

20  
3.5  
UL  
1969  
M602

FACULTE DES SCIENCES

THESE  
PRESENTEE  
A L'ECOLE DES GRADUES  
DE L'UNIVERSITE LAVAL  
POUR OBTENIR  
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

PIERRE MICHAUD

Licencié es sciences de l'Université de Nancy  
Ingénieur diplômé de l'Ecole Nationale Supérieure  
des Industries Chimiques de Nancy

OXYDATION DU CETENE EN PHASE GAZEUSE

décembre 1969

-|-



REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur Cyrias Ouellet pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée pendant l'élaboration de ce travail. Ses judicieux conseils, ses nombreuses critiques et suggestions, nés d'un dialogue toujours vivant ont permis la rédaction de cette thèse. Ses encouragements répétés, son assistance humaine et l'exemple de son activité incessante ont contribué à créer un climat propice à la recherche.

Je tiens aussi à remercier le gouvernement canadien pour l'octroi d'une bourse pendant les années 1965-1966 et 1966-1967, et le Conseil National de Recherches du Canada pour l'attribution de subventions qui ont rendu possible l'accomplissement de ce travail.

Je suis reconnaissant à mon collègue de laboratoire J. Lebel et aux camarades des autres laboratoires de chimie-physique, du climat agréable qu'ils ont entretenu pendant mes années de recherches.

Je veux également remercier Messieurs Bouchard, Favennec, Crépault et Marier pour leur assistance technique très utile, ainsi que Madame M. Veilleux pour la dactylographie de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
REMERCIEMENTS . . . . .	ii
TABLE DES MATIERES . . . . .	iii
RESUME . . . . .	viii
<u>Chapitre 1</u> : INTRODUCTION . . . . .	1
1.A Historique . . . . .	1
1.B Propriétés physiques et thermodynamiques du cétène	2
1.C Nomenclature des travaux effectués sur le cétène .	2
1.D But de ce travail . . . . .	4
<u>Chapitre 2</u> : METHODE EXPERIMENTALE . . . . .	5
2.A <u>Montage expérimental</u> : . . . . .	5
2.A.1 Le système à vide . . . . .	5
2.A.2 Le four . . . . .	7
2.A.3 Les réacteurs . . . . .	7
2.A.4 Le manomètre enregistreur . . . . .	10
2.B <u>Produits de départ</u> : . . . . .	11
2.B.1 Préparation du cétène . . . . .	11
2.B.2 Oxygène . . . . .	17
2.B.3 Autres gaz employés . . . . .	17
2.B.4 Préparation des mélanges cétène-oxygène. . . . .	17
2.B.5 Prise d'échantillon pour l'analyse . . . . .	18
2.C <u>Analyse</u> : . . . . .	19
2.C.1 Dosage magnétique de l'oxygène. . . . .	19
2.C.2 Analyse par spectrométrie infrarouge. . . . .	19
2.C.3 Chromatographie en phase gazeuse . . . . .	20

	<u>Page</u>
2.C.4 Dosages chimiques . . . . .	27
CONCLUSION . . . . .	32
<u>Chapitre 3</u> : RESULTATS . . . . .	33
3.A <u>Limite d'explosion, limites de flammes froides et</u> <u>limite de combustion lente pour des mélanges stoe-</u> <u>chiométriques cétène-oxygène dans le réacteur</u>	
<u>Vycor R. V. 1:</u> . . . . .	33
3.A.1 Détermination des limites . . . . .	33
3.A.2 Figures et commentaires . . . . .	34
3.A.3 Examen de la région des flammes froides . . . . .	38
3.A.4 Effet de surface . . . . .	41
3.A.5 Etude de la limite d'explosion . . . . .	42
3.B <u>Caractères cinétiques de la réaction de combustion</u> <u>lente:</u> . . . . .	45
3.B.1 Analyse de l'augmentation de pression en fonction du temps pour une combustion lente . . . . .	45
3.B.2 Variations de $\Delta P_{\infty}$ , de la vitesse maximum $(dP/dt)_{\max}$ , de $t_{\max}$ et de la constante d'accélération $\phi$ en fonc- tion de la pression totale, des pressions partielles de cétène et d'oxygène et de la température. . . . .	53
a) influence de la pression totale. . . . .	53
b) influence des pressions partielles de cétène et d'oxygène . . . . .	66
- influence de la pression partielle de cétène. . . . .	66
- influence de la pression partielle d'oxygène. . . . .	72
c) influence de la température: énergies globales d'activation . . . . .	80
CONCLUSION . . . . .	89

	<u>Page</u>
3.C <u>Résultats analytiques:</u> . . . . .	89
3.C.1 Analyse des produits de combustion lente à 420°C	89
a) produits de combustion lente d'un mélange stoechiométrique cétène-oxygène de pression initiale 59.0 mm Hg. . . . .	90
b) influence des pressions partielles de cétène et d'oxygène . . . . .	97
c) influence de la pression totale $P_o$ . . . . .	99
d) influence de gaz inerte . . . . .	99
e) rôle du formaldéhyde à 420°C et dans le domaine des hautes températures . . . . .	101
f) CONCLUSION. . . . .	110
3.C.2 Analyse des produits de combustion lente à 330°C	110
a) produits de la combustion lente d'un mélange stoechiométrique, de pression initiale $P_o = 59.0$ mm Hg . . . . .	110
b) influence des pressions partielles de cétène et d'oxygène . . . . .	118
3.C.3 Remarque sur les combustions de mélanges stoechio- métriques . . . . .	118
3.C.4 Energies d'activation . . . . .	118
a) analyse de la consommation du cétène dans les combustions de mélanges stoechiométriques de pression totale $P_o = 59.0$ mm Hg à différen- tes températures . . . . .	118
b) énergies d'activation déduites des résultats analytiques . . . . .	122
3.C.5 CONCLUSION . . . . .	123

	<u>Page</u>
3.D <u>Effets de surface:</u> . . . . .	124
3.D.1 Vieillissement du réacteur . . . . .	124
3.D.2 Addition de gaz inerte. . . . .	124
3.D.3 Influence du rapport surface:volume (S/V) . . . . .	127
3.D.4 Influence du revêtement de la paroi . . . . .	127
a) influence du chlorure de potassium . . . . .	130
b) influence de l'oxyde de plomb . . . . .	130
3.D.5 CONCLUSION . . . . .	134
3.E <u>Effet de l'oxyde nitrique NO:</u>	134
3.F <u>Essais divers.</u> . . . . .	139
3.F.1 Réaction du cétène avec l'eau en phase gazeuse à 360°C. . . . .	139
3.F.2 Pyrolyse induite du cétène . . . . .	141
3.G <u>CONCLUSION ET RAPPELS DES PRINCIPAUX RESULTATS.</u>	141
<u>Chapitre 4 :</u> DISCUSSION . . . . .	144
4.A <u>Limite d'explosion, limites de flammes froides et limite de combustion lente pour des mélanges stoechiométriques cétène-oxygène</u> . . . . .	144
4.A.1 Discussion du diagramme . . . . .	144
4.A.2 Limite d'explosion: modèles d'explosion thermique et en chaînes. . . . .	149
4.A.3 CONCLUSION. . . . .	151
4.B <u>Recherche d'un mécanisme</u> . . . . .	152
4.B.1 Energies des différentes liaisons du cétène. . . . .	152
4.B.2 Mécanisme de combustion du cétène . . . . .	155
a) initiation . . . . .	155
b) propagation des chaînes . . . . .	158
c) réactions de ramification . . . . .	165

	<u>Page</u>
d) terminaison des chaînes . . . . .	166
4.B.3 Mécanisme de réaction à "haute température (420°C)	167
a) première étape de la combustion: période d'induction . . . . .	169
b) seconde étape de la combustion. . . . .	178
4.B.4 Mécanisme de réaction à "basse température" (330°C)	186
4.B.5 Effet de l'oxyde nitrique. . . . .	191
4.B.6 CONCLUSION. . . . .	192
<u>Annexe no 1</u> : Spectre infrarouge du cétène: comparaison de notre spectre avec celui de DRAYTON et THOMPSON (37). . . . .	193
<u>Annexe no 2</u> : Dosage spectrophotométrique du formaldéhyde (41) . . . . .	195
<u>Annexe no 3</u> : Dosage des peroxydes (42). . . . .	196
<u>Annexe no 4</u> : Traitement mathématique des réactions en chaînes rami- fiées (45). . . . .	197
<u>Annexe no 5*</u> : Traitement mathématique des réactions en chaînes rami- fiées (52). . . . .	198
Annexe no 6 : Enthalpies standard de formation de quelques molé- cules et radicaux, et des enthalpies standard des réac- tions du chapitre IV . . . . .	200
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	204

RESUME

Nous avons entrepris l'étude de l'oxydation du cétène  $\text{CH}_2 = \text{CO}$  en phase gazeuse, car cette molécule intervient comme produit intermédiaire dans de nombreuses oxydations de dérivés oxygénés d'hydrocarbures. Le seul travail à ce sujet est celui de BARNARD et KIRSCHNER (34) publié au cours de nos recherches, ces auteurs ayant surtout étudié la combustion à haute température ( $475^\circ\text{C}$ ).

Nous avons étudié la combustion du cétène dans un réacteur de verre VYCOR (longueur 30 cm, diamètre 4 cm, volume  $370 \text{ cm}^3$ ), entre  $280^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , pour différents mélanges cétène-oxygène, les pressions totales variant de 20 à 200 mm Hg.

Les mélanges stoechiométriques cétène-oxygène ( $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ) présentent une limite d'explosion, des limites de flammes froides uniques et multiples, et une limite inférieure de combustion lente.

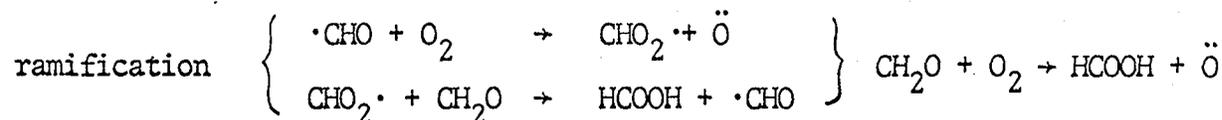
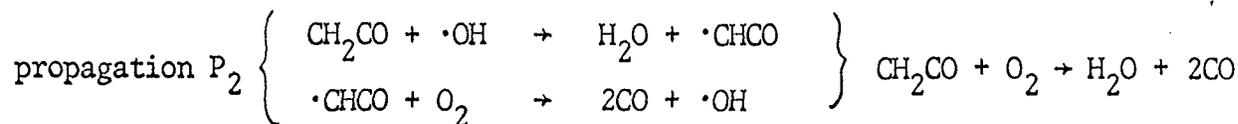
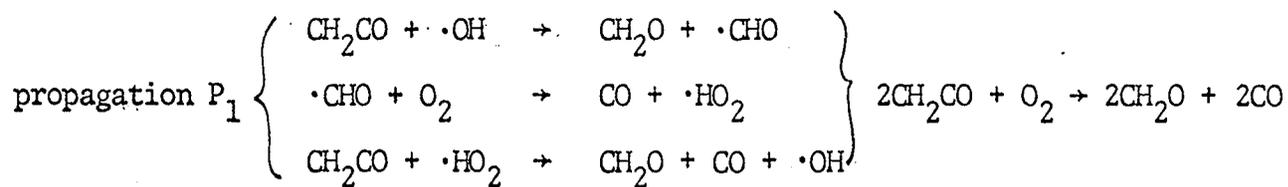
La combustion lente a une nature autocatalytique: la période d'induction plus ou moins longue est suivie par une augmentation en "S" rapide de la pression. Nous avons étudié les variations des paramètres cinétiques  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$  (vitesse maximum de la combustion),  $t_{\text{max}}$  (temps qui correspond à la vitesse maximum) et  $\phi$  (constante d'accélération qui caractérise l'augmentation exponentielle de la pression jusqu'au temps  $t_{\text{max}}$ ), en fonction de la pression totale, des pressions partielles de cétène et d'oxygène, et de la température.

Nous avons mis ainsi en évidence deux domaines de combustion lente: le premier domaine de "hautes températures" ( $370^\circ\text{C} < \theta < 500^\circ\text{C}$ ) est affecté d'une faible énergie globale d'activation comprise entre 4.3 et 16.0 kcal/mole

suivant le paramètre cinétique étudié. Les produits principaux de la combustion incomplète sont le formaldéhyde, le monoxyde de carbone, l'eau et l'anhydride carbonique, accompagnés de traces de méthane, de méthanol, d'hydrogène, d'acide acétique, d'acétaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène. Le formaldéhyde joue un rôle catalytique très marqué:

- sa concentration passe par un maximum au moment où la vitesse de consommation du cétène est elle-même maximum.
- l'addition à l'instant initial d'une quantité de formaldéhyde égale à la concentration maximum supprime totalement la période d'induction.
- la pression maximum de formaldéhyde varie linéairement avec la pression initiale de cétène, et sa variation en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius, le facteur de température étant de  $4.6 \pm 0.3$  kcal/mole.

Nous proposons un schéma cinétique de réactions en chaînes, faisant intervenir les réactions du cétène avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{HO}_2$ , la ramification étant due à l'oxydation du formaldéhyde.



Le second domaine, de "basses températures" ( $280^{\circ}\text{C} < \theta < 350^{\circ}\text{C}$ ) est affecté d'une énergie globale d'activation de 42 kcal/mole. Les principaux produits de combustion sont les mêmes qu'à  $420^{\circ}\text{C}$ , la différence fondamentale étant la présence de peroxydes (surtout des hydroperoxydes), l'absence de méthane et la formation de traces d'acétone. Dans ce domaine, les peroxydes sont les intermédiaires actifs: la vitesse de la réaction et la concentration des peroxydes varient parallèlement en fonction du temps, le formaldéhyde introduit à l'instant initial n'affecte ni la période d'induction, ni la vitesse maximum de la réaction. Nous proposons un schéma réactionnel dans lequel l'hydroperoxyde de méthyle est responsable de la ramification:



Dans ces deux domaines l'éthylène est absent, même à l'état de traces, ce qui nous a permis de choisir une initiation par addition de l'oxygène sur la double liaison C = C du cétène, plutôt que par la rupture de cette double liaison conduisant aux radicaux  $\cdot\text{CH}_2$ .

La vitesse de la combustion lente du cétène est peu affectée par la présence de gaz inerte, diminue lorsque le rapport surface/volume du réacteur augmente, et elle est inhibée par des revêtements de chlorure de potassium et surtout d'oxyde de plomb sur la paroi, ce qui indique que la combustion n'est pas essentiellement homogène. Les mélanges oxyde nitrique-dioxyde d'azote jouent un rôle complexe en accélérant l'étape initiale de la combustion et en inhibant son déroulement ultérieur.

## CHAPITRE 1

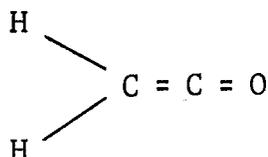
### INTRODUCTION

#### 1.A HISTORIQUE

La première synthèse de composés de formule générale  $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix} = C = O$  fut tentée sans succès par WEDEKIND (1) en 1902. Entre 1905 et 1912, H. STAUDINGER (2, 3, 4, 5, 6, 7) découvrit les principaux représentants de la famille des cétènes. Les composés préparés par STAUDINGER avaient à la température ambiante une forte tendance à la polymérisation, s'oxydaient très rapidement à l'air en donnant des produits instables et explosifs, comportement qui suggérait la présence de superoxydes. En 1907, WILSMORE (8, 9) prépara pour la première fois le cétène  $CH_2 = C = O$  par pyrolyse de l'anhydride acétique sur un filament de platine chauffé au rouge. Il recueillait un gaz condensable à  $-80^\circ C$ , très toxique, possédant une odeur piquante caractéristique, dont la formule élémentaire  $C_2H_2O$  fut déterminée en faisant exploser un volume de ce gaz avec un excès d'oxygène. Le cétène ne paraissait pas réagir avec l'oxygène sec à la température ordinaire, se polymérisait lentement à l'état gazeux sous pression réduite, alors que la polymérisation à l'état liquide était rapide, conduisant à des produits bruns.

## 1.B PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DU CETENE

Le cétène est un gaz incolore, possédant une odeur piquante caractéristique, dont la toxicité est équivalente à celle du phosgène. Ses températures d'ébullition et de solidification sont respectivement  $-41^{\circ}\text{C}$  et  $-156^{\circ}\text{C}$  (10), le liquide étant incolore et le solide blanc. Sa tension de vapeur à  $-80^{\circ}\text{C}$  est de 100 mm Hg (10). La structure de la molécule de cétène a été étudiée par JOHNSON et STRANDBERG (11) qui ont mesuré les différentes longueurs de liaison:



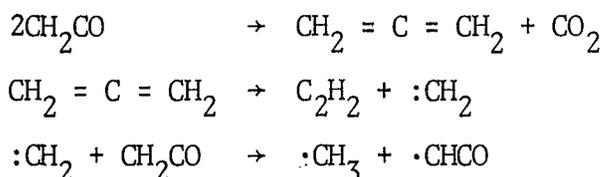
liaison	C - H	C = C	C = O
longueur de liaison (Å)	1.07	1.31	1.16

L'enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^{\circ}$  et l'entropie standard  $S^{\circ}$  sont respectivement  $-14.6$  kcal/mole et  $57.8$  u.e. (12). La chaleur standard de combustion  $\Delta H_c^{\circ}$ , conduisant à l'anhydride carbonique et l'eau à l'état gazeux, est de  $-231.3$  kcal/mole (13).

## 1.C NOMENCLATURE DES TRAVAUX EFFECTUES SUR LE CETENE

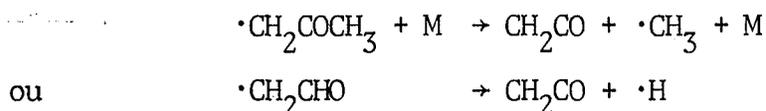
Depuis sa découverte, le cétène a fait l'objet de nombreux travaux. On compte beaucoup de revues sur l'importance du cétène en chimie organique (14, 15, 16). Quelques auteurs ont étudié la pyrolyse du cétène en phase gazeuse (17, 18, 19, 20), surtout R. J. YOUNG (21). Les principaux produits

de la décomposition thermique du cétène à 500°C sont le monoxyde de carbone, l'anhydride carbonique, le méthane et l'éthylène; l'analyse des courbes de formation des produits et en particulier du rapport  $\text{CO}_2:\text{CO}$  suggère que les réactions



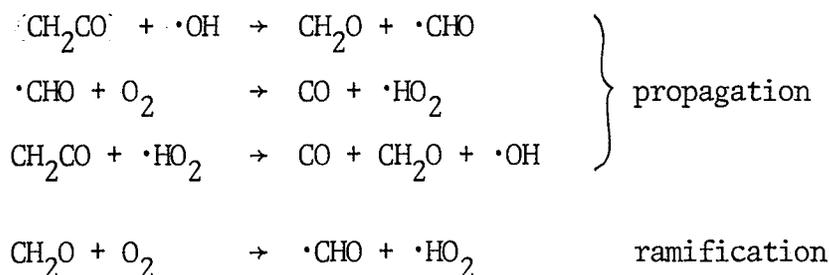
ont lieu dans les premières étapes de la réaction, suivies de l'attaque du cétène par les radicaux  $\cdot\text{CH}_3$  et  $\text{:CH}$ . La plupart des travaux portent cependant sur la photolyse du cétène: cette importance vient du fait que le cétène est une source de radicaux méthylènes  $\text{:CH}_2$ , produits suivant les conditions expérimentales à l'état triplet ou singulet, et que les photochimistes se sont vivement intéressés aux réactions de ce diradical avec l'oxygène, les hydrocarbures et leurs dérivés. (22, 23, 24, 25).

De plus, comme le souligne SALOOJA (26), le cétène intervient comme composé intermédiaire dans la pyrolyse et l'oxydation de nombreux dérivés oxygénés d'hydrocarbures (27, 28, 29, 30) par les réactions de décompositions radicalaires suivantes:



Bien que les auteurs fassent intervenir le cétène dans un mécanisme de pyrolyse ou de combustion, on ne connaissait que très peu d'informations sur l'oxydation du cétène, à part les observations qualitatives de WILSMORE (7, 8), l'inhibition de la photolyse du cétène par des traces d'oxygène (31, 32, 33), jusqu'à la parution de l'article récent de BARNARD et

KIRSCHNER (34) en 1967 sur la combustion lente du cétène en phase gazeuse. Ces auteurs ont surtout étudié la réaction à haute température (475°C), dont les principaux produits de combustion sont le monoxyde de carbone, l'anhydride carbonique, l'eau et le formaldéhyde, accompagnés de traces de méthane, de méthanol, d'hydrogène et d'acide acétique; pour expliquer la nature autocatalytique de la combustion, les auteurs proposent un mécanisme de réactions en chaînes propagées par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{HO}_2$ , avec ramification dégénérée due à l'oxydation du formaldéhyde suivant le schéma cinétique suivant:



Récemment, BECKER et ses collaborateurs (35) ont observé l'émission du radical hydroxyle excité  $\cdot\text{OH}^*$  dans la réaction du cétène avec les atomes d'hydrogène et l'oxygène moléculaire ( $\text{CH}_2\text{CO} + \cdot\text{H} + \text{O}_2$ ) et attribuent la formation de  $\cdot\text{OH}^*$  à la réaction très exothermique  $:\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \cdot\text{OH}^*$ .

