H. KNOX Trans. Far. Soc. 1225, 56, 1959
4	_	V.Y. SHTERN, S.S. POLYAK Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1090, 192, 1970
5	-	J. HAY, J.H. KNOX et J.Mc TURNER 10 th Symp. Inter. on Combustion p.331, 196
6	-	A.P. ZEELENBERG et A.F. BICKEL J. Chem. Soc. 1014, 1961
7	-	J.H. KNOX Comb. and Flame 297, 9, 1965
8	-	J.H. KNOX Photochemistry and reactions kinetics. Ed. P.G. ASHMORE, F.S. DANTON, T.M. SUGDEN Cambridge, The University Press p279, 19
9	-	J.P. SAWERYSYN, M. VAN DE STEENE et M. LUCQUIN C.R. Acad. Sci. Paris, 272, série C, 264, 1971
10	-	NALBADYAN Comb. and Flame 315, 17, 1971
11	-	J.J. BATTEN et M.J. RIDGE Aust. J. Of. Chem. 370, 8, 1955
12	-	D.D. DRYSDALE et R.G.W. NORRISH Proc. Roy. Soc. A 305, 308, 1969
13	1	J.A. BARNARD et T.W. HONEYMAN Proc. Roy. Soc. A 248, 279, 1964
14	1	D.E. HOARE, TING-MAN LI et A.D. WALSH 11th Symp. Inter. on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh p. 879, 1967
15	-	D.E. HOARE et TING-MAN LI Comb. and Flame 145, 12, 1968
16	-	NGUYEN VAN HAI, S. ANTONIK, LR. SOCHET et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 2150, 1970

- 17 L.R. SOCHET, NGUYEN VAN HAI et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. p. 1571, 1971
- 18 S. ANTONIK, M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. p. 4043, 1968
- 19 G. SKIRROW and A. WILLIAMS Proc. Roy. Soc. A 573, 268, 1962
- 20 R. BEN-AIM et M. LUCQUIN Rev. inst. Franc. Petrole 438, XIII, nº 4, 1958
- 21 S.W. BENSON J. Amer. Chem. Soc. 972, 87, 1965
- 22 A. FISH Advan. Chem. Ser. 69, 76, 1968
- 23 S.W. BENSON, F.R. CRUICKSHANK, D.M. GOLDEN, G.R. HAUGEN, H.E. O'NEAL, A.S. RADGERS, R. SHAW et R. WALSH Chem. Rev. 3, 279, 1969
- 24 P. HURST, G. SKIRROW et C.F.H. TIPPER Proc. Roy. Soc. A 405, 268, 1962
- 25 A.N. BOSE Trans. Far. Soc. 748, 55, 1959
- 26 C.F. CULLIS, J.A. GARCIA-DOMINGUEZ, D. KIRALY et D.L. TRIMM Proc. Roy. Soc. A. 235, 291, 1966
- 27 J.P. SAWERYSYN et M. LUCQUIN Journées d'études sur "La chromatographie en phase gazeuse et en phase liqu de". Lille B.B., 1971

CONCLUSION GENERALE

L'étude de l'oxydation et de la combustion de l'isobutane a été entreprise entre 280 et 440°C par la méthode statique dans des conditions non agitées.

Les différents comportements physiques de la réaction ont fait l'objet d'une étude systématique globale et spatiale.

L'évolution globale des divers phénomènes observés (réaction lente, pic d'arrêt, flammes froides, flammes normales de stades multiples ou non) a été suivie en enregistrant simultanément l'émission lumineuse, la variation de pression ou sa dérivée en fonction du temps et l'élévation de température repérée au centre du réacteur. Ce nombre important de méthodes, associées pour la première fois, nous a permis non seulement d'établir les différentes zones paramétriques où la réaction présente le même comportement, mais encore de préciser certaines caractéristiques physico-chimiques du pic d'arrêt et des flammes froides.