#### 1.D BUT DE CE TRAVAIL

Le peu de renseignements sur l'oxydation du cétène, ainsi que la remarque de SALOOJA (26) nous ont conduit à étudier la combustion du cétène en phase gazeuse, afin d'en déterminer les caractères cinétiques et analytiques, et ensuite de compléter les données insuffisantes de BARNARD et KIRSCHNER (34) publiées au cours de notre travail. A partir de nos résultats nous essaierons de dégager un mécanisme probable de combustion lente.

## CHAPITRE 2

### METHODE EXPERIMENTALE

#### 2.A MONTAGE EXPERIMENTAL

La réaction est étudiée dans un système statique en l'absence de graisse et de vapeur de mercure. Le réacteur est une cellule cylindrique montée horizontalement dans un four. La pression est suivie par un manomètre enregistreur. Nous prélevons des échantillons à différents temps de la combustion en vue de l'analyse.

##### 2.A.1 SYSTEME A VIDE

Il est représenté schématiquement à la figure no 1. Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes, le vide secondaire par une pompe à diffusion à huiles de silicones. Le vide est mesuré par une jauge de type MacLeod (VIRTIS), qui indique une pression inférieure ou égale à  $10^{-3}$  mm Hg. Nous opérons en l'absence de vapeur de mercure en mesurant les pressions par une jauge magnétique à membrane  $M_1$  (PACE ENGINEERING COMPANY) et en l'absence de graisse par l'emploi de robinets en téflon (DELMAR). Le pompage du réacteur se fait par le piège  $P_1$  refroidi à l'azote liquide, afin de réaliser un bon dégazage entre chaque expérience. Les mélanges

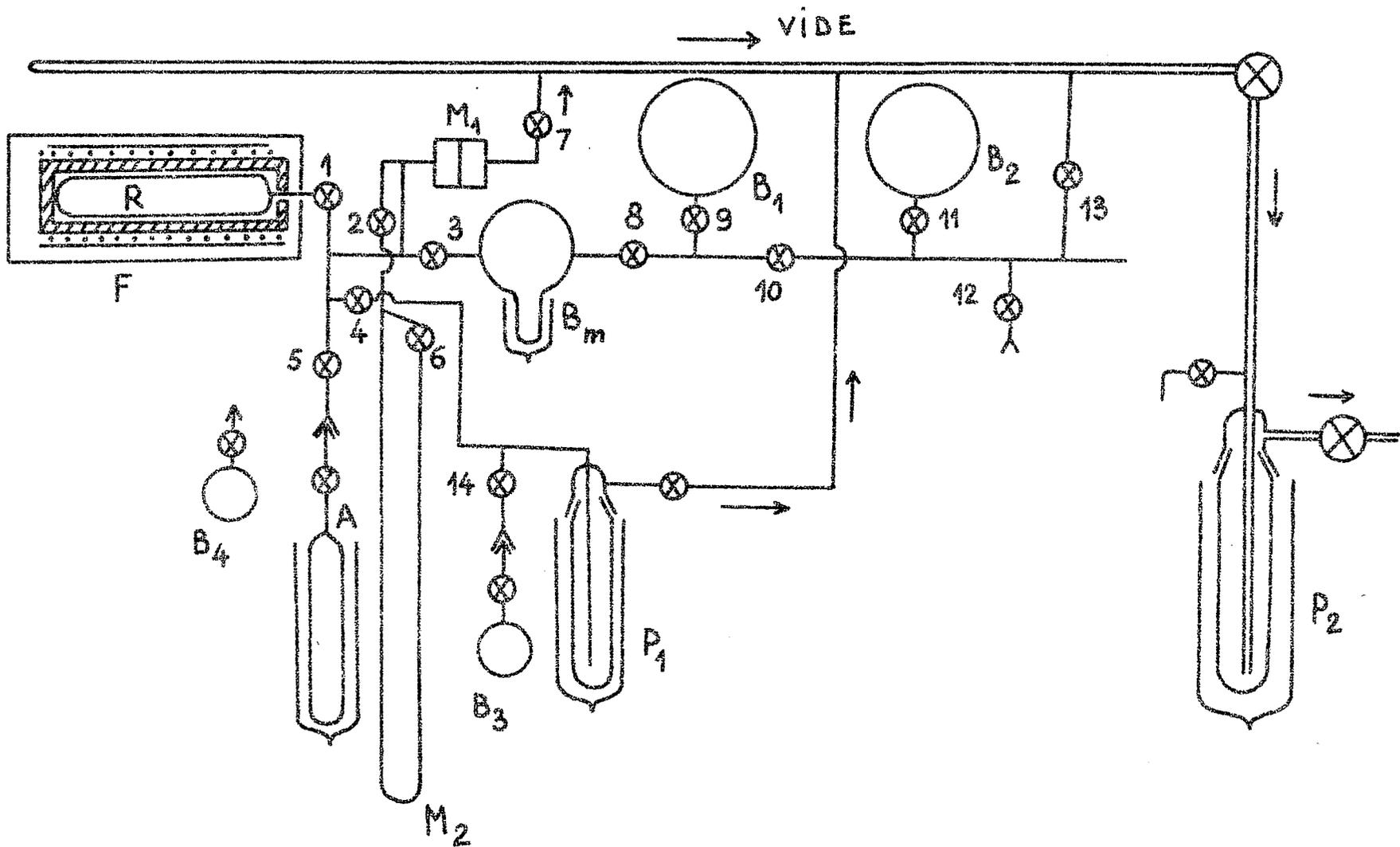


Fig. no 1 : schéma de l'appareil

cétène-oxygène sont faits dans le ballon de mélange  $B_m$  d'un volume de  $600 \text{ cm}^3$ . Les ballons  $B_1$  et  $B_2$  d'une capacité de  $2000 \text{ cm}^3$  contiennent la réserve d'oxygène. Les ballons  $B_3$  et  $B_4$  de  $250 \text{ cm}^3$  servent à l'introduction de gaz étrangers ou au prélèvement d'échantillons pour l'analyse. L'ampoule A plongée dans l'azote liquide contient la réserve de kétène. Tout le montage adjacent au réacteur, jusqu'à la jauge  $M_1$  et aux robinets 1, 2, 3, 4 et 5 est réalisé en capillaire de 2 mm, chauffé par une résistance à une température approximative de  $100^\circ\text{C}$ , afin d'éviter toute condensation ou polymérisation des produits de la combustion.

### 2.A.2 LE FOUR

Il est représenté schématiquement sur la figure no 2.

Il est formé d'un manchon d'aluminium chauffé par une résistance de chromel A de 40 ohms. Il est placé dans une enceinte parallélépipédique de plaques d'amiante. L'isolation thermique est assurée par de la laine minérale, l'isolation électrique par un manchon d'amiante. Pour éviter un gradient de température, l'enroulement de la résistance est plus dense aux extrémités qu'au centre du manchon d'aluminium. Les deux extrémités du manchon sont fermées par des pièces circulaires amovibles d'aluminium. Trois thermocouples  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  Chromel-Alumel viennent en contact avec le centre et les extrémités du réacteur et indiquent que la température le long de celui-ci est uniforme à mieux que  $0.3^\circ\text{C}$  près. Le four est alimenté par une tension variable fournie par un transformateur de type VARIAC qui permet de maintenir une température constante à  $\pm 1^\circ\text{C}$  près au cours d'une série d'expériences.

### 2.A.3 LES REACTEURS

Nous avons d'abord utilisé un réacteur de verre VYCOR, qui permettrait d'atteindre éventuellement des températures élevées.

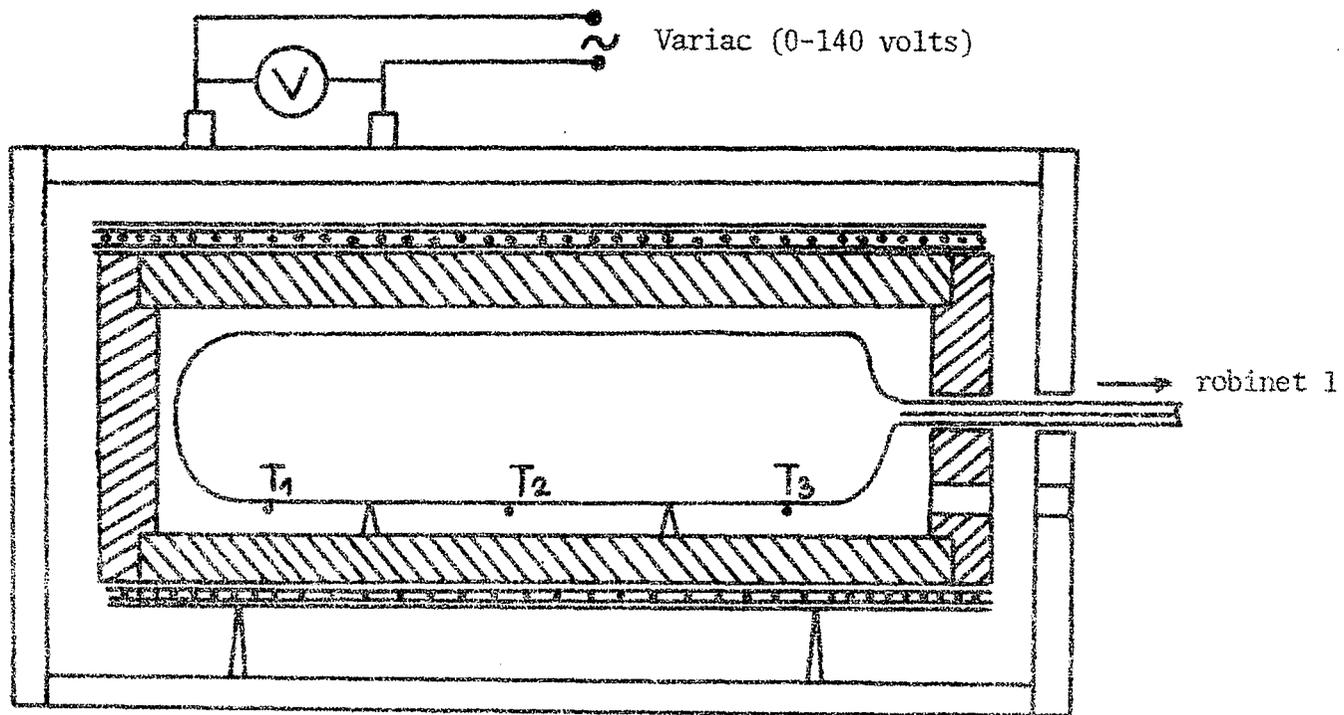
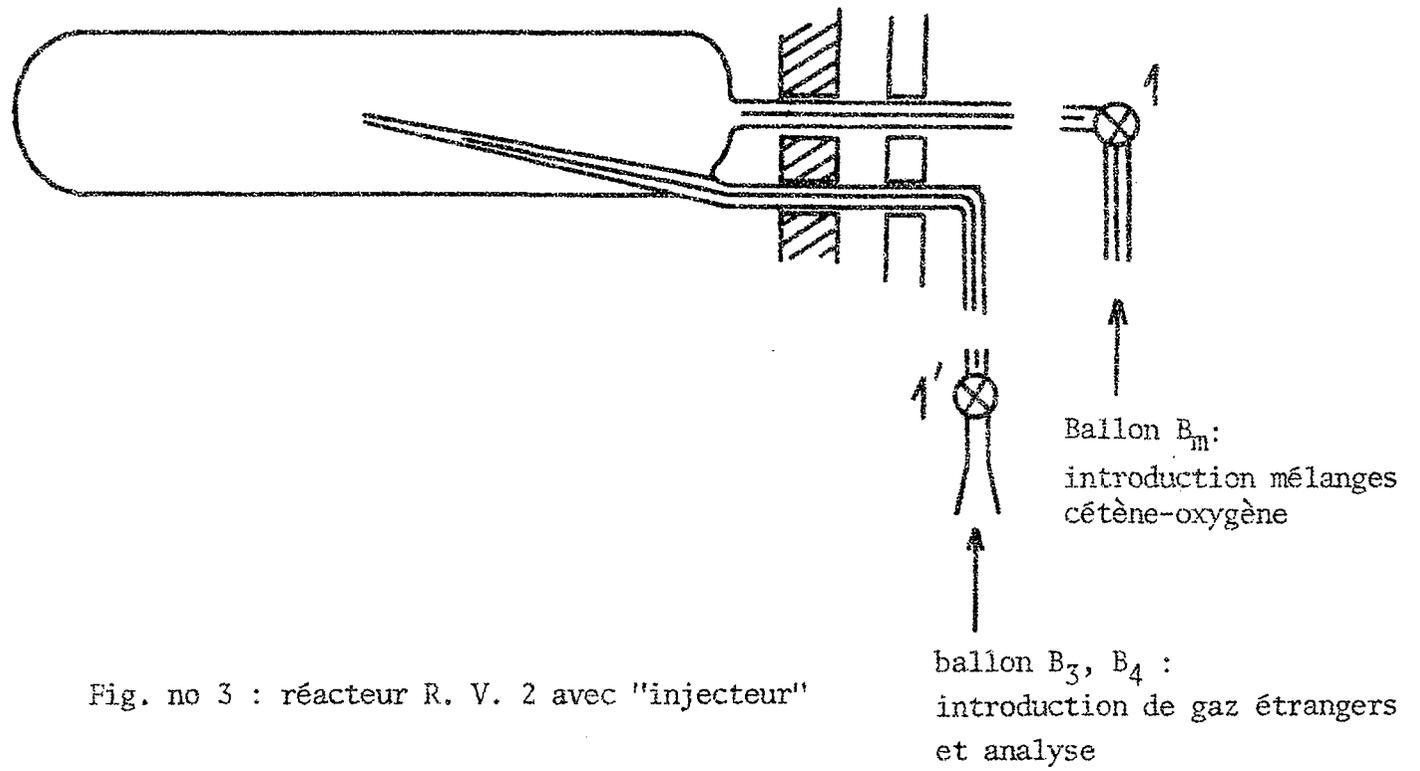


Fig. no 2 : four et réacteur Vycor R. V. 1



Le réacteur de Vycor no 1 que nous désignerons par R. V. 1 est une cellule cylindrique de longueur 30 cm et de diamètre extérieur 4 cm. Le volume jusqu'au capillaire de 2 mm qui la relie au système à vide est de  $370 \pm 1 \text{ cm}^3$ , le rapport surface: volume (S/V) est de  $1.1 \text{ cm}^{-1}$ . Le volume mort compris entre la jauge  $M_1$  et les robinets 1, 2, 3, 4 et 5 est évalué à  $3 \text{ cm}^3$ , ce qui est faible devant le volume du réacteur. Le seul traitement préalable du réacteur est un lavage à l'acide nitrique concentré, suivi d'un rinçage soigneux à l'eau bidistillée.

Un autre réacteur en Vycor R. V. 2 (fig. no 3), muni d'un "injecteur", permet d'apporter de faibles quantités de gaz étrangers tels que le formaldéhyde ou l'oxyde nitrique au centre du réacteur ou de prélever des échantillons en vue de l'analyse.

Nous avons employé des réacteurs en Pyrex ayant les mêmes caractéristiques géométriques que le réacteur de Vycor R. V. 1 (cellule R. P. 3), ou ayant des rapports surface: volume pouvant aller jusqu'à  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons utilisé aussi des réacteurs en Pyrex avec revêtement de chlorure de potassium (R. P. 4) ou oxyde de plomb (R. P. 5) ayant les mêmes dimensions que le réacteur Vycor R. V. 1. Nous réalisons un dépôt de chlorure de potassium en évaporant sous vide à  $100^\circ\text{C}$  une solution 20% en poids de chlorure de potassium dans l'eau distillée. Nous avons préparé le dépôt d'oxyde de plomb en évaporant sous vide à  $450^\circ\text{C}$  une solution 20% en poids de nitrate de plomb: celui-ci se décompose thermiquement en donnant l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$ , des oxydes d'azote et de l'oxygène. Pendant l'évaporation des solutions, les réacteurs étaient animés d'un mouvement de rotation, de telle façon que le dépôt soit le plus uniforme possible.

#### 2.A.4 MANOMETRE ENREGISTREUR: MESURE DES PRESSIONS

L'emploi de la jauge magnétique à membrane  $M_1$  nous permet de travail-

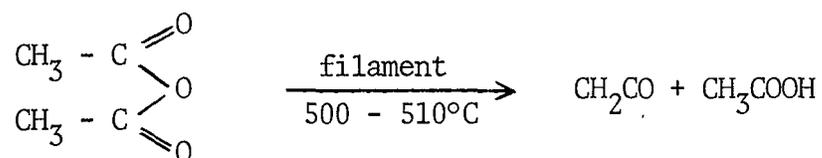
ler en l'absence de vapeur de mercure. Le signal donné par la jauge varie de 0 à 100 mV et peut être facilement enregistré sur un enregistreur HEATKIT à multiples vitesses. Nous disposons d'une série de membranes métalliques dont la meilleure sensibilité correspond à un certain domaine de pression: ainsi la membrane marquée 1 PSI sera employée pour des mesures de pression comprises entre 0 et 30 mm Hg. Ces membranes en acier inoxydable ne sont pas sensibles à la corrosion. La jauge  $M_1$  est calibrée à l'aide du manomètre à mercure  $M_2$ .

Son montage tel qu'indiqué sur la figure no 1 permet de mesurer les pressions dans le ballon de mélange  $B_m$ , et de suivre les variations de pression  $\Delta P$  en fonction du temps lors d'une réaction: la sensibilité pour les mesures de  $\Delta P$  est bonne puisque l'échelle 0-100 du papier enregistreur correspond à un intervalle de pression 0-25 mm Hg.