Conjointement à une méthode thermométrique, nous proposons une nouvelle méthode d'observation et d'enregistrement de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion : il s'agit de l'emploi d'un tube intensificateur d'image judicieusement couplé à une caméra cinématographique ou un tube analyseur S.E.C. Les clichés cinématographiques obtenus, ainsi que les enregistrements thermométriques réalisés sur le diamètre vertical du réacteur, mettent en évidence l'apparition et le rôle des transferts de chaleur et de matière par convection libre. Les courants convectifs observés modifientla répartition spatiale de la réaction au cours de son développement auto-catalytique et font de la partie supérieure du réacteur une zone réactionnelle privilégiée. Si, quel que soit le domaine de température, la réaction en chaînes ramifiées commence toujours à être décelée au centre du réacteur, c'est au sommet du réacteur que les différents phénomènes explosifs apparaissent : pic d'arrêt, flammes froides et flammes normales. Ils se propagent ensuite plus ou moins vers le bas du réacteur puis, si le réactif minoritaire n'est pas totalement consommé, remontent vers le sommet, matérialisant à nouveau le sens de circulation des courants convectifs. Cette étude originale est le thème d'un film réalisé en collaboration avec le Laboratoire des Méthodes Spectro-chimiques et le Service de Production Cinématographique de l'Université.

Afin de déterminer le rôle des gradients de température sur certaines caractéristiques des phénomènes d'oxydation et de combustion (coefficients négatifs de température, périodicité des flammes froides, lobes...), nous envisageons d'effectuer une étude approfondie de l'évolution spatiale de ces phénomènes dans un réacteur à agitation parfaite.

L'étude des effets de paroi montre que l'hétérogénéité observée sur les divers aspects physico-chimiques de la réaction dans le domaine de basse température doit être attribuée à celle de certains processus primaires : étape d'initiation, production immédiate d'alcène conjugué, destruction des peroxydes organiques à l'origine de la ramification et celle de leurs radicaux précurseurs

Pour une conversion de l'isobutane au moins égale à 5 %, l'isobutène est principalement formé en phase homogène. Compte tenu des valeurs des constantes de vitesse actuellement admises, l'application du principe des concentrations stationnaires de BODENSTEIN au schéma général de la chaîne primaire proposé par FISH suggère que cet alcène se forme de façon prépondérante par isomérisation des radicaux peroxyle plutôt que par deshydrogénation directe des radicaux alcoyle correspondants. La contribution de ces deux mécanismes n'étant pas discernable expérimentalement, il nous a paru nécessaire de rechercher une source de radicaux peroxyle indépendamment des radicaux alcoyle et de l'oxygène.

Nous montrons alors que la pyrolyse induite de l'hydroperoxyde de tertiobutyle peut constituer une source de radicaux tertio-butyl-peroxyle jusqu'à 200°C environ. L'étude en R.P.E. de la formation de ces radicaux, conjointement à celle de l'isobutène analysé en chromatographie en phase gazeuse, nous permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction globale :

$$t-C_4H_9O_2$$
 $\stackrel{K}{\rightarrow}$ $i-C_4H_8 + HO_2$

On trouve :

$$k = 10^{13,5\pm 0,5} e^{-28,700/RT} s^{-1}$$
.

Cette valeur de k, reliée aux constantes de vitesse élémentaires qui la composent, est en bon accord avec les valeurs de constantes estimées par FISH.

L'isobutène joue un double rôle dans l'oxydation de basse température de l'isobutane.

- 154 -

- un rôle promoteur, principalement en donnant naissance à des aldehydes supérieurs - comme l'isobutanal - dont l'oxydation en peracide contribue au développement auto-catalytique de la réaction,
- un rôle inhibiteur, certainement le plus important, en captant les radicaux
 RO2° et RCO3° au détriment de la formation des hydroperoxydes et des peracides
 à l'origine de la ramification.

L'hydroperoxyde de tertio-butyle, analysé sélectivement en chromatographie en phase gazeuse représente très vraisemblablement l'agent principal de la ramification dans le domaine de basse température.

Enfin, les différentes caractéristiques physico-chimiques du pic d'arrêt de basse température de l'isobutane sont déterminées. Le mécanisme proposé met en relief la nouvelle réactivité des radicaux methyle dans un milieu dépourvu d'oxygène.

Au terme de cet exposé, nous pensons avoir montré tout l'intérêt qu'il y a, d'une part, d'associer un nombre important de méthodes, aussi complémentaires que possible, pour établir les différents comportements physiques de la réaction et leur incidence sur le mécanisme chimique et d'autre part, de mettre en oeuvre des systèmes réactionnels ne comportant qu'un nombre réduit d'étapes élémentaires dans le but d'en déterminer expérimentalement les constantes de vitesse.

Enfin, le caractère encore trop spéculatif des divers mécanismes chimiques proposés à ce jour pour interpréter la diversité de comportement des phénomènes d'oxydation et de combustion exige qu'un effort considérable soit entrepris en ce qui concerne l'identification et l'estimation des différentes espèces intermédiaires à courte durée de vie de nature moléculaire et radicalaire. C'est dans cette direction que nous orienterons nos prochains travaux.

ANNEXE 1

PROPRIETES PHYSIQUES DES GAZ PURS ET DE LEURS MELANGES. Méthodes d'estimation et approximations utilisées.

En absence de données expérimentales, les propriétés de transfert de masse et de chaleur des gaz purs et de leurs mélanges ont été estimées à partir de nomogrammes à alignement rassemblés dans le "Handbook of heat transfer" de 1973 (1). L'établissement de ces nomogrammes est basé sur le calcul des intégrales de collision pour la fonction d'énergie potentielle intermoléculaire de LENNARD-JONES (12-6) :

$$\phi(\mathbf{r}) = 4\varepsilon_{0} \left[\left(\frac{\sigma}{\mathbf{r}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\mathbf{r}}\right)^{6} \right]$$
(1)

 ε_{o} représente l'énergie maximale d'attraction intermoléculaire, σ le diamètre de collision pour $\phi(\mathbf{r}) = o$ et r la distance intermoléculaire.

La connaissance de ε_0 et σ permet d'estimer la viscosité μ et le coefficient de diffusion D des gaz purs. La conductivité thermique λ d'un gaz peut être également déterminée de façon approchée à la condition supplémentaire de connaître la capacité calorifique du gaz.

Les valeurs de $\varepsilon_0/k_B - k_B$ symbolisant la constante de Boltzman - et de σ pour tous les gaz purs utilisés - à l'exception toutefois de l'isobutène - sont répertoriées dans (1, p. 2-124, 125). Nous avons dû employer pour l'isobutène les formules approchées de HIRSCHFELDER et coll. (2, p. 245) reliant σ et ε_0/k_B au volume et à la température de ce gaz au point critique :

$$\sigma \simeq 0,841 V_{C} \overset{1/3}{R}$$
 et $\varepsilon_{0}/k_{B} \simeq 0,77 T_{C} ^{\circ}K$

D'après (3, p. 574), nous avons pour l'isobutène :

 $T_{C} = 417,9^{\circ}K$ et $V_{C} = 235 \text{ cm}^{3}/\text{mole}$

d'où il vient :

 $\varepsilon_{O}/k_{B} \simeq 321,7^{\circ}K$ et $\sigma \simeq 5,188$ Å

1 - PROPRIETES PHYSIQUES DES GAZ PURS.

Nous avons rassemblé dans le tableau IX les différentes propriétés physiques des gaz purs utilisés qui nous ont paru utiles à notre mémoire : masse molaire M, capacité calorifique à volume constant C_V , conductivité thermique λ , masse volumique ρ , diffusivité thermique a égale au rapport $\lambda/\rho C_V$, viscosité μ , viscosité cinématique ν égale à μ/ρ , diamètre de collision σ et température caractéristique intermoléculaire ϵ_O/k_B .

Nous désignons par (est.) les différentes valeurs que nous avons estimées à partir des relations et des nomogrammes publiés dans (1).

2 - PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES.