## 2.B PRODUITS DE DEPART

### 2.B.1 PREPARATION DU CETENE

Nous avons choisi la méthode mise au point par G. FISHER et ses collaborateurs (36) qui est la pyrolyse de l'anhydride acétique sur un filament chauffé à une température de 500 - 510°C



L'avantage de cette méthode est le rendement élevé et la rapidité dans la préparation d'un produit primaire déjà relativement pur. Le montage expérimental est représenté à la figure no 4. La particularité principale est l'appareil E représenté sur la figure no 5, où l'on réalise la pyrolyse cata-

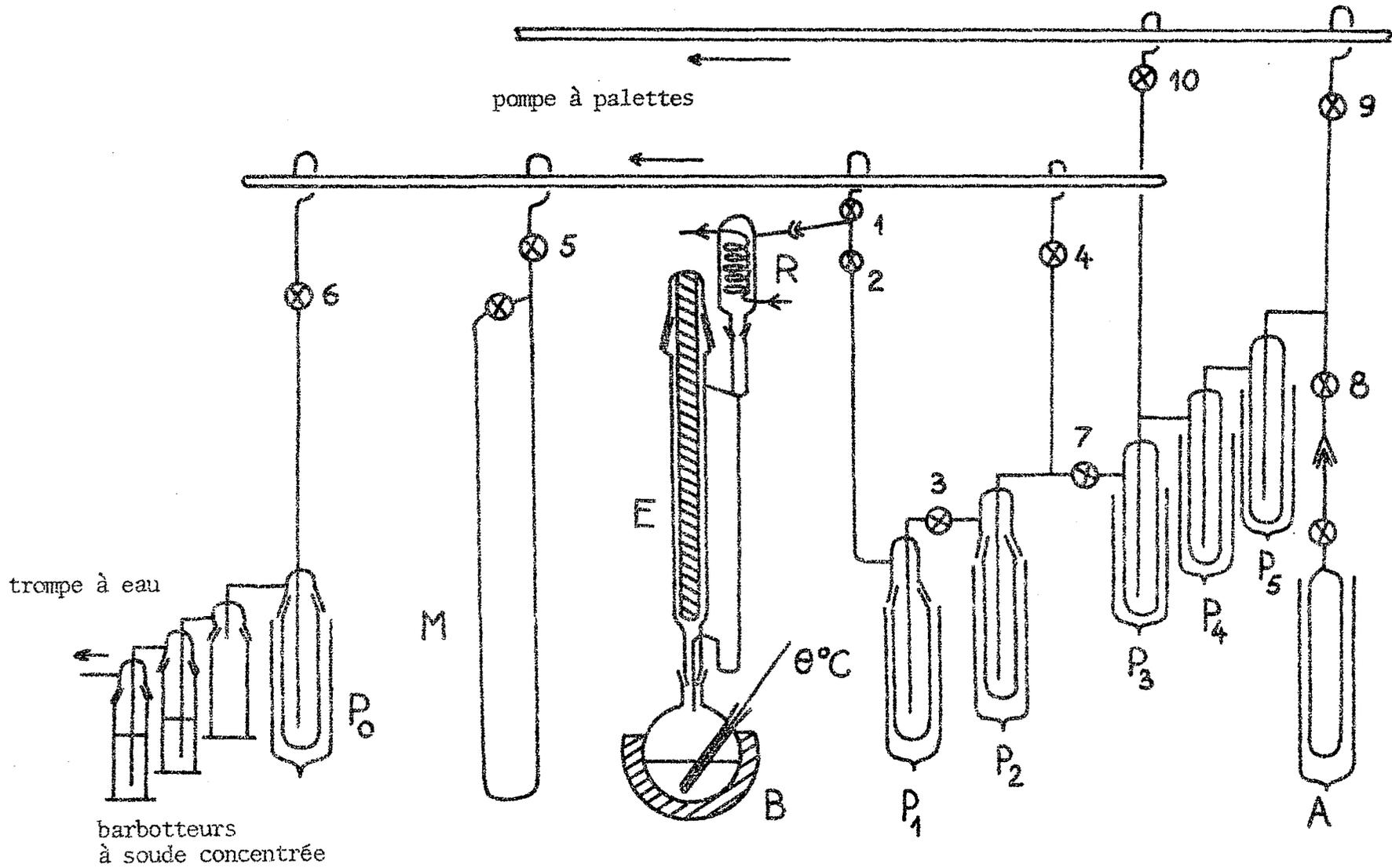


Fig. no 4 : montage expérimental pour la préparation et la distillation du cétène

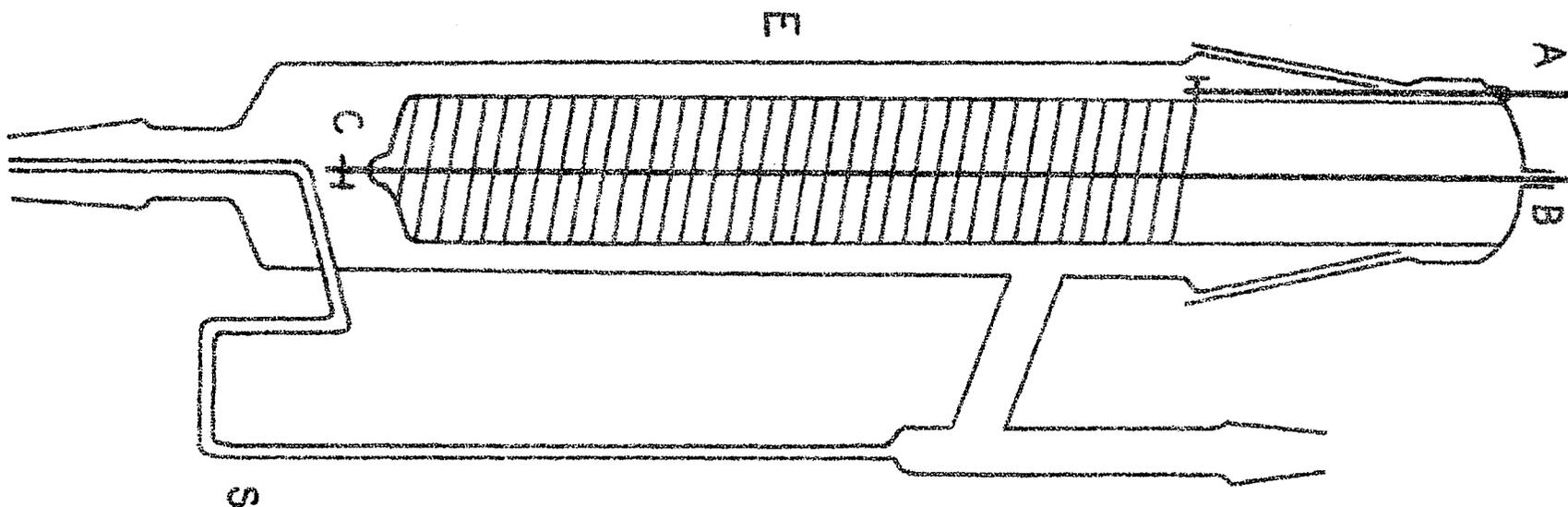


Fig. no 5 : préparation du cétène: appareil E pour la pyrolyse de l'anhydride acétique

lytique de l'anhydride acétique.

a) Description de la chambre de pyrolyse E:

Les entrées de courant se font par les tiges de tungstène soudées en A et C: l'extrémité B est libre pour permettre la dilatation de la tige BC lors du chauffage du filament. Toute la chambre est en Pyrex, sauf le tube central en Vycor sur lequel est enroulé directement le ruban de Chromel A porté à 500 - 510°C lors de la préparation. Les spires sont éloignées en moyenne de 2 à 3 mm. Le ruban est fixé aux tiges de tungstène par des pinces à vis, pour en permettre un remplacement rapide. Il est alimenté par une tension variable fournie par un Variac.

b) Description de la préparation:

Le ballon B est rempli de 100 ml d'anhydride acétique 99.5 +% (MATHESON, COLEMAN et BELL). Les robinets 2 et 7 étant fermés, les robinets 1, 3, 4, 5 et 6 ouverts, nous commençons par purger tout l'appareil de l'air en établissant une pression de l'ordre de 500 mm Hg, mesuré sur le manomètre M. par aspiration à la trompe à eau. Le piège  $P_0$  est plongé dans un bain acétone-glace sèche à -80°C. Les deux barboteurs à soude concentrée absorbent éventuellement les vapeurs d'anhydride acétique ou de cétène, et servent aussi de débitmètres à bulles pour régler le débit de la trompe à eau. Tout en maintenant la pression à une valeur de l'ordre de 500 mm Hg, nous chauffons lentement le ballon B jusqu'à ébullition de l'anhydride acétique. Lorsque celui-ci commence à refluer par le siphon S, nous plongeons les pièges  $P_1$  et  $P_2$  dans des bains à -80°C, nous ouvrons 2, fermons 1, et portons le filament à 500°C environ. Le cétène est rapidement séparé des vapeurs d'anhydride et d'acide acétique par le réfrigérant R, et se condense dans les pièges  $P_1$  et  $P_2$ . Pendant toute la synthèse, nous maintenons une

pression de 500 mm Hg en réglant le débit de la trompe à eau. Nous sommes obligés d'augmenter progressivement la tension sur le filament de pyrolyse, car celui-ci finit par se recouvrir de carbone et perdre son activité catalytique.

c) Distillation et purification du cétène:

Nous recueillons dans les pièges  $P_1$  et  $P_2$  le cétène liquide à  $-80^\circ\text{C}$ . Une première distillation a lieu sous pression réduite de 500 mm Hg du piège  $P_1$  que nous laissons se réchauffer jusqu'à une température de  $-20^\circ\text{C}$  au piège  $P_2$  à  $-80^\circ\text{C}$ . Dans le piège  $P_1$  nous retenons la quasi-totalité de l'anhydride acétique, de l'acide acétique, de l'eau et des produits de polymérisation. Le cétène dans le piège  $P_2$  est un liquide incolore. Une seconde distillation a lieu sous un vide de  $10^{-3}$  mm Hg. Les pièges  $P_3$ ,  $P_4$  et  $P_5$  étant plongés dans l'azote liquide, les robinets 3 et 4 étant fermés, nous ouvrons 7 sur le vide de la pompe à palettes. La majorité du cétène est retenue dans  $P_3$ ,  $P_2$  retenant les impuretés les moins volatiles telles que l'anhydride et l'acide acétiques. Une troisième distillation du piège  $P_3$  à  $-80^\circ\text{C}$  au piège  $P_4$  plongé dans l'azote liquide achève de purifier le cétène. Le cétène soigneusement dégazé est condensé à partir de  $P_4$  dans l'ampoule A refroidie à la température de l'azote liquide.

d) Contrôle de la pureté du cétène:

Le cétène peut contenir des traces d'anhydride et d'acide acétiques, d'eau, de polymères et éventuellement de gaz carbonique. Certains auteurs, pour contrôler la pureté du cétène, le font "absorber" par une solution standard de soude, et comparent la quantité initiale de gaz à celle qui a été "absorbée" pour en définir le pourcentage de pureté. Cette méthode paraît fallacieuse, puisque si le cétène contient des traces d'acide ou

d'anhydride acétiques, celles-ci seront elles aussi "absorbées" par la soude. Dans notre cas, la pureté a été contrôlée de trois façons:

- par spectrométrie infrarouge: nous comparons le spectre du cétène préparé avec le spectre publié par DRAYTON et THOMPSON (37) (annexe no 1). Nous disposons aussi comme références des spectres du di-cétène (38), de l'acide et de l'anhydride acétiques (catalogues American Petroleum Institute: Infrared Data). Nous ne remarquons pas d'absorption aux longueurs d'onde où les absorptions du dicétène, de l'anhydride et de l'acide acétiques sont maximum. Des étalonnages en présence d'addition de 0.5% d'acide ou d'anhydride acétique, indiquent que ces impuretés sont en concentrations inférieures ou égales à 0.1% dans le cétène.
- par chromatographie en phase gazeuse: la colonne employée est une colonne de dinonylphtalate 20% en poids sur support de célite, le détecteur est à ionisation de flamme (21). Nous ne trouvons pas de traces d'hydrocarbures.
- par spectrométrie de masse: les masses supérieures à 42, indiquant les pics parents de l'acide, de l'anhydride acétique et du dimère, indiquent que ces impuretés sont en concentration inférieures ou égales à 0.3%.

e) Conservation du cétène:

Il peut être conservé à température ambiante sous une pression réduite inférieure ou égale à 3 mm Hg selon une méthode mise au point par FREY (39). Nous avons préféré le conserver à l'abri de la lumière dans l'ampoule A refroidie à  $-196^{\circ}\text{C}$  pour éviter toute polymérisation. Le cétène ainsi conservé ne s'altère pas et peut être gardé indéfiniment.

### 2.B.2 OXYGENE

Nous employons de l'oxygène médical de la compagnie OHIO 99.6 +%, l'impureté principale étant l'azote. La pureté en a été contrôlée par chromatographie. En plus de l'azote en concentration de l'ordre de 0.3%, il contient des traces de gaz carbonique (0.1%). Etant donné sa grande pureté, il a été employé sans aucune purification.

### 2.B.3 AUTRES GAZ EMPLOYES

La plupart des autres gaz proviennent de la compagnie MATHESON en "lecture bottles", pureté "Research grade", comme le monoxyde de carbone, l'oxyde nitrique.

Le formaldéhyde a été préparé par dépolymérisation à 100°C du paraformaldéhyde.

### 2.B.4 PREPARATION DES MELANGES CETENE-OXYGENE

La jauge  $M_1$  permet de préparer les mélanges cétène-oxygène dans le ballon  $B_m$  en l'absence de vapeurs de mercure. Nous préparons un mélange à température ambiante avant de le détendre dans le réacteur préalablement évacué à une pression inférieure ou égale à  $10^{-3}$  mm Hg.

A partir de l'ampoule A contenant le cétène, les robinets 5 et 2 étant ouverts, 1, 4 et 3 étant fermés, nous laissons évaporer une certaine quantité de cétène que nous condensons dans le doigt du ballon  $B_m$  plongé dans l'azote liquide. Après réchauffement, à température ambiante, nous lisons la pression de cétène et nous ajustons cette pression à la valeur désirée en recondensant une plus ou moins grande partie du cétène dans l'ampoule A. En ouvrant légèrement les robinets 8 et 9, nous admettons lentement l'oxy-

gène dans le ballon  $B_m$ , jusqu'à la pression totale  $P_i$  désirée: il faut que la pression d'oxygène dans les ballons de réserve  $B_1$  et  $B_2$  soit toujours très supérieure à la pression de cétène régnant dans le ballon  $B_m$ , pour éviter la diffusion du cétène dans les tubulures d'admission de l'oxygène.

Nous laissons les deux gaz se mélanger pendant une demi-heure. La pression totale dans le ballon  $B_m$  est  $P_i = P_{iO_2} + P_{iCH_2CO}$ , le rapport de mélange est

$$\gamma \text{ tel que } P_{iCH_2CO} = \gamma P_i, P_{iO_2} = (1-\gamma) P_i \text{ et } \frac{P_{iCH_2CO}}{P_{iO_2}} = \frac{\gamma}{1-\gamma} .$$

L'analyse chromatographique du mélange cétène-oxygène indique que celui-ci est réalisé à mieux que 1% près. Un mélange stoechiométrique cétène-oxygène ( $CH_2CO:2 O_2$ ) se conserve pendant une semaine sans altération si la pression totale  $P_i$  n'excède pas 100 mm Hg: il n'y a en particulier aucune diminution de pression, ni dépôt visible de polymères bruns sur les parois du ballon  $B_m$ . Cependant, un mélange stoechiométrique conservé pendant un jour sous une pression de 500 mm Hg dans un ballon de 1000 cm<sup>3</sup> a explosé violemment en le détendant par ouverture d'un robinet en téflon dans une autre partie de l'appareil placée sous vide. Dans tous les cas, nous avons préparé un mélange frais, une demi-heure avant chaque expérience.

#### 2.B.5 PRISE D'ECHANTILLON POUR L'ANALYSE

La réaction est interrompue à un moment donné pour prendre un échantillon en vue de l'analyse. Pour connaître le temps et la pression au moment de la prise d'échantillon, nous nous fondons sur l'enregistrement  $\Delta P$  de la variation de pression en fonction du temps. Cette technique nécessite que le cours de la réaction soit bien reproductible, donc l'emploi d'un protocole standard comme c'est souvent le cas en combustion. Celui-ci est le suivant: nous préparons un mélange cétène-oxygène une demi-heure avant

chaque expérience afin que les gaz soient bien mélangés. Nous faisons une série d'expériences sans prendre d'échantillons avec un temps de pompage de trente minutes entre chaque combustion, jusqu'à ce que les enregistrements de pression soient bien reproductibles par simple superposition. Lorsque la reproductibilité est bonne (de l'ordre de 2%), nous prélevons les échantillons pour l'analyse en conservant le même protocole.

Pour les analyses chromatographiques, nous détendons au temps  $t$  les produits de combustion dans le ballon  $B_4$  de  $250 \text{ cm}^3$ , pour les analyses par spectrométrie infrarouge, nous détendons les produits dans la cellule à infrarouge. Pour les dosages chimiques, nous pompons les produits à travers un piège amovible refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  ou à  $-196^\circ\text{C}$ . Dans tous les cas, la prise d'échantillon est marquée par une chute brutale de pression très visible sur l'enregistrement  $\Delta P$  en fonction du temps.

## 2.C ANALYSE

### 2.C.1 DOSAGE MAGNETIQUE DE L'OXYGENE

Au début de notre travail, nous avons employé un analyseur magnétique d'oxygène BECKMAN. Nous pouvions suivre la consommation d'oxygène dans la combustion lente du cétène avec une précision de l'ordre de 2%. Cette méthode a été rapidement remplacée par la chromatographie en phase gazeuse.

### 2.C.2 ANALYSE INFRAROUGE

Nous employons des cellules cylindriques de 10 cm de longueur munies de fenêtres en chlorure de sodium de diamètre 5 cm et de 5 mm d'épaisseur. Cette méthode a permis de suivre la consommation du cétène en fonction du temps en suivant la bande d'absorption la plus intense de ce gaz à  $2955 \text{ cm}^{-1}$ .



de constater l'absence en quantité importante d'éthylène, et de mettre en évidence le formaldéhyde.

### 2.C.3 DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

#### a) Appareil:

Le chromatographe est un appareil F/M SCIENTIFIC modèle 700, modifié pour l'introduction des gaz. Nous avons employé un détecteur à conductivité thermique et un détecteur à ionisation de flamme, utilisé surtout pour le dosage du cétène et la détection des traces. Le signal à la sortie du détecteur est capté et enregistré sur un enregistreur SARGENT dont la longueur de l'échelle est de 1 mV, muni d'un intégrateur mesurant la surface des pics. Avec le détecteur à conductivité thermique, la limite inférieure de la détection des produits sous flux d'hélium est de l'ordre de  $10^{-9}$  mole de gaz, et de  $10^{-10}$  mole d'hydrogène sous flux d'argon. L'emploi du détecteur à ionisation de flammes permet de détecter jusqu'à  $10^{-11}$  mole, la réponse étant d'autant plus intense que le gaz analysé contient d'atomes de carbone.

#### b) Introduction des gaz dans le chromatographe:

Les produits de combustion à analyser sont détendus du ballon d'analyse  $B_m$  dans une boucle d'introduction reliée à un manomètre à mercure M de façon à mesurer la pression totale de l'échantillon (fig. no 6). Nous avons représenté sur la figure no 7 le détail de la boucle d'introduction: les tubulures sont en cuivre, les valves 1 et 2 sont en laiton, les valves 3, 4, 5 et 6 sont en acier inoxydable. Ces valves à pointeau sont étanches à une pression inférieure ou égale à  $10^{-4}$  mm Hg. L'échantillon à analyser est introduit entre les valves 3, 4 et 5 dont le volume hachuré est égal à

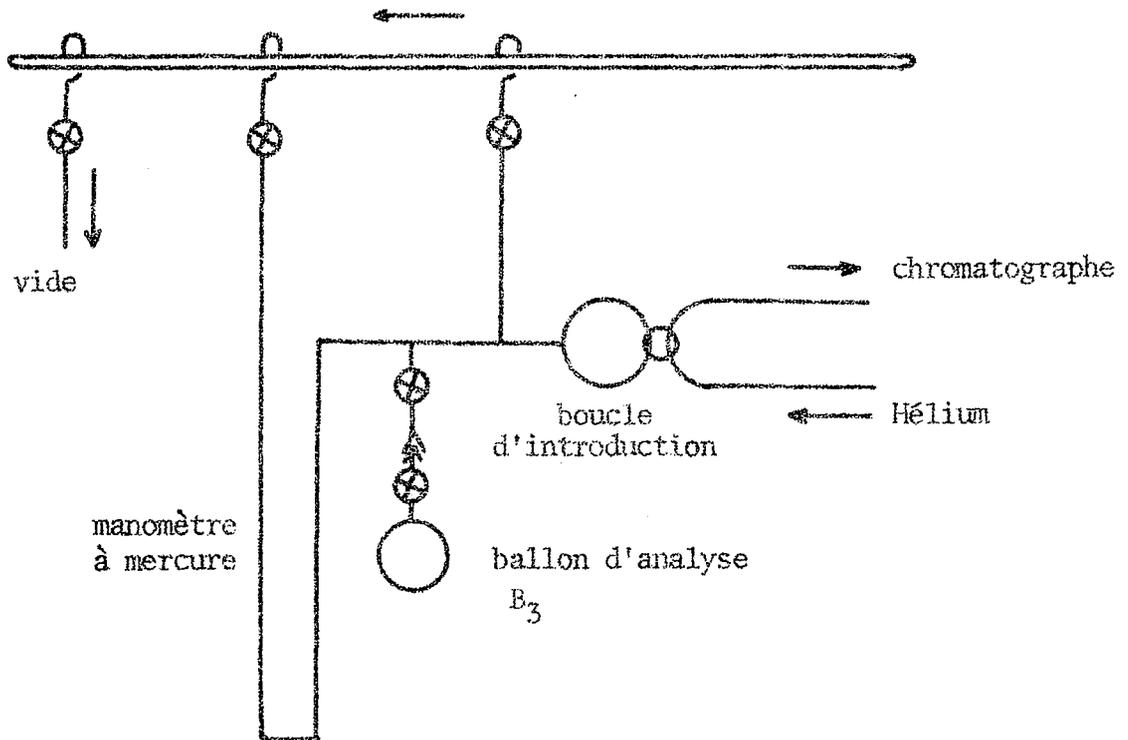


Fig. no 6 : dispositif expérimental pour l'analyse chromatographique

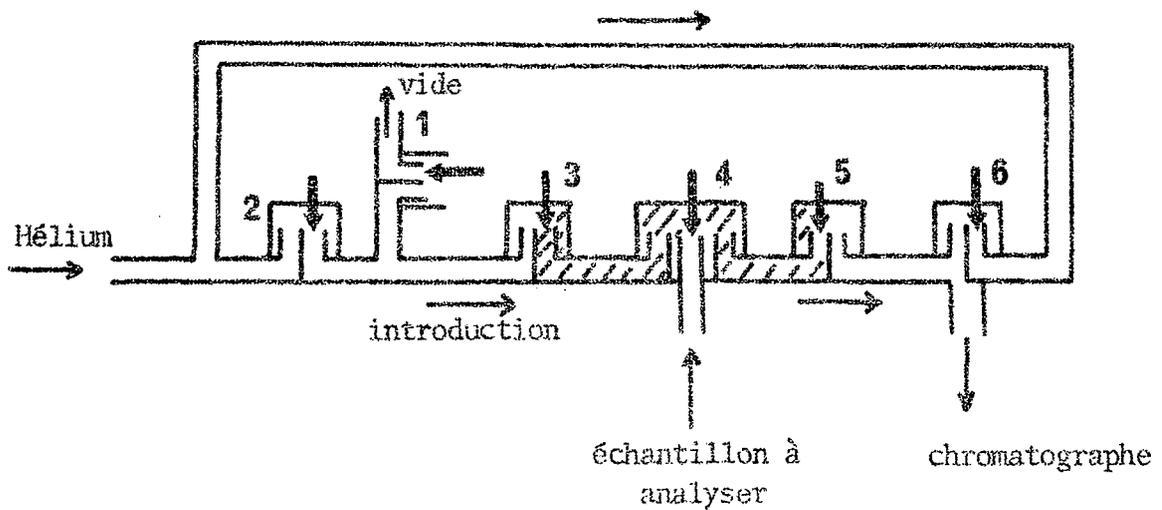


Fig. no 7 : détail de la boucle d'introduction

3 cm<sup>3</sup>. Le gaz vecteur, lorsque nous ne faisons pas l'introduction dans le chromatographe, circule dans la tubulure supérieure, les valves 1, 2, 3, 4 et 5 étant fermées, 6 ouverte. Pour introduire l'échantillon, nous ouvrons 3 et 5, fermons 6, de telle façon que l'échantillon contenu entre les valves 3, 4 et 5 soit balayé par le courant d'hélium.

c) Les colonnes d'analyse:

- tamis moléculaire 5 A: nous employons un tamis moléculaire 5 A, 42 - 60 mesh. La longueur de la colonne est de 300 cm, le flux de gaz vecteur est de 50 ml/min, la détection se fait à 25°C avec le détecteur à conductivité thermique. Nous analysons l'hydrogène, l'oxygène, le méthane et le monoxyde de carbone sous flux d'argon.