2.1 Conductivité thermique d'un mélange de gaz polyatomiques.

La conductivité thermique d'un mélange de gaz polyatomiques peut être considérée comme la résultante de deux contributions :

$$\lambda_{\text{mélange}} = \lambda'_{\text{mel.}} + \lambda''_{\text{mel.}}$$
(2)

où $\lambda'_{mel.}$ représente la conductivité thermique monoatomique du mélange et $\lambda''_{mel.}$ la conductivité thermique interne, qui rend compte du transfert diffusionnel de l'énergie interne à l'intérieur de la molécule.

La conductivité thermique d'un mélange de gaz monoatomiques peut être estimée à partir de la formule approchée de BROKAW (10) ;

$$\lambda'_{mel.} = \sum_{\substack{i=1\\i=1}}^{n} \frac{\lambda'_{i}}{1 + \sum_{\substack{j=1\\j\neq 1}}^{n} \Psi_{ij} \frac{x_{j}}{x_{i}}}$$
(3)

 λ'_i est la conductivité du gaz i de fraction molaire x_i . Ψ_{ij} est une fonction complexe reliant les masses molaires M_i et M_j et les conductivités monoatomiques λ'_i et λ'_j . Ψ_{ij} peut être directement déterminé à partir d'abaques publiés dans (1, p. 2-121).

Exemple 1 : Estimation de la conductivité monoatomique d'un mélange contenant 20 % d'isobutane, 20 % d'oxygène et 60 % d'hélium à 300°C.Affectons d'un indice TABLEAU IX : Propriétés physiques des gaz purs utilisés à 300°C, 1 atm.

composés	M (g)	C _V cal./g.°K	λ.10 ⁵ : cal./cm.s.°K	p.10 ³ : g/cm ³ :	a cm ² /s	μ.10 ⁶ g/cm.s	v cm ² /s	b o⊄	ε _o /kB °K
i-c4H10	58,10	0,65 (4)	12,7 (est.):	1,23	0,15	140 (est.)	0,11	5,341 5,388 (est.)	313 314,2 (est.)
i-c ₄ H ₈	56,10	0,5 (4)	12,8 (est.):	1,19	0,21	145 (est.)	0,12	5,188(est):	321,7 (est.)
0 ₂	32,00	0,175 (5)	10,85 (6)	0,68	0,91	330 (est.,7,8)	0,48	3,499	100
Ar	39,94	0,074 (6)	6,99 (6)	0,85	1,11	370 (est _{\$} 7) 366,7 (9)	0,43	3,421	119,5
Не	4,00	. 0,74 (6)	60 (6) :	0,085	9,46	308 (7) 305 (8)	3,60	2,576	10,22

BUS

1, 2 et 3 les termes correspondants à l'isobutane, l'oxygène et le gaz inerte respectivement.

On a donc:
$$x_1 = x_2 = 0, 2$$
 et $x_3 = 0, 6$

A 300°C, les conductivités monoatomiques de ces trois gaz sont : $\lambda_{1}^{*} = 1,82.10^{-5} \text{ cal./cm.s.°K}$ $\lambda_{2}^{*} = 8,2.10^{-5}$ " $\lambda_{3}^{*} = \lambda_{3}^{*} = 60.10^{-5}$ "

d'après (1, p. 2-113).

 $\lambda'_{mel.} = \frac{\lambda'_{1}}{1+\Psi_{12}+3\Psi_{13}} + \frac{\lambda'_{2}}{1+\Psi_{21}+3\Psi_{23}} + \frac{\lambda'_{3}}{1+0,333\Psi_{31}+0,333\Psi_{32}}$

D'après les abaques (1, p. 2-121), on a :

$$\Psi_{12} = 0,70$$
 $\Psi_{21} = 1,9$ et $\Psi_{31} = 8,5$
 $\Psi_{13} = 0,435$ $\Psi_{23} = 0,80$ $\Psi_{32} = 3,9$

d'où $\lambda'_{mel.} = 13,44.10^{-5} \text{ cal./cm.s.}^{K}$

La conductivité thermique interne d'un mélange peut également s'écrir sous une forme analogue à l'équation (3) d'après BROKAW (11) :

$$\lambda''_{mel.} = \sum_{\substack{i=1\\j=1}}^{n} \frac{\lambda''_{i}}{1 + \sum_{\substack{j=1\\j\neq 1}}^{n} \phi_{ij} \frac{x_{j}}{x_{i}}}$$
(4)

 λ''_i est la conductivité interne du gaz i et ϕ_{ij} une fonction complexe reliant les masses molaires M_i et M_j et les conductivités monoatomiques λ'_i et λ'_j . On a d'autre part,

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \frac{\lambda_{ji}}{\lambda_{ii}}$$
(5)

 ϕ_{ii} peut être directement déterminé à partir d'abaques publiés dans (1, p. 2-123).

Pour l'estimation de λ_{i} , on peut également considérer que la conductivité λ_{i} d'un gaz polyatomique i résulte de la somme de sa conductivité monoatomique λ_{i} et de sa conductivité interne λ_{i} . Si λ_{i} est déterminé expérimentalement et λ_{i} déduit des abaques, il vient alors λ_{i} .

Exemple 2 : Estimation de la conductivité interne du mélange ternaire précédent.

D'après l'exemple l et le tableau I on a :

 $\lambda''_{1} = \lambda_{1} - \lambda'_{1} = (12,80 - 1,82).10^{-5} = 10,95.10^{-5} \text{ cal./cm.s.}^{\text{K}}$ $\lambda''_{2} = \lambda_{2} - \lambda'_{2} = (10,85 - 8,2).10^{-5} = 2,65.10^{-5} \text{ cal./cm.s.}^{\text{K}}$ et $\lambda''_{3} = \lambda_{3} - \lambda''_{3} = 0$ (gaz monoatomique).

L'équation (4) donne :

$$\lambda''_{me1.} = \frac{\lambda''_1}{1 + \phi_{12} + 3\phi_{13}} + \frac{\lambda''_2}{1 + \phi_{21} + 3\phi_{23}}$$

D'après les abaques de (1, p. 2-123), on trouve que :

$$\phi_{12} = 0,49$$
 et $\phi_{13} = 0,16$
 $\phi_{21} = 2,20$ $\phi_{23} = 0,31$

d'où il vient $\lambda''_{mel.} = 6,19.10^{-5} \text{ cal./cm.s.}^{K}$

et
$$\lambda_{\text{mélange}} = \lambda'_{\text{mel.}} + \lambda''_{\text{mel.}} = 19,63.10^{-5} \text{ cal./cm.s.}^{\circ} \text{K}$$

<u>N.B.</u> Les différentes valeurs de conductivité thermique reportées dans le tableau III (p. 68) pour les mélanges ternaires $iC_4H_{10} - O_2$ - Inerte ne sont valables qu'à l'instant initial, c'est-à-dire en absence de toute réaction chimique. L'intervention d'une réaction modifie la conductivité du milieu réactionnel. On doit alors tenir compte d'une nouvelle contribution fonction de la composition du milieu, des coefficients de diffusion et de la conductivité des composés mis en jeu (7).

2.2 Capacité calorifique d'un mélange.

La capacité calorifique molaire d'un mélange ternaire est égale à :

$$C_{V} = \sum_{i=1}^{3} x_{i} C_{V_{i}}$$
(6)

Sachant qu'une mole de mélange pèse en moyenne :

$$M = \sum_{i=1}^{3} x_i M_i$$
(7)

la capacité calorique spécifique d'un mélange ternaire à une température donnée est égale à :

$$C_{V} (melange) = \frac{\sum_{i=1}^{\Sigma} x_{i} C_{V,i}}{\sum_{i=1}^{\Sigma} x_{i} M_{i}}$$
(8)

2.3 Masse volumique d'un mélange.

soient n_i : nombre de mole du composé i P_i : sa pression partielle V : volume du réacteur

En admettant la loi des gaz parfaits pour les différents constituants du mélange, la masse volumique d'un mélange ternaire s'écrit :

$$p = \sum_{i=1}^{3} \frac{n_{i} M_{i}}{V} = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^{3} P_{i} M_{i}$$
(9)