Tableau no 1

Caractéristiques de la colonne de tamis moléculaire 5 A

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport à l'hydrogène
H <sub>2</sub>	<u>1.00</u>
O <sub>2</sub>	2.0
CH <sub>4</sub>	6.4
CO	10.8

- gel de silice (42 - 60 mesh):

longueur de la colonne 180 cm

gaz vecteur = hélium 50 ml/min

température 60°C

Cette colonne permet d'analyser l'oxygène, le méthane, l'éthane,

l'anhydride carbonique, l'éthylène et l'acétylène avec l'emploi du détecteur à conductivité thermique.

Tableau no 2

Caractéristiques de la colonne de gel de silice

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport à l'oxygène
O <sub>2</sub>	<u>1.00</u>
CH <sub>4</sub>	1.8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.2
CO	7.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	23.2

- Céelite 30 - 60 mesh modifiée par 20% de dinonylphtalate:

longueur 600 cm

gaz vecteur = hélium 50 ml/min

température 25°C

Le détecteur employé est le détecteur à ionisation de flamme:

cette colonne nous a surtout permis l'analyse du cétène.

Tableau no 3

Caractéristiques de la colonne de dinonylphtalate 20% sur céelite

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport au cétène
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.31
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.31

Tableau no 3 (suite)

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport au cétène
$C_2H_2$	0.63
$C_3H_6$	0.79
$CH_2CO$	<u>1.00</u>
allène $C_3H_4$	1.2

- Alumine 30 - 60 mesh modifiée par 25% de carbonate de propylène:

longueur de la colonne 600 cm

gaz vecteur = hélium 50 ml/min

température 25°C

Le détecteur utilisé est celui à ionisation de flamme:

cette colonne permet d'analyser les hydrocarbures. Les temps relatifs de rétention par rapport à l'air ont été mesurés en employant le détecteur à conductivité thermique.

Tableau no 4

Caractéristiques de la colonne de carbonate de propylène sur alumine

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport à l'air
air	<u>1.00</u>
$CH_4$	1.2
$C_2H_6$	1.7
$C_2H_4$	2.2

Tableau no 4 (suite)

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport à l'air
$C_3H_8$	2.9
$C_3H_6$	4.0
n- $C_4H_{10}$	5.7
n- $C_4H_8$	7.3

- Carbowax 400 30% sur support de brique pilée 30 - 60 mesh:

longueur de la colonne 600 cm

gaz vecteur = hélium 50 ml/min

température 50°C

Nous avons employé le détecteur à ionisation de flamme, les temps relatifs de rétention par rapport à l'air étant mesurés avec le détecteur à conductivité thermique. Cette colonne nous a permis d'analyser les composés oxygénés, acétaldéhyde, acétone, méthanol et éthanol.

Tableau no 5

Caractéristiques de la colonne de carbowax 400 sur brique pilée

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport à l'air
air	<u>1.00</u>
$CH_3CHO$	1.6
$CH_3COCH_3$	2.5

Tableau no 5 (suite)

Produits	Temps relatifs de rétention par rapport à l'air
$\text{CH}_3\text{OH}$	3.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3.4

- Nous avons aussi employé une colonne de polyéthylèneglycol 400 30% en poids sur support de célite: cette colonne d'une longueur de 600 cm employée à 50°C sous flux d'hélium de 50 ml/min, permet d'analyser l'acétone, le méthanol et l'éthanol ainsi que le glyoxal. L'eau a été analysée avec une colonne de diglycérol 20% sur support de célite à la température de 100°C : cette colonne d'une longueur de 600 cm permet aussi l'analyse des alcools.

d) Technique du dosage par chromatographie:

Nous avons établi une courbe d'étalonnage pour les principaux produits de combustion. Connaissant le volume compris entre les valves 3, 4 et 5, la pression P (mm Hg) du produit à analyser, nous avons déterminé la courbe d'étalonnage P mm Hg (produit) en fonction de la surface du pic mesuré par le système intégrateur: dans tous les cas nous avons obtenu une droite passant par l'origine. De plus, nous avons contrôlé la validité des courbes d'étalonnages établies pour les produits principaux, soit l'oxygène, le cétène, le monoxyde de carbone, l'anhydride carbonique, l'eau, le méthane et l'hydrogène avec des mélanges de composition connue. L'imprécision sur les dosages par chromatographie a été ainsi évaluée à 5%.

Pour déterminer les pics inconnus des chromatogrammes obtenus avec les différentes colonnes employées, nous nous sommes servis des résultats donnés dans la littérature (40). En introduisant une quantité connue du produit soupçonné, nous avons remarqué si le pic correspondant croît ou non dans le chromatogramme, et si le test est positif, nous avons confirmé le résultat par l'emploi de deux ou au moins une autre colonne, de façon à éliminer la possibilité que deux produits différents aient le même temps de rétention sur une même colonne: nous avons mis ainsi en évidence des traces d'hydrogène, de méthanol, de méthane, d'acétaldéhyde et d'acétone.

La méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse ne nous a cependant pas permis de mettre en évidence le formaldéhyde, les acides et les peroxydes, que nous avons analysés par des dosages chimiques.

#### 2.C.4 DOSAGES CHIMIQUES

##### a) Dosage du formaldéhyde:

Le formaldéhyde a été mis en évidence dans le spectre infrarouge des produits de combustion et par le test à la dimédone. Comme il est en concentration relativement importante, nous avons employé la méthode de dosage quantitatif de BRICKER et JOHNSON (41). Cette méthode permet d'analyser seulement le formaldéhyde. Il n'y a en particulier aucune interférence de la part d'autres aldéhydes. Cette méthode est décrite dans l'annexe no 2.

Prise d'échantillons de formaldéhyde: à un moment donné de la combustion nous piégeons les produits de la réaction dans une cellule refroidie à  $-80^{\circ}\text{C}$  ou par l'azote liquide. Cette cellule, qui peut être séparée du système à vide, contient un volume d'eau bidistillée connu, de l'ordre de  $15\text{ cm}^3$ , dégazée sous vide. Cette cellule contenant le formaldéhyde est

ensuite réchauffée lentement tout en agitant vigoureusement. Le contenu en est versé dans un erlenmeyer, nous y ajoutons les eaux de rinçage (5 cm<sup>3</sup>). Nous recherchons la quantité de formaldéhyde contenu dans une partie aliquote de 1 cm<sup>3</sup> par la méthode spectrophotométrique.

Calcul de la pression de formaldéhyde dans le mélange réactionnel:

Connaissant le volume V du réacteur, la température T de l'expérience, n<sub>CH<sub>2</sub>O</sub> le nombre de moles de formaldéhyde piégé dans la cellule, nous en déduisons P<sub>CH<sub>2</sub>O</sub> (mm Hg) par la loi des gaz parfaits:

Exemple: ainsi à 420°C, pour la combustion d'un mélange stoechiométrique de pression initiale P<sub>0</sub> = 59 mm Hg, nous trouvons qu'après 10 secondes, n<sub>CH<sub>2</sub>O</sub> = 5.14 x 10<sup>-6</sup> mole. Sachant que V = 370 cm<sup>3</sup>, R = 0.082 litre-atm/degré-mole nous en déduisons:

$$P_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ (mm Hg)} = \frac{(5.14 \times 10^{-6}) (0.082) (693) (760)}{0.37} = 0.6$$

Des calculs analogues ont été répétés pour chaque analyse de formaldéhyde à différents temps de réaction.

b) Dosage des acides:

La technique de prise d'échantillon est la même que celle décrite pour le formaldéhyde, et en général les dosages formaldéhyde et acidité ont été menés de pair sur le même échantillon.

Si nous piégeons les produits de la réaction à -80°C, nous risquons de retenir une partie du cétène qui réagit vite avec l'eau pour donner de l'acide acétique (20). Nous avons préféré piéger les produits de réaction à -196°C, déterminer l'acidité totale due au cétène et aux acides présents dans le milieu réactionnel, et calculer l'acidité vraie due uniquement aux acides par différence, connaissant directement la quantité de cétène par

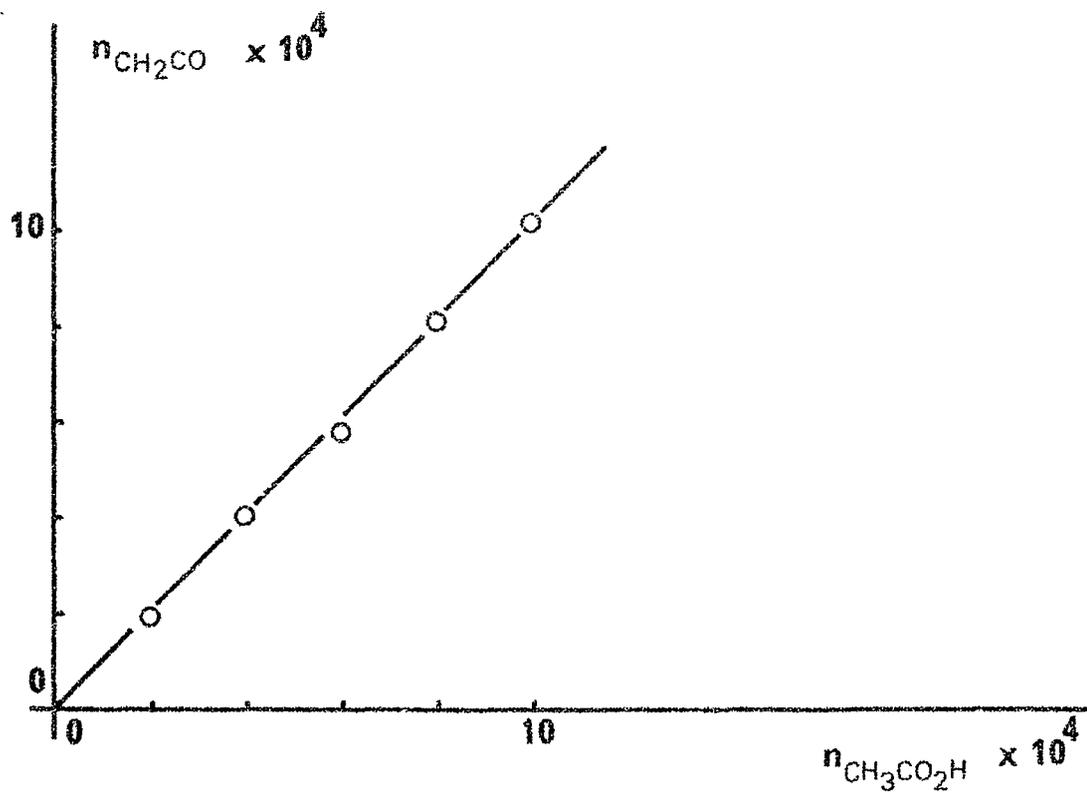
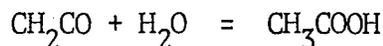


Fig. no 8 : titrage du cétène par NaOH N/100  
sous atmosphère d'azote

l'analyse chromatographique.

Essai préliminaire: le cétène réagit assez rapidement avec l'eau pour donner de l'acide acétique suivant la réaction:



Nous avons voulu vérifier si une mole de cétène correspond à une mole d'acide acétique. Dans une ampoule d'analyse contenant 15 cm<sup>3</sup> d'eau distillée dégazée par pompage, nous piégeons à -196°C une quantité connue de cétène. Cette ampoule est réchauffée lentement jusqu'à température ambiante, tout en l'agitant vigoureusement pendant une demi-heure. Elle est rincée soigneusement par 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, et nous titrons une partie aliquote de 10 cm<sup>3</sup> de la solution acide par la soude N/100 en présence de phénolphthaleïne sous atmosphère d'azote. Les solutions obtenues sont incolores, et nous ne pouvons plus déceler l'odeur caractéristique du cétène, ce qui semble indiquer que la réaction avec l'eau a été complète. Nous le constatons effectivement sur la figure no 8. Cette méthode nous a montré que l'acidité "vraie" est faible.

Exemple: à 420°C, pour la combustion d'un mélange stoechiométrique cétène-oxygène, nous trouvons qu'il faut après 17 secondes de réaction, 14.60 cm<sup>3</sup> de soude N/100 pour neutraliser l'acidité totale. Un calcul analogue à celui effectué pour le formaldéhyde donne:

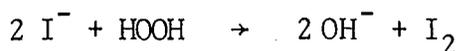
$$P_{\text{Acidité totale}} \text{ (mm Hg)} = \frac{(14.6 \times 10^{-5}) (0.082) (693) (760)}{0.37} = 17.05$$

c) Dosage des peroxydes:

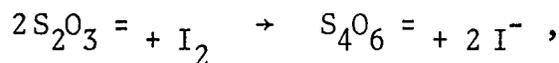
Nous avons déterminé qualitativement la présence de traces de peroxyde d'hydrogène par le test au sulfate titané. La présence d'autres

peroxydes (peracides et hydroperoxydes) a été recherchée dans les expériences de combustion à 330°C. Une solution acide d'iodure de potassium en contact avec la solution contenant vraisemblablement des peroxydes, dont nous avons chassé l'oxygène par barbottage d'azote, libère progressivement de l'iode, la formation d'iode étant plus importante si nous élevons la température de la solution à 40°C. Ce comportement nous suggère que la solution contient des hydroperoxydes, et nous avons essayé d'appliquer la méthode de CULLIS et NEWITT (42), qui permet de doser quantitativement le peroxyde d'hydrogène, les peracides et les hydroperoxydes (annexe no 3). Cette méthode délicate nous a donné des résultats semi-quantitatifs quant aux proportions des différents peroxydes et quantitatifs quant à la totalité des peroxydes présents dans les produits de réaction. Ainsi, en analysant les peroxydes provenant de la combustion lente à 330°C d'un mélange stoechiométrique cétène-oxygène de pression initiale  $P_0 = 59$  mm Hg, au moment où  $\left(\frac{dP}{dt}\right)$  est maximum, nous avons trouvé qu'il faut environ 0.4 ml de thiosulfate N/500 pour titrer les peracides, 0.2 ml pour titrer le peroxyde d'hydrogène, et 7.2 ml pour le titrage des hydroperoxydes. Cependant, ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif, car il est difficile de déterminer avec précision les frontières de titrage entre les différents peroxydes. Nous nous sommes astreints à doser la totalité des peroxydes en sachant que la concentration des hydroperoxydes est très supérieure à celles des peracides et du peroxyde d'hydrogène.

Théorie du dosage: En supposant que toutes les molécules de peroxydes ne contiennent qu'un seul atome d'oxygène actif, la réaction des peroxydes avec l'iodure de potassium a lieu suivant l'équation typique:



En milieu neutre le thiosulfate de sodium réagit avec l'iode suivant la réaction:



donc un litre d'une solution normale de thiosulfate correspond à 1/2 mole de peroxyde.

Exemple de calcul: prenons le cas de l'exemple précédent où il faut 7.8 ml de thiosulfate N/500 pour titrer la totalité des peroxydes. 7.8 ml de thiosulfate N/500 correspondent à  $7.8 \times 10^{-6}$  mole de peroxyde, d'où  $P_{\text{peroxydes}}$

$$(\text{mm Hg}) = \frac{(7.8 \times 10^{-6}) (0.082) (603) (760)}{0.37} = 0.8 .$$

### CONCLUSION

Nous remarquons la complexité des analyses qui peuvent être classées en deux groupes:

- les analyses par chromatographie en phase gazeuse.
- les dosages chimiques

La difficulté est encore accrue par le fait que la réaction est très rapide, même à des pressions et températures assez basses, si nous la comparons aux vitesses habituelles de combustion des hydrocarbures. Nous devons, par conséquent, être très précis dans le prélèvement des échantillons, et sommes obligés d'adopter un protocole standard de manipulation pour obtenir une reproductibilité de l'ordre de 5%.

## CHAPITRE 3

### RESULTATS

#### 3.A LIMITE D'EXPLOSION, LIMITES DE FLAMMES FROIDES ET LIMITE DE COMBUSTION LENTE POUR DES MELANGES STOECHIMETRIQUES CETENE-OXYGENE DANS LE REACTEUR DE VYCOR R. V. 1

##### 3.A.1 DETERMINATION DES LIMITES

Nous avons utilisé la méthode standard décrite dans le chapitre précédent: le temps d'homogénéisation du mélange est de trente minutes, nous évacuons le réacteur pendant trente minutes entre chaque expérience.

##### a) Limite d'explosion:

Le mélange est rapidement détendu du ballon  $B_m$  au réacteur préalablement évacué. L'explosion, si elle a lieu, est marquée par un important pic de pression accompagné d'une flamme et d'un "clic" caractéristique. Cette limite est déterminée de proche en proche, en faisant varier la pression à température constante.

##### b) Limite de flammes froides:

La flamme froide est accompagnée d'une émission lumineuse, et d'une

discontinuité de pression (43). N'étant pas équipés pour enregistrer l'intensité lumineuse, nous avons défini la limite de flamme froide comme la plus petite discontinuité de pression décelable sur l'enregistrement manométrique.

c) Limite de combustion lente:

A température constante, à mesure que la pression  $P_0$  décroît, les périodes d'induction de la combustion lente tendent vers une valeur très grande. Nous avons décidé arbitrairement que cette limite était caractérisée par des périodes d'induction d'une demi-heure. Cette définition rejoint celle de MALHERBE et WALSH (44): en traçant les variations de la période d'induction  $\zeta$  en fonction de  $P_0$ , ces auteurs constatent que lorsque les périodes d'induction deviennent très grandes (720 secondes), le graphique devient asymptotique à la droite  $P_0 = P'_0$ , et ces auteurs prennent  $P'_0$  comme la limite de combustion lente.

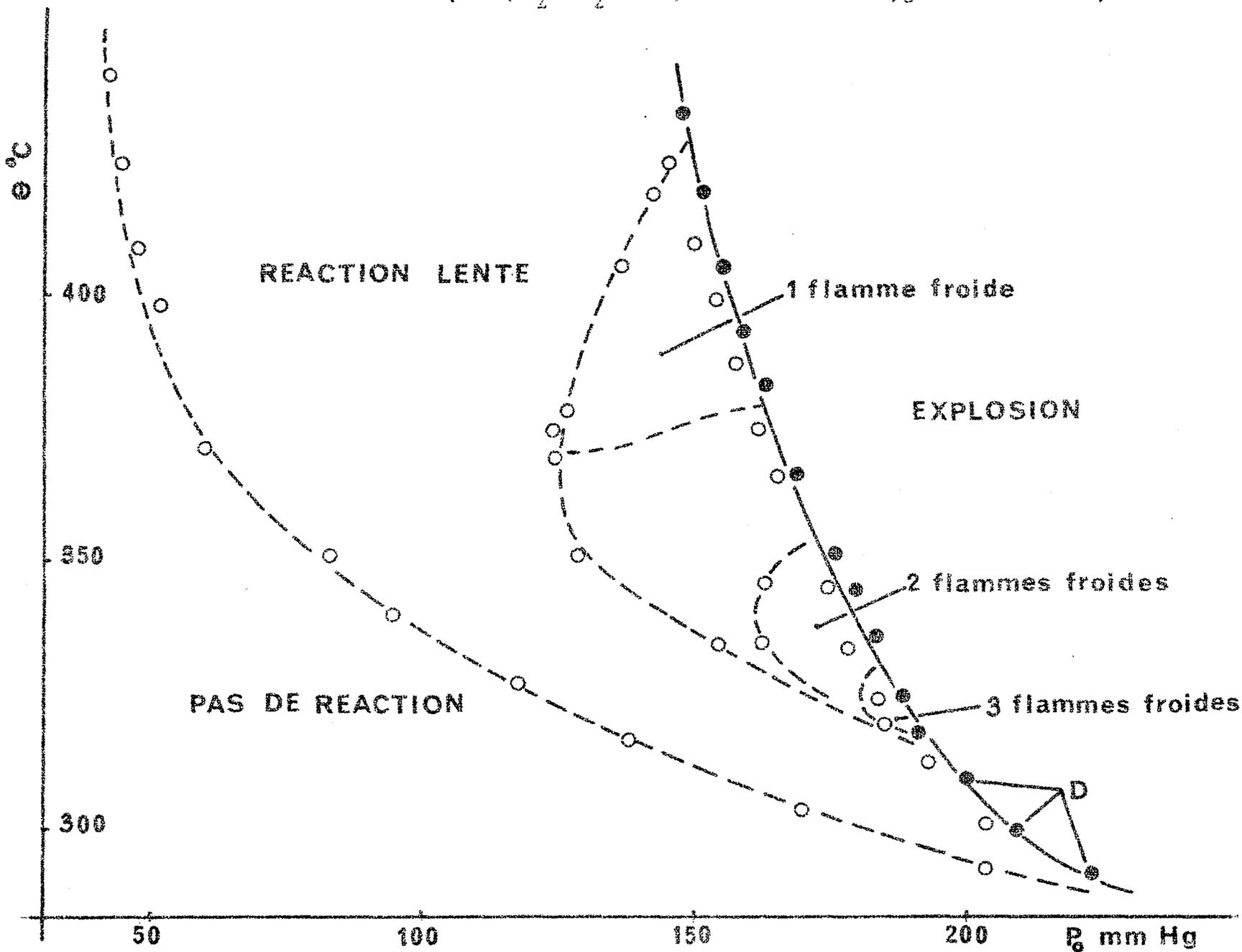
### 3.A.2 FIGURES ET COMMENTAIRES

La figure no 9 représente le diagramme des différentes limites dans les coordonnées  $P_0$  (mm Hg) et  $\theta$  (°C). Ce diagramme comprend:

a) Une région à gauche où les périodes d'induction sont supérieures à 1800 secondes. Nous n'observons en particulier aucun changement de pression, ni de composition du mélange après une demi-heure de réaction.

b) Une région de combustion lente, caractérisée par une augmentation sigmoïdale de pression qui débute après une période d'induction variant de 10 à 1800 secondes suivant les valeurs de  $P_0$  et  $\theta$  (fig. no 10a).

Fig. no 9 : limites de réaction lente, de flammes froides et d'explosion, pour des mélanges stoechiométriques ( $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ) de cétène et d'oxygène. Réacteur Vycor R. V. 1



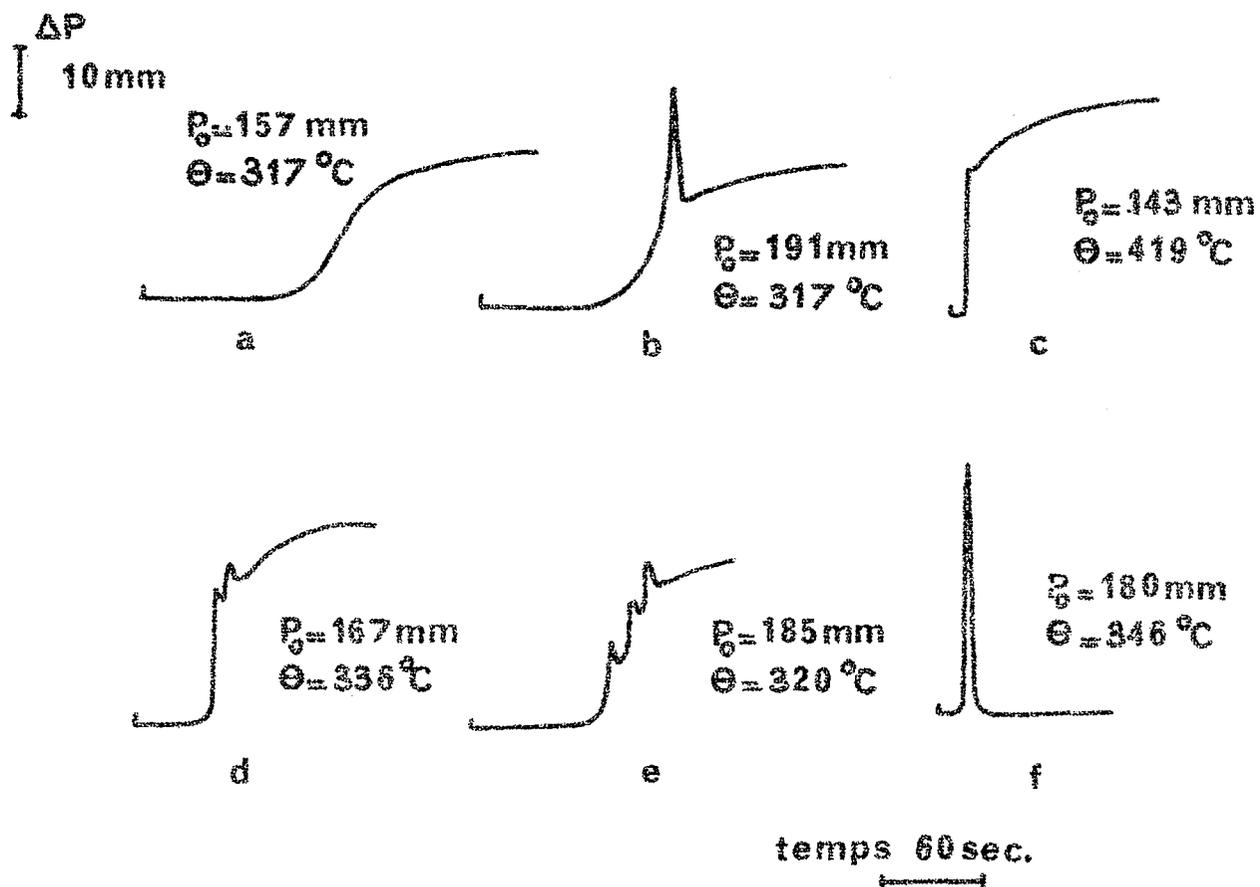


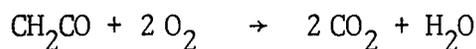
Fig. no 10 : enregistrements manométriques d'une combustion lente (a) de une, deux et trois flammes froides (b, c, d, e), et d'une explosion (f).  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ . Réacteur Vycor R. V. 1.

c) La région de flammes froides, divisée en trois régions caractérisées par une, deux ou trois flammes froides, séparées par des intervalles de 4 à 10 secondes. Les flammes froides ne sont jamais suivies d'une explosion (fig. no 10b, c, d, e).

La région de flamme froide unique a elle-même été divisée en deux: la région supérieure, au-dessus de 370°C, correspond à une combustion rapide avec une grande accélération initiale, alors que le pic de pression est faible et n'est pas suivi par une baisse consécutive de pression (fig. no 10c). La région inférieure au-dessus de 370°C correspond à des flammes froides très bien définies (fig. no 10b) qui apparaissent après une période d'induction de l'ordre de 60 secondes.

d) Région d'explosion:

La période d'induction de l'explosion est de 6 à 10 secondes durant laquelle nous n'enregistrons aucune variation de pression. Elle est accompagnée d'une flamme bleue d'un "clic" caractéristique, ainsi que d'un pic de pression important (fig. no 10f). La pression finale  $P_f$ , après l'explosion, est égale à la pression initiale  $P_0$ , ce qui correspond à la combustion complète du mélange stoechiométrique:



La zone "D" correspond à la région des détonations, où le mélange explose violemment en détruisant la partie adjacente au réacteur. Les périodes d'induction sont beaucoup plus longues pouvant atteindre 120 secondes: pour cette raison, il nous a été impossible de déterminer la limite supérieure d'explosion avec notre montage expérimental.

### 3.A.3 EXAMEN DE LA REGION DES FLAMMES FROIDES

#### a) Remarques:

Comme nous le voyons sur les figures 10 (b, c, d et e), les pulsations de pression des flammes froides ne font que se juxtaposer à la variation de pression en "S" d'une combustion lente. L'analyse au moment du passage de la flamme froide nous indique une concentration importante en formaldéhyde et en monoxyde de carbone, alors qu'il reste une quantité notable de cétène non consommé. Ce comportement nous montre qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre une combustion lente et une combustion avec flamme froide quant aux concentrations relatives des produits finaux de la réaction.

#### b) Influence du rapport $\frac{P_{OCH_2CO}}{P_{O_2}}$ sur le nombre et l'intensité des flammes froides:

A 330°C, pour une pression initiale d'oxygène constante  $P_{O_2} = 37.8$  mm Hg, nous avons constaté que le nombre de flammes froides augmente si le mélange devient plus riche en cétène, ce nombre étant caractérisé par le nombre de pics de pression successifs de l'enregistrement manométrique. (Fig. no 11).

#### c) Température de la flamme froide unique:

Si nous considérons les flammes froides uniques telles que représentées sur la figure 10b, nous pouvons trouver une relation simple entre la pression maximum  $P_{ff}$  atteinte par la flamme et la pression initiale  $P_0$  de la forme:  $P_{ff}/P_0 = c + k P_0$  où  $c$  et  $k$  sont des constantes. Nous voyons sur la figure no 12 que cette relation est assez bien suivie pour des températures comprises entre 317°C et 367°C. En supposant que l'augmentation de

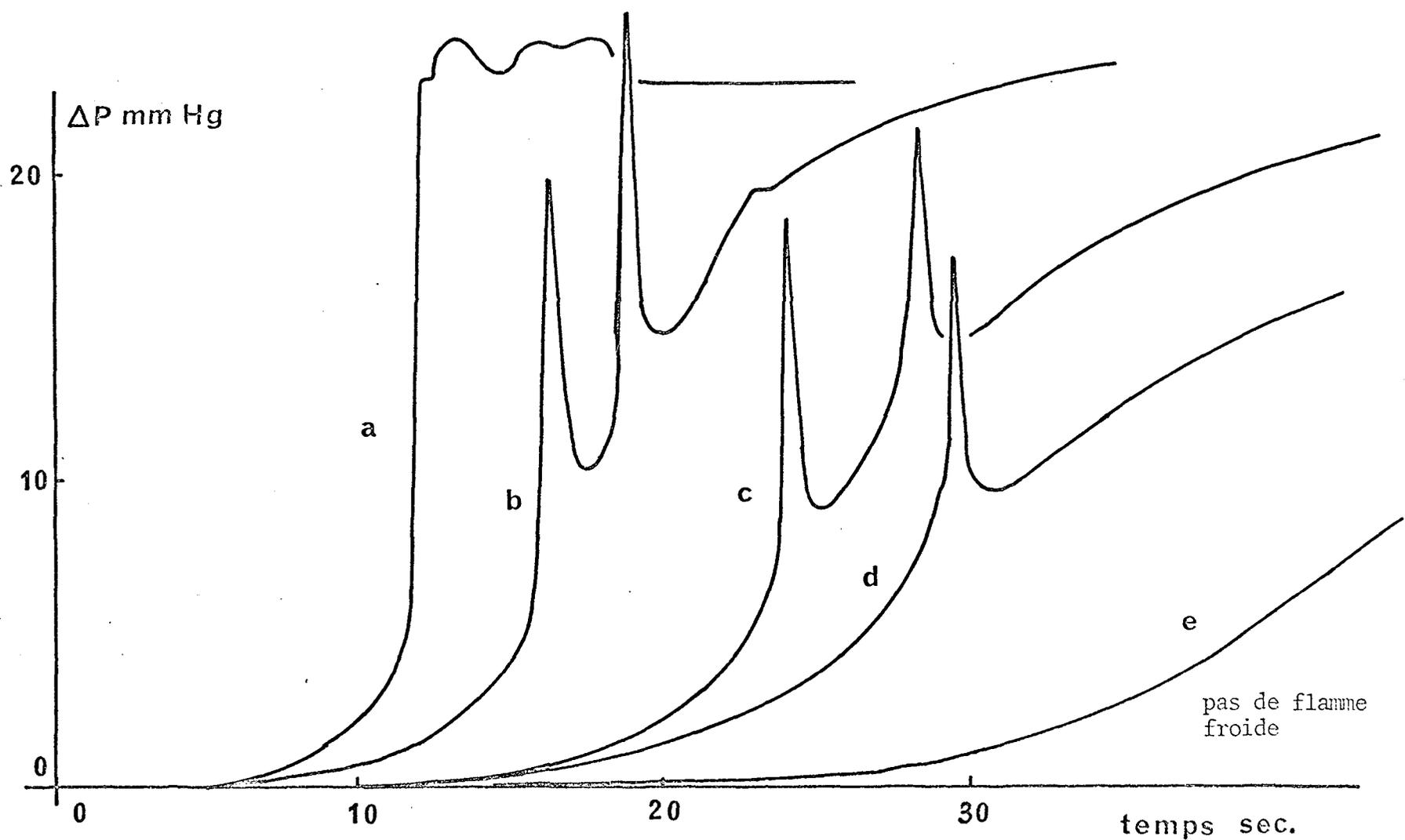


Fig. no 11 : influence de la pression de cétène sur le nombre et l'allure des flammes froides.

$\theta = 330^\circ\text{C} - P_{O_2} = 37.8 \text{ mm Hg} = \text{constante. Réacteur Vycor R. V. 1 .}$

$P_{O_2CH_2CO}$  variable : (a) 76.2 mm; (b) 60.4 mm; (c) 52.7 mm; (d) 44.6 mm; (e) 37.8 mm.

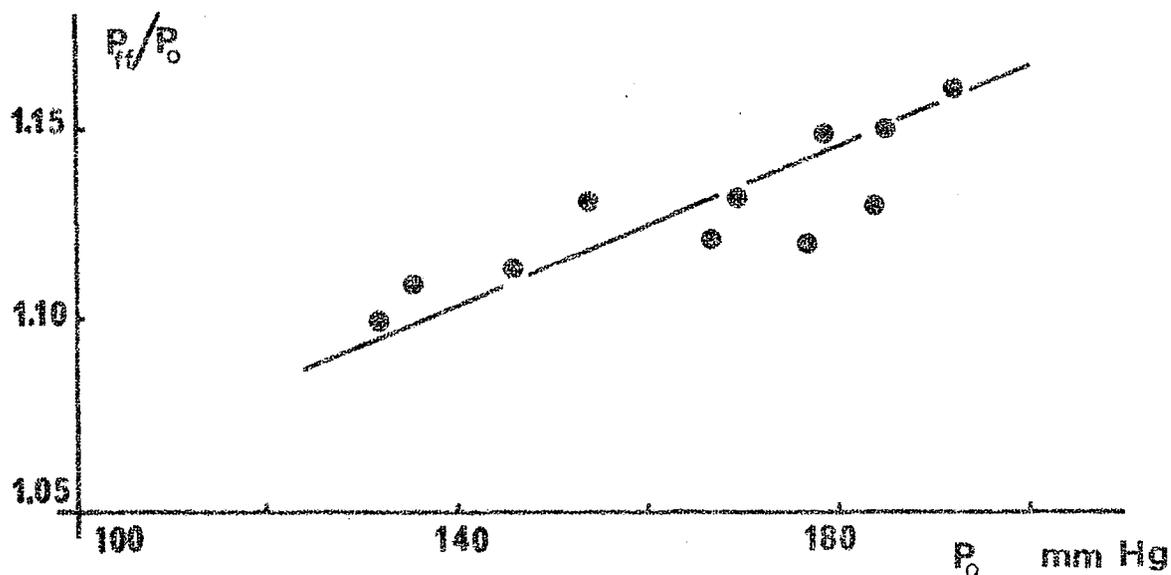


Fig. no 12 : variation de  $P_{ff}/P_0$  en fonction de la pression totale  $P_0$

Tableau no 6

Calcul de la "température" de la flamme froide unique  $t_{ff}^{\circ C}$

$\theta^{\circ C}$	$P_0$ mm Hg	$T^{\circ K}$	$P_{ff}$ (mm Hg)	$P_{ff}/P_0$	$T_{ff}^{\circ K}$
317	192	590	223	1.16	685
320	185	593	213	1.15	683
336	154	609	174	1.13	689
336	167	609	187	1.12	682
336	177	609	198	1.12	684
336	184	609	208	1.13	686
346	135	619	149	1.11	684
352	132	625	145	1.10	700
367	170	640	192	1.13	721

pression  $\Delta P_{ff} = P_{ff} - P_o$  correspondant au pic de pression de la flamme froide est due uniquement à une augmentation de la température, et non du nombre de moles dans le réacteur, nous pouvons calculer l'augmentation maximum de température lors du passage de la flamme par la relation simple  $\frac{\Delta T_{ff}}{T_o} = \frac{\Delta P_{ff}}{P_o}$  et trouver la température maximum atteinte par la flamme

$T_{ff} = T_o + \Delta T_{ff}$ . Les résultats indiqués dans le tableau no 6, montrent que la température  $T_{ff}$  est aux erreurs d'expériences près constante dans l'intervalle de température compris entre 317°C et 346°C.

#### 3.A.4 EFFET DE SURFACE

Nous n'avons pas étudié systématiquement les effets de surface sur les différentes limites du diagramme de la figure no 9. Nous pouvons cependant faire les remarques suivantes:

##### a) Vieillissement du réacteur Vycor R. V. 1:

Nous avons déterminé de nouveau les limites après un "vieillissement" d'un an du réacteur R. V. 1: cette passivation du réacteur affecte très peu la limite d'explosion, alors que la limite de combustion lente est fortement déplacée vers la région des basses pressions. Ainsi, nous trouvons qu'à 330°C, la combustion lente d'un mélange stoechiométrique cétène-oxygène de pression totale 26.0 mm Hg débute après une période d'induction de 666 secondes, alors que l'ancienne était supérieure à 1800 secondes.

##### b) Effet du revêtement de la paroi du réacteur:

Nous n'avons pas déterminé les limites d'explosion dans les réacteurs R. P. 4 et R. P. 5 revêtus de KCl et PbO. Nous avons cependant cons-

taté qu'à la température de 400°C, le mélange n'explose que pour des pressions supérieures à 200 mm Hg et 240 mm Hg respectivement dans les réacteurs R. P. 4 et R. P. 5. Nous pouvons en conclure que l'explosion est fortement inhibée par ces deux traitements de surface et que le pouvoir inhibiteur de PbO est supérieur à celui de KCl.

### 3.A.5 ETUDE DE LA LIMITE D'EXPLOSION

SEMENOV (45) a établi des relations qui lient la pression  $P_e$  et la température  $T_e$  de l'explosion dans les hypothèses d'explosions purement thermiques et purement en chaînes: la théorie conduit à des relations du type

$$\text{I} \quad \text{Ln} \frac{P_e}{T_e} = \frac{A}{T_e} + B \quad \text{pour une explosion thermique}$$

$$\text{II} \quad \text{Ln} P_e = \frac{A}{T_e} + B \quad \text{pour une explosion en chaînes.}$$

De telles équations ont été appliquées avec succès par ZAGULIN (46) et PECHARD (47) aux limites d'explosion des hydrocarbures. La figure 13a montre l'application de ces deux équations à la limite d'explosion des mélanges stoechiométriques cétène-oxygène: les deux équations sont représentées par des systèmes de deux droites distinctes qui se coupent à une température de 375°C. La limite de combustion lente obéit elle aussi à une relation du type II: elle peut être représentée par deux droites qui se coupent à une température de 375°C (figure 13b). Dans le cas de la limite de combustion lente, il ne saurait être question de parler de nature thermique puisque la réaction évolue très lentement.

Remarquons que la température de 375°C correspond à la pression minimum du lobe de flamme froide unique (figure no 9).