2.4 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion entre deux espèces i et j peut être estimé à partir de la formule proposée par HIRSCHFELDER et coll. (2) :

$$D_{ij} = 0,02628 \qquad \frac{\sqrt{T^{3}(M_{i}+M_{j})/2M_{i}M_{j}}}{P \sigma_{ij}^{2} \Omega_{ij}^{(1,1)}}$$
(10)

où ${\binom{(1,1)}{*}}$, intégrale de collision réduite, est une fonction de la température réduite $k_{\rm B}T/\varepsilon_{\rm o,ij}$, $k_{\rm B}$ représentant la constante de Boltzman,T la température absolue et $\varepsilon_{\rm o,ij}$, l'énergie maximale d'attraction entre les composés i et j. On a d'autre part : M_i et M_j : poids moléculaires de i et j
σ_{ij} : diamètre de collision entre i et j en Å
P : pression du mélange en atm.

 $\varepsilon_{o,ij}/k_B$ et σ_{ij} peuvent être déterminés de façon approchée en faisant respectivement la moyenne géométrique et la moyenne arithmétique :

$$\frac{\varepsilon_{0,ij}}{k_{B}} = \left(\frac{\varepsilon_{0,i}}{k_{B}} \cdot \frac{\varepsilon_{0,j}}{k_{B}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(11)

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{i} + \sigma_{j}}{2}$$
(12)

De même, l'inverse du poids moléculaire moyen peut être défini par :

$$\frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)$$
(13)

Les différentes valeurs de ε_0 , σ et M étant relevées dans les tables, on peut estimer à partir de (1, p. 2-117) les valeurs du coefficient "binaire" de diffusion D_i à 300°C.

On désigne par l'indice j les centres actifs du type $C_4H_9O_2$, $C_4H_9O_2H$ et $C_4H_8O_2H$ et par l'indice i le mélange initial d'isobutane, d'oxygène et de l'inerte en absence de toute réaction. On pose :

Composé j centres actifs du type C₄H₀O₂, C₄H₈O₂H, C₄H₀O₂H

$${}^{M_{j} \# 90 g} \qquad {}^{\sigma_{j} \# \sigma_{0}}_{2} + {}^{\sigma}_{iC_{4}H_{10}} = 8,84 \text{ Å}$$

$${}^{\varepsilon_{j}/k_{B} \# (\frac{\varepsilon_{02}}{k_{B}} \cdot \frac{\varepsilon_{iC_{4}H_{10}}}{k_{B}})^{\frac{1}{2}} = 176,9^{\circ}K$$

Composé i

On suppose que le composé i représente un gaz inerte hypothétique dont les propriétés sont les propriétés moyennes du mélange initial $iC_4H_{10} - O_2 - I$. Il nous paraît raisonnable de considérer que :

et

$$\sigma_{i} = x_{1}\sigma_{1} + x_{2}\sigma_{2} + x_{3}\sigma_{3} , M_{i} = x_{1}M_{1} + x_{2}M_{2} + x_{3}M_{3}$$

et $\frac{\varepsilon_{0,i}}{k_{B}} = \frac{x_{1}\varepsilon_{0,1} + x_{2}\varepsilon_{0,2} + x_{3}\varepsilon_{0,3}}{k_{B}}$

2.5 Viscosité d'un mélange.

La viscosité d'un mélange de gaz peut être calculée par l'équation approchée proposée par WILKE (12) :

$$\mu_{me1.} = \sum_{\substack{i=1\\i=1}}^{n} \frac{\mu_i}{1 + \sum_{\substack{i=1\\j\neq 1}}^{n} \frac{x_j}{x_i} \cdot \phi_{ij}}$$
(14)

où μ_i représente la viscosité du gaz pur i, ϕ_{ij} une fonction complexe reliant les viscosités μ_i et μ_j aux masses moléculaires M_i et M_j des gaz i et j. On a d'autre part :

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right) \left(\frac{M_i}{M_j}\right)$$
(15)

 ϕ_{ii} est déterminé à partir de nomogrammes (1, p. 2-119).