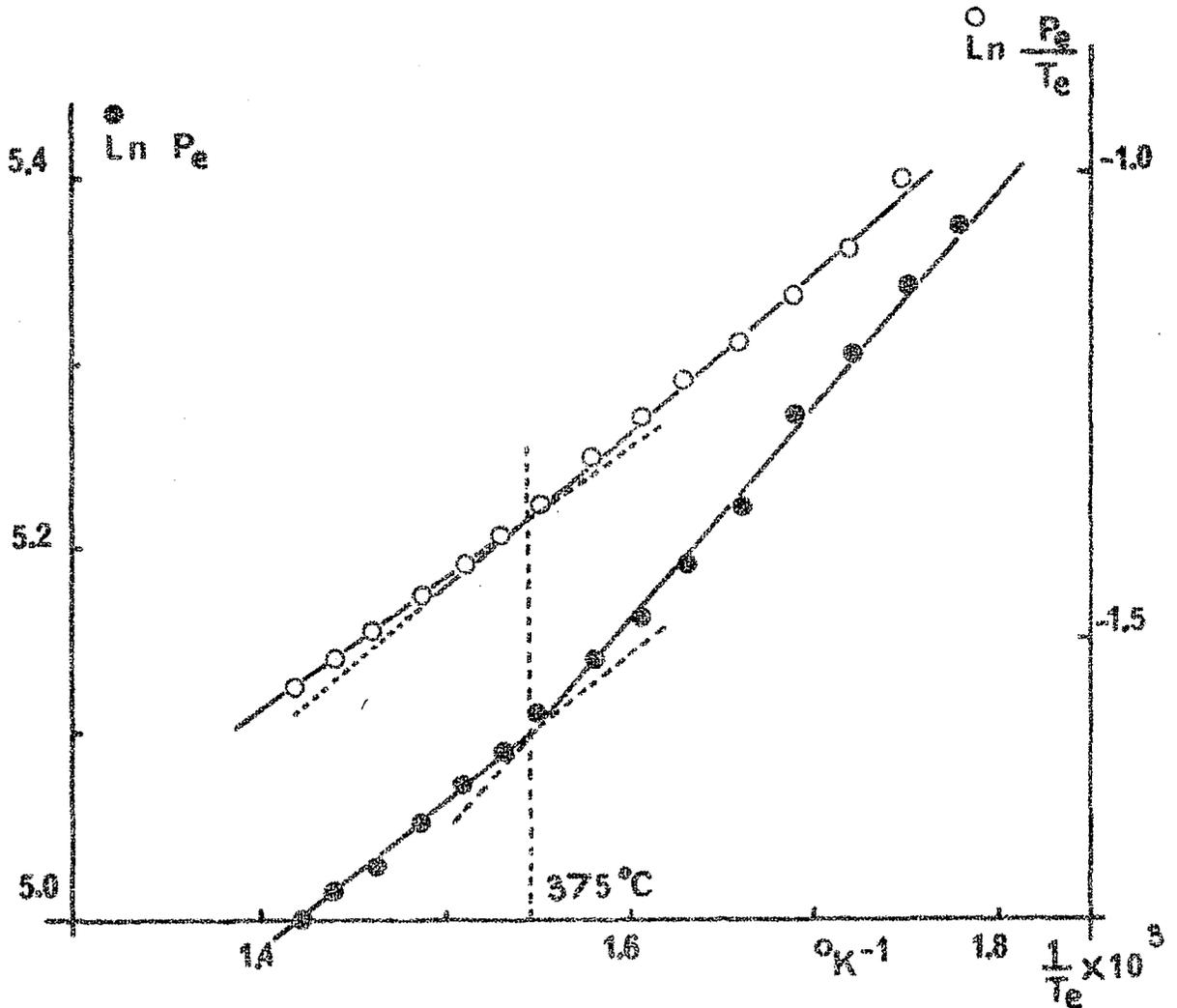


Fig. no 13a) : application des équations I et II à la limite d'explosion des mélanges stoechiométriques cétène-oxygène

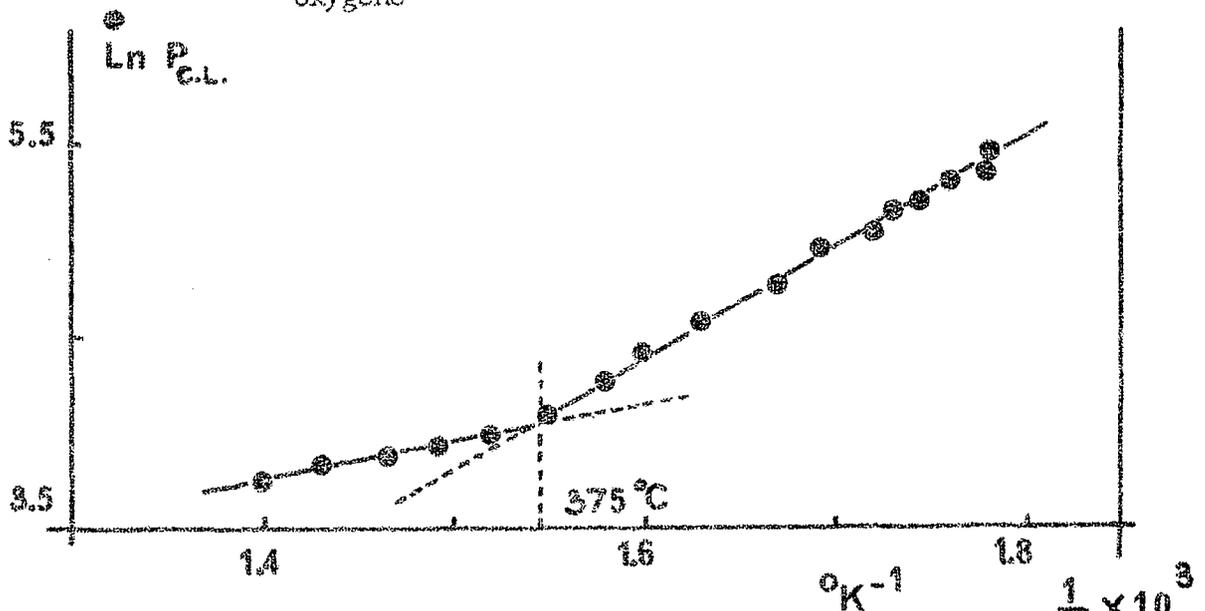


Fig. no 13b) : application de l'équation II à la limite de combustion lente de mélanges stoechiométriques cétène-oxygène

Un tel comportement peut être interprété comme la transition entre les modes d'oxydation à hautes et basses températures, séparés par le domaine de flammes froides (48). Nous verrons que cette "rupture" vers 370°C sera confirmée en déterminant l'énergie globale d'activation comme la variation de la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  pour une combustion lente.

Dans le tableau no 7, nous avons inscrit les différentes valeurs de A (°K) et B des équations I et II relatives aux limites d'explosion et de combustion lente.

Limite	EXPLOSION				COMBUSTION LENTE	
	Thermique		Chaîne		Chaîne	
Modèle						
Valeurs	A	B	A	B	A	B
290 < $\theta$ < 370	1290 ±75	3.1 ±0.1	1890 ±70	-4.3 ±0.1	5700 ±40	-4.7 ±0.1
380 < $\theta$ < 440	800 ±24	3.9 ±0.1	1470 ±20	-3.7 ±0.1	1980 ±80	1.0 ±0.1

Tableau no 7: Application des relations I et II aux limites d'explosion et de combustion lente.

$$\text{I} \quad \text{Ln} \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B \quad : \quad \text{explosion thermique}$$

$$\text{II} \quad \text{Ln} P = \frac{A}{T} + B \quad : \quad \text{explosion en chaînes}$$

(Ln = logarithme népérien, P en mm Hg, A en °K).

### 3.B CARACTERES CINETIQUES DE LA REACTION DE COMBUSTION LENTE

#### 3.B.1 ANALYSE DE L'AUGMENTATION DE PRESSION EN FONCTION DU TEMPS

##### POUR UNE COMBUSTION LENTE:

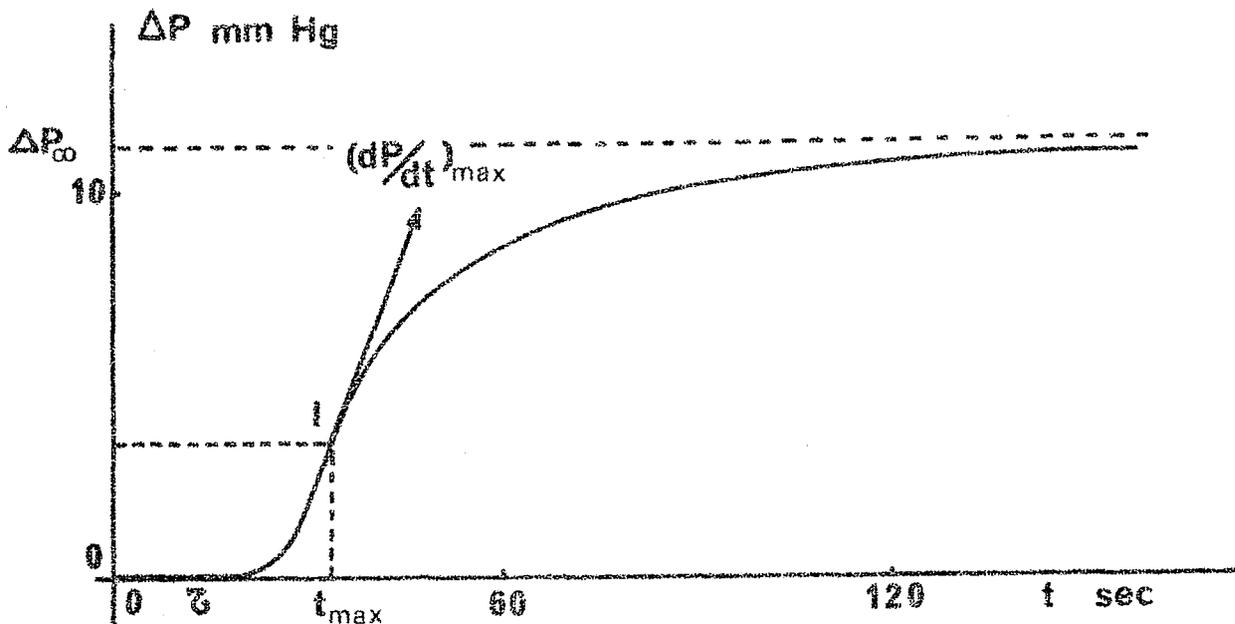


Figure 14: Enregistrement caractéristique d'une combustion lente

-  $\theta = 360^\circ\text{C}$  -  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$  -  $P_0 = 72 \text{ mm Hg}$

réacteur Vycor R. V. 1.-

Nous avons représenté sur la figure 14 un enregistrement caractéristique dans la région de combustion lente.

a) Définition des paramètres cinétiques et des variables utilisés:

Nous enregistrons pour chaque combustion lente l'augmentation de pression  $\Delta P = P - P_0$  en fonction du temps  $t$ , suivant les valeurs

de  $P_0$  (mm Hg),  $\theta$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) et du rapport de mélange  $\gamma$

$P_0$  est la pression initiale du mélange, (mm Hg)

$\theta$  est la température en degrés centigrades

$\gamma$  indique la composition du mélange, tel que 
$$\frac{P_{\text{OCH}_2\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{\gamma}{1-\gamma}$$

Nous pouvons définir sur l'enregistrement typique de la figure no 14, les paramètres cinétiques suivants:

$\Delta P_{\infty}$  (mm Hg) : valeur de l'augmentation de pression lorsque celle-ci est stationnaire

$\tau$  (secondes): période d'induction pendant laquelle l'augmentation de pression  $\Delta P$  est nulle.

Au point I, point d'inflexion de la courbe en S, sont rattachés deux paramètres:

$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$  (mm Hg/sec): vitesse maximum de la réaction mesurée comme

la variation de P en fonction du temps .

$t_{\text{max}}$  (secondes): temps qui s'écoule entre l'instant initial et le point I. La nomenclature que nous employons est celle de SEMENOV (45).

#### b) Analyse mathématique de l'augmentation de pression:

L'augmentation  $\Delta P$  de pression en fonction du temps est du type "a" dans la classification de TIPPER (49). Après une période d'induction  $\tau$  pendant laquelle la variation de pression est nulle, la pression augmente suivant une courbe en S caractéristique. Si nous définissons la vitesse de la réaction par  $\frac{dP}{dt}$ , cette vitesse nulle pendant la période d'induction,

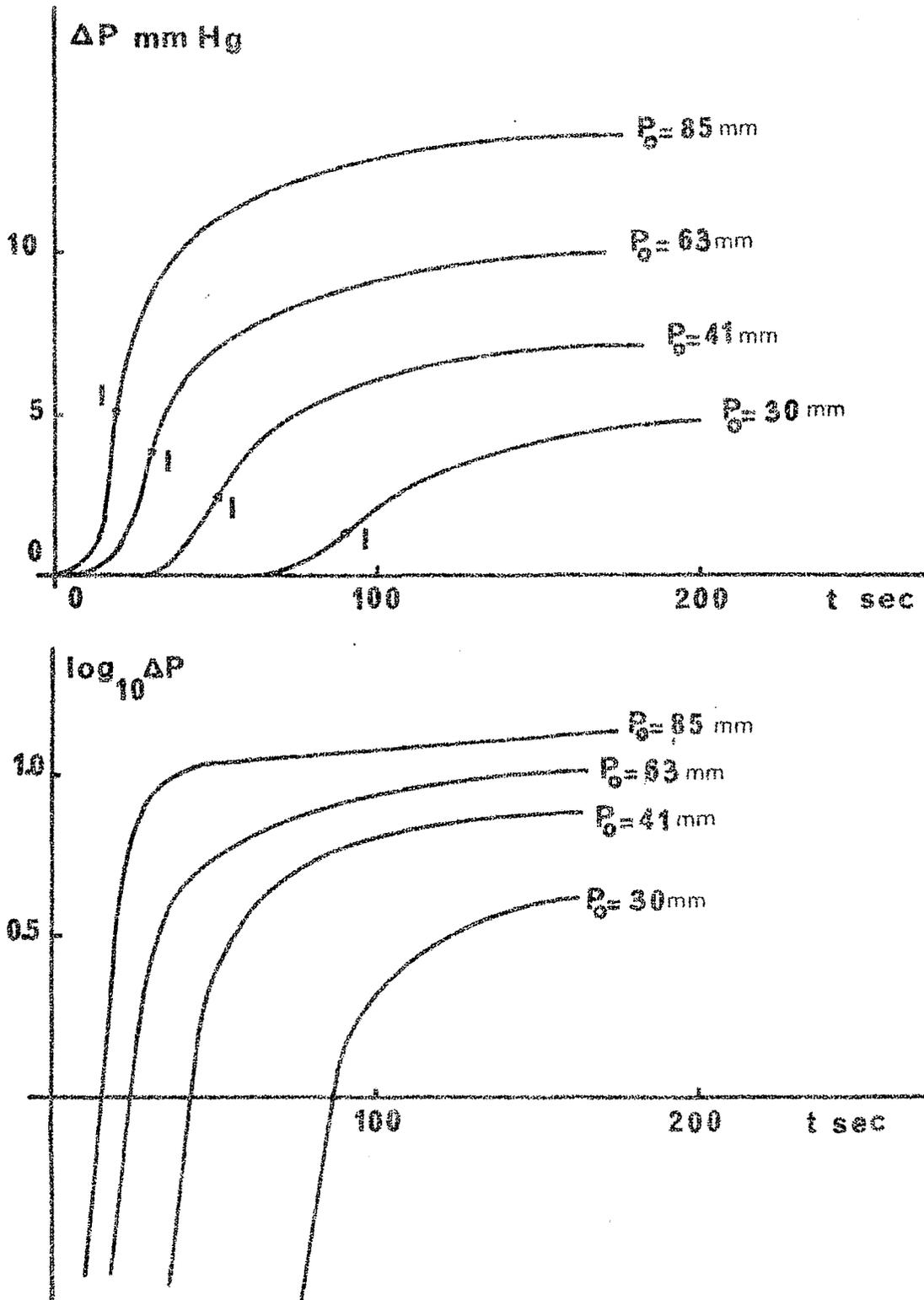


Fig. no 15 : famille de courbes  $\Delta P$  vs temps et leurs transformées  $\log_{10} \Delta P$  vs temps, montrant la variation exponentielle jusqu'au point I.  $\theta = 360^\circ\text{C}$ ;  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ;  $P_0$  variable.

croît jusqu'au point I où elle est maximum pour décroître ensuite.

- b1) Variation exponentielle jusqu'au point I: le début de la variation  $\Delta P$  en fonction du temps a une accélération exponentielle et peut être représenté par l'équation:

$$\text{III } \Delta P = N e^{\phi t}$$

$\phi$  est la constante d'accélération (seconde<sup>-1</sup>).

Cette équation a été vérifiée sous la forme

$$\log_{10} \Delta P = \frac{1}{2.3} \phi t + \log_{10} N \quad (\text{Figure 15}).$$

- b2) Recherche de l'équation  $\Delta P = f(t)$  de la variation de pression en fonction du temps:

Les variations sigmoïdales de  $\Delta P$  nous suggèrent une réaction en chaîne ramifiée d'allure autocatalytique: le traitement mathématique d'une telle réaction a été étudié par SEMENOV (45) (annexe no 4) qui propose l'équation:

$$\Delta P = \frac{P_{\infty} - P_0}{1 + e^{-\phi(t-t_{\max})}}$$

$$\text{ou IV } \ln \frac{P - P_0}{P_{\infty} - P} = \phi(t - t_{\max})$$

Cette équation représente une courbe  $\Delta P$ /temps sigmoïdale qui est symétrique par rapport au point d'inflexion I: en effet en ce point  $\frac{d^2P}{dt^2} = 0$ ,  $t = t_{\max}$  et  $P_I = \frac{P_{\infty} + P_0}{2}$ .

Nous remarquons sur la famille de courbes de la figure no 15 que l'ordonnée du point I est d'autant plus inférieure à

$\frac{P_{\infty} + P_0}{2}$  que  $P_0$  est plus élevée: pour tenir compte mathématiquement de cette remarque, nous avons essayé de représenter les courbes  $\Delta P$ /temps par l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dP}{dt} = k(P - P_0 + C) (P_{\infty} - P)$$

où  $C$  est un coefficient ajustable ayant les dimensions d'une pression, calculé de façon à obtenir le meilleur accord entre les courbes théorique et expérimentale:

Nous obtenons la variation de  $P$  avec le temps  $t$  par intégration:

$$\text{Ln} \frac{P - P_0 + C}{P_{\infty} - P} = k(P_{\infty} - P_0 + C) t + \text{constante.}$$

La constante est calculée en tenant compte des conditions initiales: au temps  $t = 0$   $P = P_0$ , d'où constante =  $\text{Ln} \frac{C}{P_{\infty} - P_0}$ .

Nous obtenons l'équation:

$$\text{Ln} \frac{P - P_0 + C}{P_{\infty} - P} = k(P_{\infty} - P_0 + C) t + \text{Ln} \frac{C}{P_{\infty} - P_0}$$

Le temps  $t_{\text{max}}$  est défini par le point I où la vitesse  $\frac{dP}{dt}$  est maximum, soit  $\frac{d^2P}{dt^2} = 0$   $\frac{d^2P}{dt^2} = k \frac{dP}{dt} (P_{\infty} - 2P + P_0 + C)$  qui s'annule pour  $P_I = \frac{P_{\infty} + P_0 - C}{2}$ : en prenant des valeurs de  $C$  positives,  $P_I$  est inférieur à  $\frac{P_{\infty} + P_0}{2}$ , ce qui justifie à posteriori l'introduction du coefficient  $C$ .

$$\text{Nous obtenons } t_{\text{max}} = \frac{\text{Ln}[(P_{\infty} - P_0)/C]}{k(P_{\infty} - P_0 + C)}$$

$$\text{En posant } a = \text{Ln} \frac{P_{\infty} - P_0}{C}, \quad t_{\text{max}} = \frac{a}{k(P_{\infty} - P_0 + C)},$$

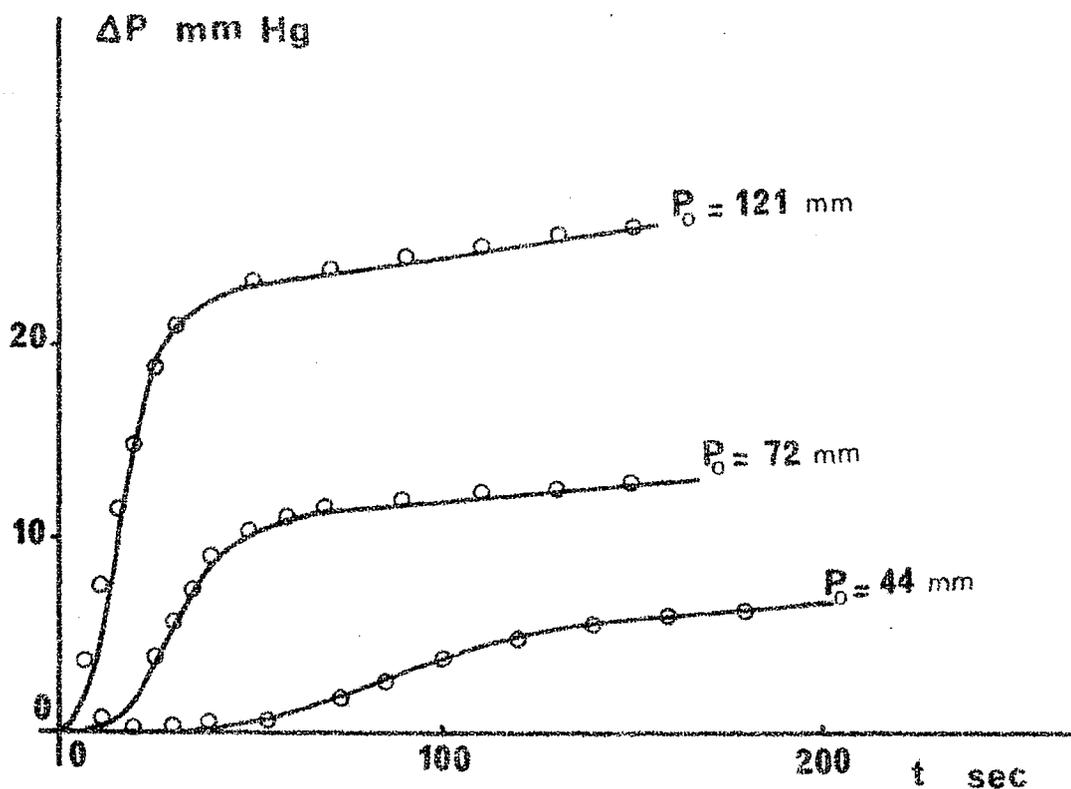


Fig. no 16 : expression mathématique de la variation de pression d'une combustion lente

$$V \quad \ln \frac{P - P_0 + C}{P_\infty - P} = \frac{a}{t_{\max}} (t - t_{\max})$$

$\theta = 360^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur Vycor R. V. 1 .

— enregistrement expérimental

○ valeurs calculées déduites de l'équation V

Tableau no 8

Valeurs calculées déduites de l'expression mathématique V de l'augmentation de pression.

$$V \quad \ln \frac{P - P_0 + C}{P_\infty - P} = \frac{a}{t_{\max}} (t - t_{\max})$$

$\theta = 360^\circ\text{C}$  ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1 .

$P_0$ mm Hg	121.0	72.0	44.0
$P_\infty - P_0$ (mm Hg)	25.7	13.0	6.1
a	0.53	1.16	5.24
C (mm Hg)	15.2	4.1	0.03
$\frac{a}{t_{\max}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	0.058	0.044	0.063
$t_{\max}$ (sec)	9	26	84
$P_\infty - P_0 + C$ (mm Hg)	40.9	17.1	6.1
$k = \frac{a}{t_{\max} (P_\infty - P_0 + C)}$ ( $\text{mm Hg}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$10.40 \cdot 10^{-3}$
$\frac{P_\infty + P_0 - C}{2} = P_I$ (mm Hg)	126.3	76.5	47
$\Delta P_I$ (mm Hg)	5.3	4.5	3.0
$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} = k \left(\frac{P_\infty - P_0 + C}{2}\right)^2$ (mm Hg / sec)	2.39	0.76	0.39

Tableau no 9

Comparaison entre les valeurs calculées par V et les valeurs expérimentales.

$\theta = 360^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur Vycor R. V. 1

$P_{\text{O}}$ mm Hg	valeurs expérimentales	valeurs calculées	
121	$t_{\text{max}}$	9	10
	$\Delta P_{\text{I}}$	5.3	5.5
	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$	2.39	2.60
72	$t_{\text{max}}$	26	28
	$\Delta P_{\text{I}}$	4.5	4.5
	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$	0.76	0.62
44	$t_{\text{max}}$	84	82
	$\Delta P_{\text{I}}$	3.0	2.7
	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$	0.39	0.34

nous obtenons finalement la variation de P en fonction du temps:

$$V \quad \text{Ln} \frac{P - P_0 + C}{P_\infty - P} = \frac{a}{t_{\max}} (t - t_{\max}) .$$

Nous pouvons rapprocher l'équation obtenue de celle de SEMENOV

$$IV \quad \text{Ln} \frac{P - P_0}{P_\infty - P} = \phi(t - t_{\max}) ,$$

nous pouvons identifier  $a/t_{\max}$  à  $\phi$ , C tenant compte dans notre équation de l'asymétrie des courbes par rapport au point I.

La figure no 16, les tableaux 8 et 9 dans lesquels nous comparons les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques, indiquent que l'équation V s'applique raisonnablement bien.

### 3.B.2 VARIATIONS DE $\Delta P_\infty$ , $t_{\max}$ , DE LA VITESSE MAXIMUM $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ ET DE LA CONSTANTE D'ACCELERATION $\phi$ EN FONCTION DE $P_0$ , $\theta$ et $\gamma$

La constante d'accélération  $\phi$  sera définie à partir de l'équation

$$III \quad \Delta P = N e^{\phi t} .$$

a) Influence de la pression totale  $P_0$ :

a1) Famille de courbes: les figures 18, 19 et 20 représentent les variations de pression  $\Delta P$  en fonction du temps pour différentes valeurs de  $P_0$ ,  $\theta$  et  $\gamma$ .

Remarquons les enregistrements curieux de la famille de courbes a de la figure 20: l'allure exponentielle jusqu'au point I est suivie par un "arrêt" apparent de la réaction, puisque la pression demeure stationnaire. Il ne peut s'agir de flamme froide car celle-ci est toujours suivie d'une augmentation con-

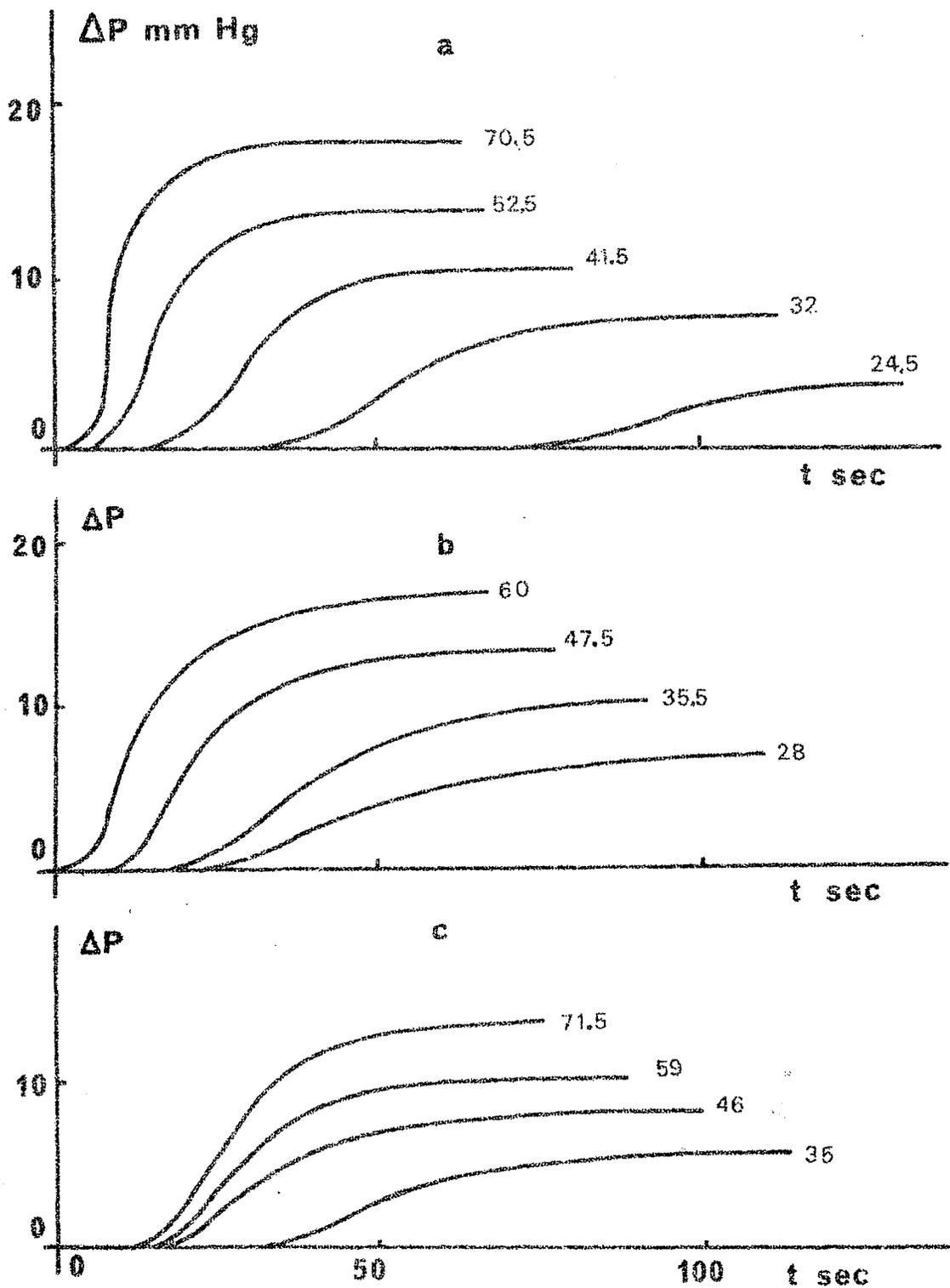


Fig. no 18 : famille de courbes à 420°C - réacteur Vycor R. V. 1 .

(a)  $\frac{Y}{1-Y} = 2$ , (b)  $\frac{Y}{1-Y} = 1$ , (c)  $\frac{Y}{1-Y} = \frac{1}{2}$

les chiffres indiquent les pressions initiales  $P_0$  (mm Hg)

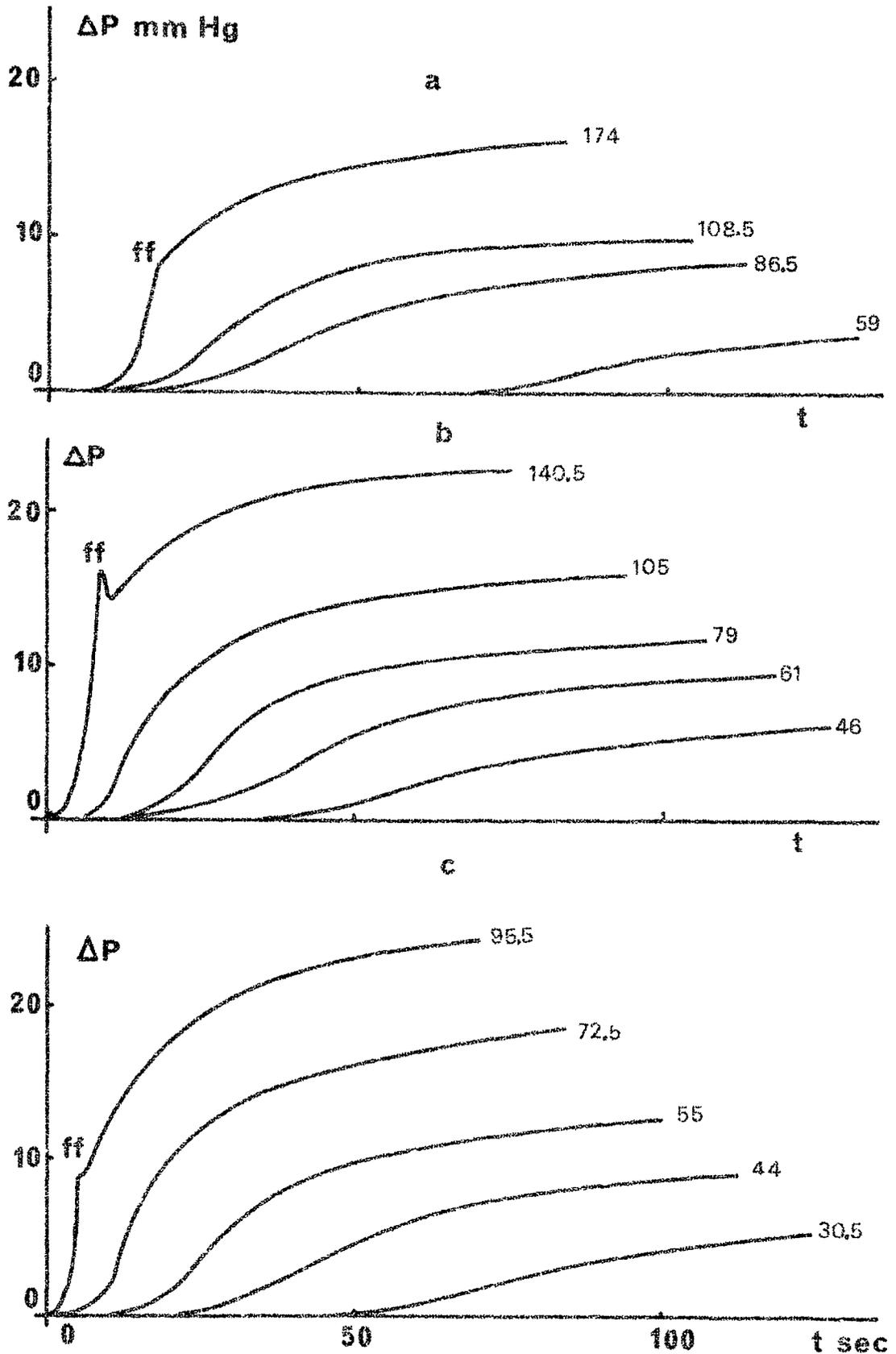


Fig. no 19 : famille de courbes à  $360^\circ\text{C}$  - réacteur Vycor R. V. 1 .

(a)  $\frac{Y}{1-Y} = 0.21$  (b)  $\frac{Y}{1-Y} = 0.40$  (c)  $\frac{Y}{1-Y} = 0.85$

(ff = flamme froide)

les chiffres indiquent les pressions initiales  $P_0$  (mm Hg)

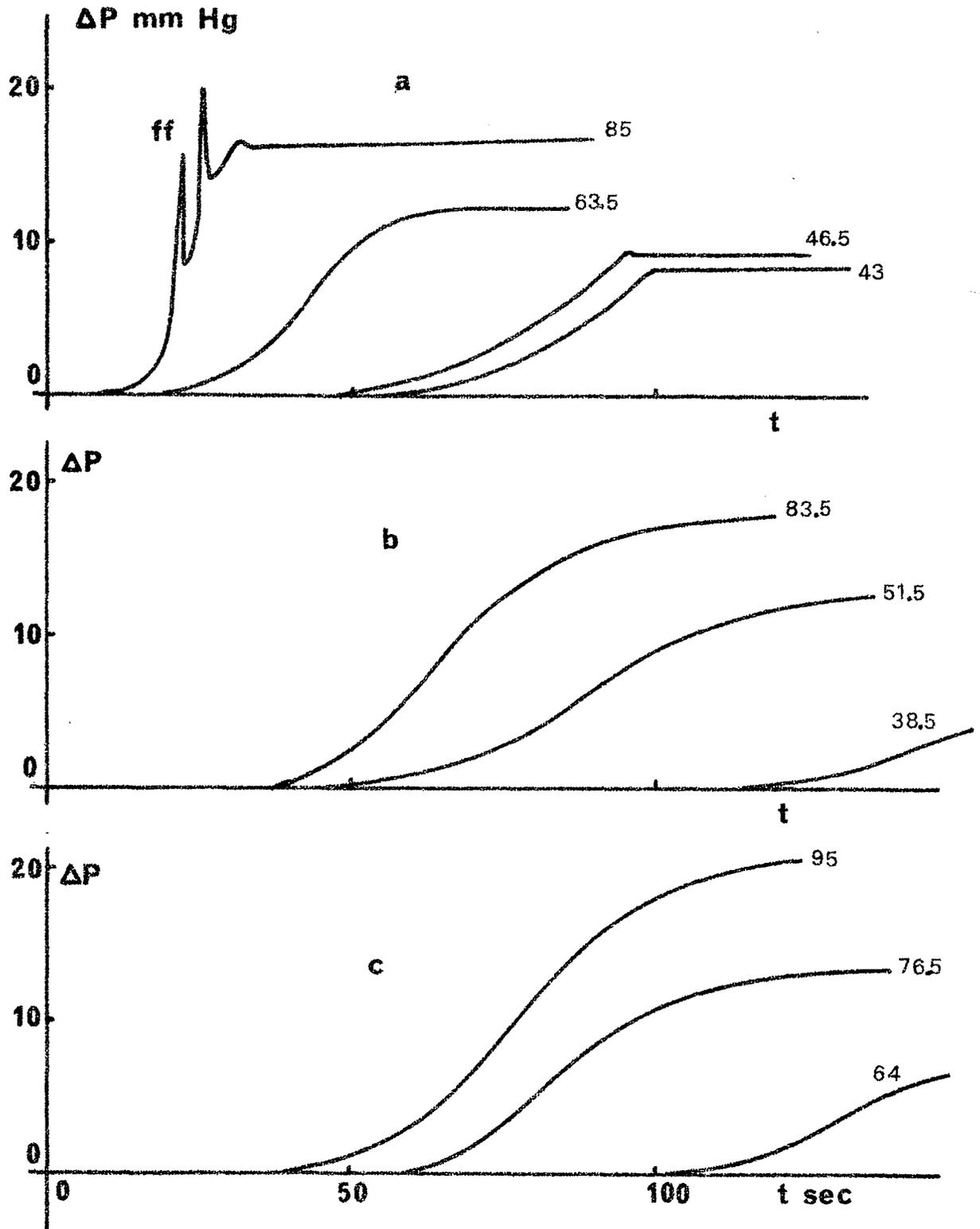


Fig. no 20 : famille de courbes à 330°C - réacteur Vycor R. V. 1 .

(a)  $\frac{\gamma}{1-\gamma} = 2$  (b)  $\frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{5}{4}$  (c)  $\frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{1}{2}$

(ff = flamme froide)

les chiffres indiquent les pressions initiales  $P_0$  (mm Hg)

sécutive de pression (figure 10). Cette allure de courbe nous fait penser au "pic d'arrêt" de LUCQUIN (50), caractérisé par une brusque émission lumineuse qui se produit en fin de réaction au moment où l'oxygène a pratiquement été entièrement consommé par la combustion de l'hydrocarbure. Ce pic d'arrêt ne s'observe que pour des mélanges riches en hydrocarbures et dans un intervalle de température relativement restreint (vers 300°C). Ce pic d'arrêt coïncide aussi avec la disparition de l'effet thermique de la combustion lente observé par VANPEE (51). Nous avons analysé les produits de la combustion lente du mélange  $2\text{CH}_2\text{CO}:10_2$  de pression initiale  $P_0 = 46.6$  mm Hg à 330°C, et constaté que l'oxygène est presque entièrement consommé au moment où la pression devient stationnaire: il nous est cependant difficile de parler de "pic d'arrêt", n'ayant pas enregistré la luminescence et l'effet thermique d'une telle combustion, si nous voulons nous en tenir à la définition rigoureuse de LUCQUIN. Si nous ne considérons que les variations sigmoïdales  $\Delta P/\text{temps}$ , nous remarquons que pour une température et un mélange donnés,  $\Delta P_\infty$ ,  $(1/t_{\text{max}})$ ,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$  et  $\phi$  sont des fonctions croissantes de la pression initiale  $P_0$ .

- a2) Définition des ordres apparents par rapport à  $P_0$ : les expressions mathématiques suivantes expriment les variations de  $\Delta P_\infty$ , de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$ , de  $t_{\text{max}}$  et de  $\phi$  en fonction de  $P_0$  :

$$\Delta P_{\infty} = \alpha_1 P_0 \quad \alpha_1 \text{ est un nombre pur}$$

$$\left( \frac{dP}{dt} \right)_{\max} = \alpha_2 (P_0)^n \quad \alpha_2 \text{ a les dimensions } (\text{mm Hg})^{1-n} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$t_{\max} = \alpha_3 (P_0)^m \quad \alpha_3 \text{ a les dimensions } (\text{mm Hg})^{-m} \cdot \text{sec}$$

$$\phi = \alpha_4 (P_0)^q \quad \alpha_4 \text{ a les dimensions } (\text{mm Hg})^{-q} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Ces expressions nous ont permis de calculer les constantes

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$  et surtout de déterminer les ordres apparents  $n$ ,  $m$  et  $q$  de  $\left( \frac{dP}{dt} \right)_{\max}$ , de  $t_{\max}$  et de  $\phi$  relativement à  $P_0$ .

a3) Résultats: nous avons représenté à titre d'exemple sur les figures 21, 22, 23 et 24 les variations de  $\Delta P_{\infty}$ , de  $t_{\max}$ , de  $\left( \frac{dP}{dt} \right)_{\max}$  et de  $\phi$  en fonction de  $P_0$  pour les combustions lentes de mélanges  $2\text{CH}_2\text{CO}:1\text{O}_2$  à  $330^\circ\text{C}$ .

En général les points expérimentaux sont obtenus par une suite d'expériences où  $P_0$  ne varie pas de façon monotone.