Exemple 3 : Estimation de la viscosité d'un mélange équimolaire $iC_4H_{10}-O_2$ à 300°C.

D'après l'équation (14), on a :

$$\mu_{me1.} = \frac{\mu_1}{1 + \phi_{12} \cdot \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\mu_2}{1 + \phi_{21} \cdot \frac{x_1}{x_2}}$$

Comme $x_1 = x_2 = 0,5$ et sachant que : $\mu_1 = 140.10^{-6}$ g/cm.s , $\mu_2 = 330.10^{-6}$ g/cm.s (tableau IX) $\phi_{12} = 0,51$ et $\phi_{21} = 2,175$, il vient en définitive :

 $\mu_{mel.} = 196, 6.10^{-6} \text{ g/cm.s}$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 "Handbook of heat transfer". Ed. W.M. ROHSENOW et J.M. HARTNETT 2-109 à 2-127, 1973
- 2 J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS and R.B. BIRD "Molecular Theory of gases and liquids". John Wiley & Sons. Inc, 1954
- 3 R.C. REID and T.K. SHERWOOD
 "The Porperties of Gases and Liquids : Their Estimation and Correlation". Mc Graw-Hill Book Company. Inc. 1958
- 4 R.W. GALLANT.
 "Physical properties of hydrocarbons". vol. 1 Gulf Publishing Company, p. 6, 1968
- 5 K. RAZNJEVIC "Tables et diagrammes thermodynamiques". Ed. Eyrolles p. 262, 1970
- 6 "Landolt-Börnstein". 4. Teil. Kalorische Zustandgrossen. Springer/Verleg -Berlin, Göttinger, Heidelberg 1961
- 7 M. TRAVTZ and R. ZINK Ann. Physik 425, 7, 1930
- 8 R.A. SVEHLA NASA Techn. Rept. R-132, 1962
- 9 C.F. BONILLA, S.J. WANG and H. WEINER. "The Viscosity of Steam. Heavy water vapor, and Argon at atm. pressure up to high temperatures". AS ME 52-A-6
- 10 R.S. BROKAW J. Chem. Phys. 391, 29, 1958
- 11 R.S. BROKAW Air Force Office Sci. Res. General. Electric Co. Conf. Phys. Chem. in Aerody namics and Space Flight. Sept. 1959

 12 - J.W. BUDDENBERG and C.R. WILKE Ind. Eng. Chem. 1345, 41, 1949
 C.R. WILKE J. Chem. Phys. 517, 18, 1950
 L.A. BROMLEY and C.R. WILKE Ind. Eng. Chem. 1641, 43, 1951

ANNEXE 2

ESTIMATION DU NOMBRE DE GRASHOF

Le nombre de Grashof s'écrit :

$$Gr = \frac{g \cdot d^{3}\beta \, \Delta T}{v^{2}}$$

avec

g : accélération de la pesanteur (g = 980,6 cm/s^2)

d : diamètre du réacteur (d = 6 cm)

- β : coefficient de dilatation cubique des gaz ($\beta = 1/273 \text{ deg.}^{-1}$)
- v: viscosité cinématique des gaz, égale à μ/ρ (en cm²/s)
- AT : écart de température relevé entre la paroi et la courbe du réacteur.

La composition exacte du milieu réactionnel n'étant pas connue, les propriétés physiques du milieu sont assimilées à celles du mélange initial pour les trois pressions envisagées (160, 210 et 335 torr). On néglige d'autre part les variations de la viscosité μ dues aux changements de pression et de température. On prend comme valeur de la viscosité du mélange initial celle déterminée dans l'exemple 3 de l'annexe 1. A 314°C, pour le mélange équimolaire iC₄H₁₀-O₂, le nombre de Grashof aurait donc les valeurs consignées dans le tableau suivant :

P torr	ρ.10 ⁴ g/cm ³	cm^2/s	ΔT deg.	Gr.10 ⁴
160	1,96	1	5,4	0,41
210	2,56	0,76	15	2,0
335	4,12	0,47	39	13,7