Les valeurs des ordres apparents ont été calculés aux températures de  $330^\circ\text{C}$ ,  $360^\circ\text{C}$  et  $420^\circ\text{C}$  pour différents mélanges:

les résultats sont inscrits dans les tableaux 10a, b et c.

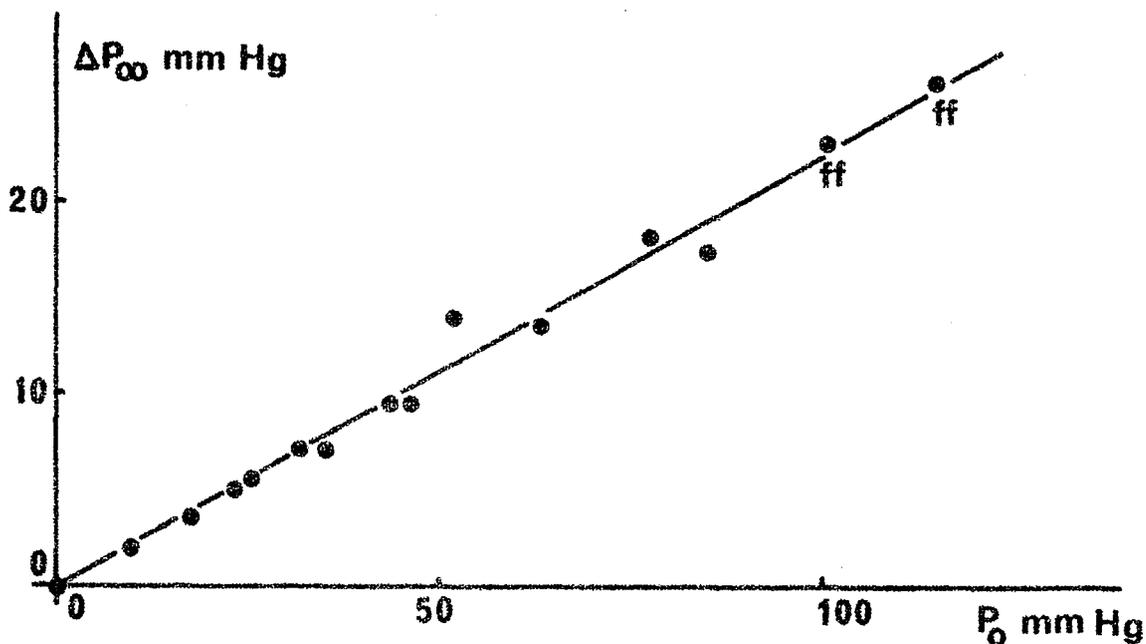


Fig. no 21 : variation de  $\Delta P_{\infty}$  avec  $P_0$   
 $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$ ,  $\theta = 330^\circ\text{C}$ , réacteur R. V. 1 .  
 (ff = flamme froide).

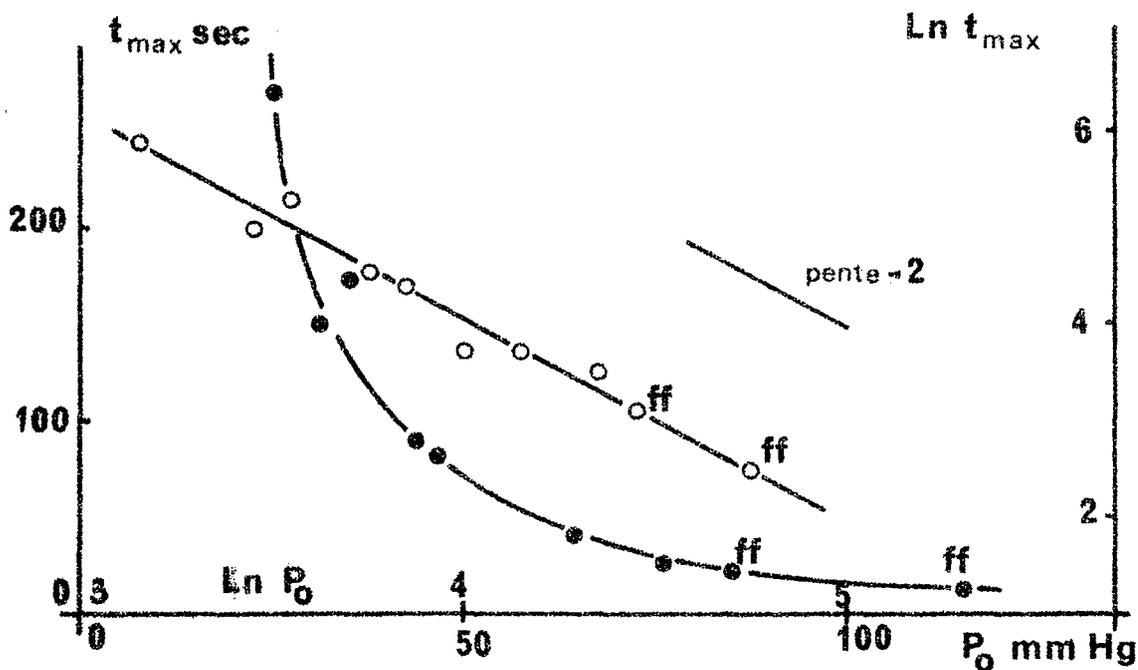


Fig. no 22 : variation de  $t_{\max}$  avec  $P_0$   
 $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$ ,  $\theta = 330^\circ\text{C}$ , réacteur R. V. 1 .  
 (ff = flamme froide)

- $t_{\max}$  en fonction de  $P_0$
- $\text{Ln } t_{\max}$  en fonction de  $\text{Ln } P_0$

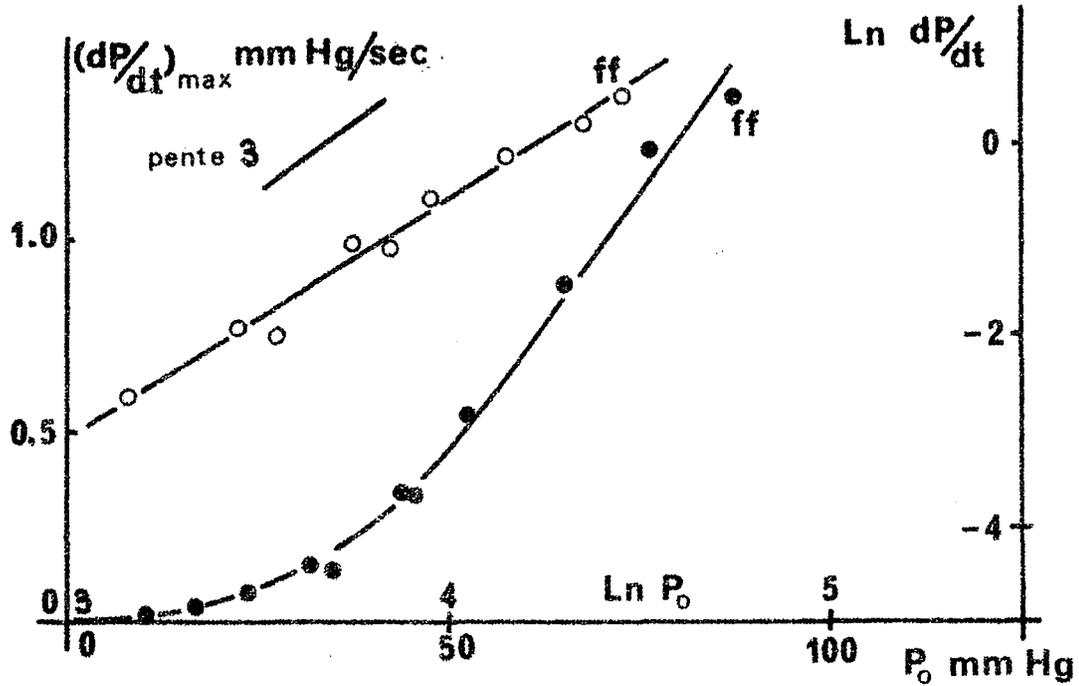


Fig. no 23 : variation de  $(\frac{dP}{dt})_{\max}$  avec  $P_0$

$\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  $\theta = 330^\circ\text{C}$ , réacteur R. V. 1 .

•  $(\frac{dP}{dt})_{\max}$  en fonction de  $P_0$  ff = flamme froide

○  $\text{Ln } (\frac{dP}{dt})_{\max}$  en fonction de  $\text{Ln } P_0$

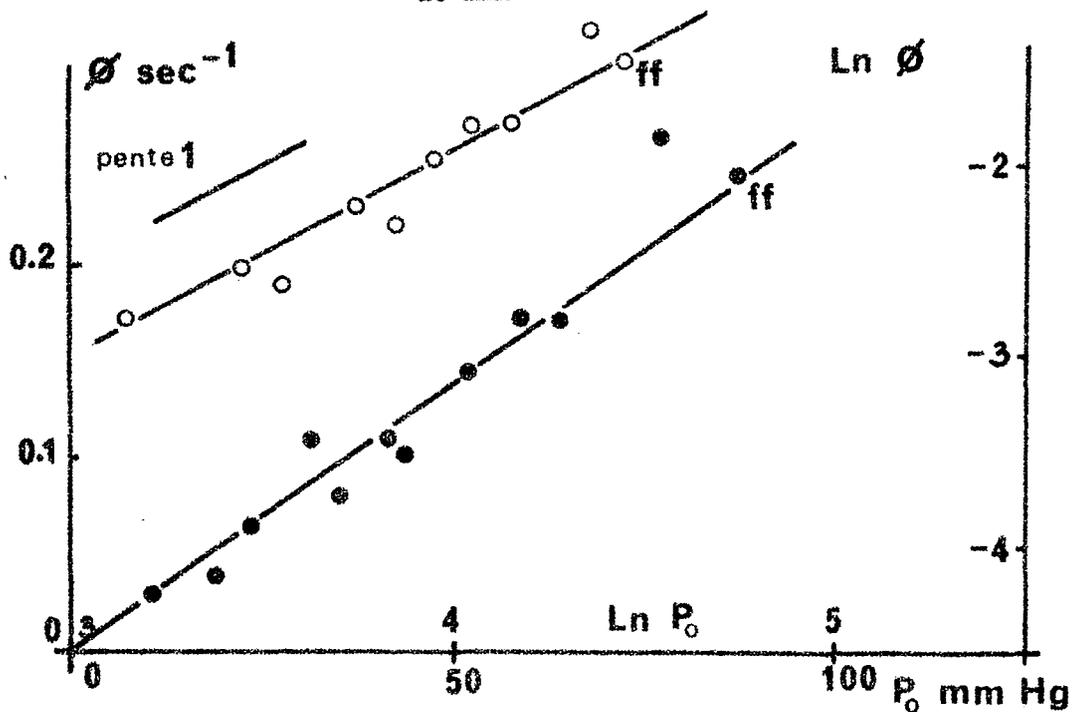


Fig. no 24 : variation de la constante d'accélération  $\phi$  avec  $P_0$ ;

$\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$ ,  $\theta = 330^\circ\text{C}$ , réacteur R. V. 1 .

•  $\phi$  en fonction de  $P_0$

○  $\text{Ln } \phi$  en fonction de  $\text{Ln } P_0$

ff = flamme froide

Tableau no 10

Influence de la pression initiale  $P_0$  sur les différents paramètres  $\Delta P_\infty$ ,  $t_{\max}$ ,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  et  $\phi$  à différentes températures et pour différents mélanges cétène-oxygène.

$$\Delta P_\infty = \alpha_1 \cdot P_0$$

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} = \alpha_2 \cdot (P_0)^n \quad \text{Ln} \left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} = \text{Ln} \alpha_2 + n \cdot \text{Ln} P_0$$

$$t_{\max} = \alpha_3 (P_0)^m \quad \text{Ln} t_{\max} = \text{Ln} \alpha_3 + m \cdot \text{Ln} P_0$$

$$\phi = \alpha_4 (P_0)^q \quad \text{Ln} \phi = \text{Ln} \alpha_4 + q \cdot \text{Ln} P_0$$

(Ln = logarithme népérien)

Tableau 10a  $\theta = 330^\circ\text{C}$ 

$\frac{\gamma}{1-\gamma}$	$\alpha_1$	n	Ln $\alpha_2$	m	Ln $\alpha_3$	q	Ln $\alpha_4$
0.5	0.18	2.66	-12.6	-1.96	12.9	1.00	-6.5
	$\pm 0.01$	$\pm 0.10$	$\pm 0.4$	$\pm 0.12$	$\pm 0.5$	$\pm 0.08$	$\pm 0.3$
1.0	0.28	2.74	-12.0	-2.09	12.7	1.01	-6.4
	$\pm 0.02$	$\pm 0.15$	$\pm 0.6$	$\pm 0.24$	$\pm 0.9$	$\pm 0.11$	$\pm 0.4$
1.5	0.27	2.68	-11.3	-2.11	12.6	1.02	-6.1
	$\pm 0.02$	$\pm 0.18$	$\pm 0.3$	$\pm 0.19$	$\pm 0.6$	$\pm 0.08$	$\pm 0.3$
2.0	0.25	2.64	-11.0	-2.15	12.6	1.01	-6.0
	$\pm 0.01$	$\pm 0.21$	$\pm 0.7$	$\pm 0.21$	$\pm 0.8$	$\pm 0.13$	$\pm 0.5$

Tableau 10b  $\theta = 360^{\circ}\text{C}$ 

$\frac{\gamma}{1-\gamma}$	$\alpha_1$	n	$\text{Ln } \alpha_2$	m	$\text{Ln } \alpha_3$
0.85	0.32 $\pm 0.03$	3.42 $\pm 0.20$	-14.0 $\pm 1.0$	-2.04 $\pm 0.11$	11.3 $\pm 0.5$
0.72	0.28 $\pm 0.02$	2.92 $\pm 0.18$	-12.9 $\pm 0.8$	-2.02 $\pm 0.15$	10.9 $\pm 0.3$
0.50	0.21 $\pm 0.01$	2.77 $\pm 0.17$	-12.4 $\pm 0.7$	-1.68 $\pm 0.15$	10.5 $\pm 0.2$
0.40	0.17 $\pm 0.01$	2.76 $\pm 0.11$	-12.6 $\pm 0.5$	-2.25 $\pm 0.10$	12.9 $\pm 0.2$
0.28	0.13 $\pm 0.01$	3.24 $\pm 0.28$	-15.3 $\pm 1.2$	-2.71 $\pm 0.27$	15.8 $\pm 1.7$
0.21	0.12 $\pm 0.01$	3.00 $\pm 0.20$	-14.7 $\pm 0.9$	-1.64 $\pm 0.21$	11.2 $\pm 0.3$

Tableau 10c  $\theta = 420^{\circ}\text{C}$ 

$\frac{\gamma}{1-\gamma}$	$\alpha_1$	n	$\text{Ln } \alpha_2$	m	$\text{Ln } \alpha_3$	q	$\text{Ln } \alpha_4$
0.5	0.19 $\pm 0.01$	3.03 $\pm 0.21$	-12.6 $\pm 0.4$	-1.91 $\pm 0.06$	10.6 $\pm 0.2$	1.89 $\pm 0.06$	-8.7 $\pm 0.2$
1.0	0.33 $\pm 0.02$	3.05 $\pm 0.05$	-11.8 $\pm 0.1$	-2.28 $\pm 0.10$	11.5 $\pm 0.4$	2.23 $\pm 0.14$	-9.1 $\pm 0.5$
1.5	0.30 $\pm 0.01$	3.00 $\pm 0.03$	-11.8 $\pm 0.2$	-2.12 $\pm 0.09$	11.5 $\pm 0.5$	2.13 $\pm 0.15$	-8.5 $\pm 0.4$
2.0	0.27 $\pm 0.01$	2.97 $\pm 0.04$	-11.6 $\pm 0.2$	-2.16 $\pm 0.07$	11.4 $\pm 0.3$	1.92 $\pm 0.22$	-8.2 $\pm 0.8$

- a4) Commentaires: nous avons porté sur le graphique no 25 les variations de  $\alpha_1$  en fonction du rapport de mélange  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$ .
- la constante  $\alpha_1$  passe par un maximum pour  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$  voisin de 1, soit pour un mélange équimolaire cétène-oxygène, aux deux températures de 420°C et 330°C.
  - les ordres apparents n, m et q varient peu avec  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$ , et sont surtout sensibles à la température.
  - l'ordre n de la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  par rapport à  $P_0$  a une valeur moyenne égale à 3 à 420°C, résultat identique à celui obtenue par BARNARD et KIRSCHNER (34) à 475°C; à 330°C, la valeur moyenne de n est 2.66.
  - l'ordre m de  $t_{\max}$  par rapport à  $P_0$  varie peu en fonction de la température, et les valeurs calculées se répartissent autour de la moyenne  $m = -2$ .
  - l'ordre q de la constante d'accélération  $\phi$  par rapport à  $P_0$  a des valeurs moyennes respectivement égales à 2 et 1 à 420°C et 330°C.
- Les valeurs moyennes des ordres apparents aux deux températures de 330°C et 420°C sont inscrites dans le tableau no 11.

Tableau no 11

Valeurs moyennes des ordres apparents n, m, et q  
par rapport à  $P_0$   $0.5 \leq \frac{\gamma}{1-\gamma} \leq 2.0$

ordres/ $P_0$	relatifs à	420°C	330°C
n	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	3.01 ± 0.08	2.66 ± 0.16
m	$t_{\max}$	-2.12 ± 0.08	-2.08 ± 0.19
q	$\phi$	2.04 ± 0.14	1.02 ± 0.10

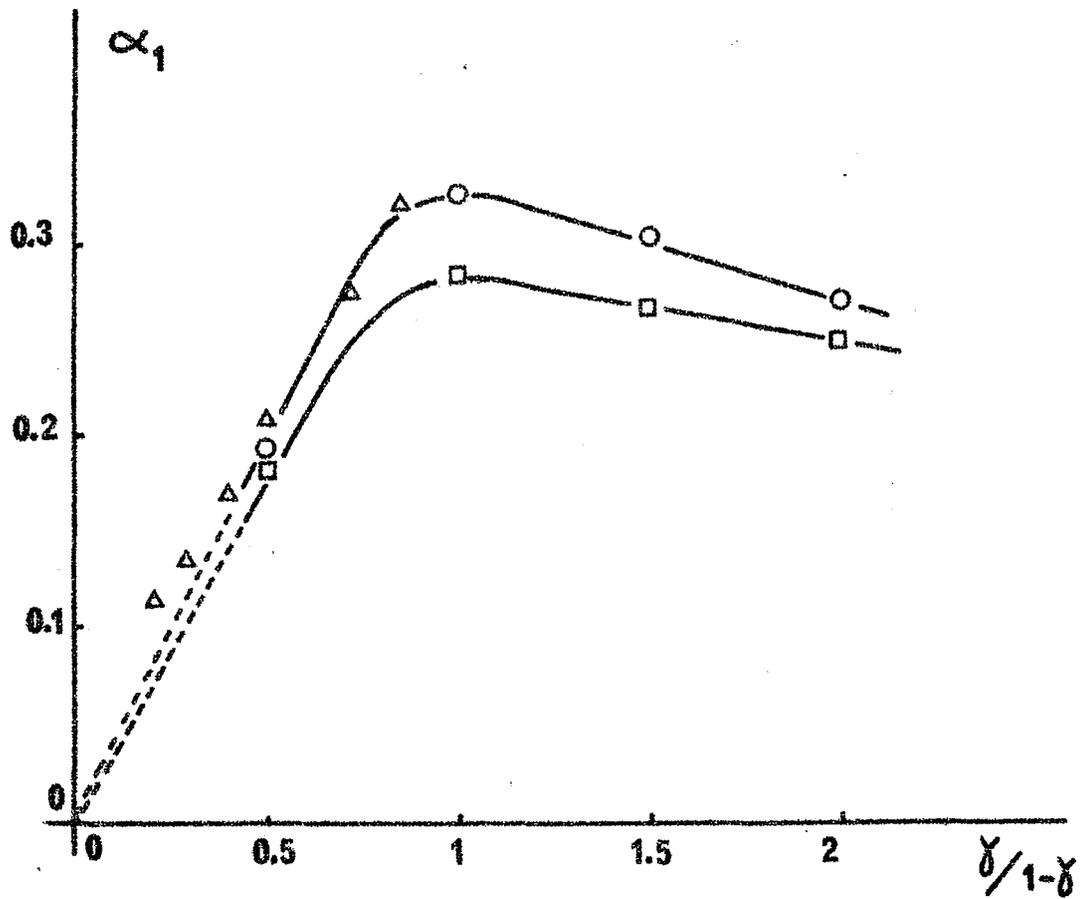


Fig. no 25 : variation de  $\alpha_1$  avec le rapport de mélange  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$ .  
 Réacteur R. V. 1 .  
 $\square$  330°C,  $\triangle$  360°C,  $\circ$  420°C.

- remarquons qu'à 420°C,  $t_{\max}$  et  $\phi$  varient approximativement suivant les puissances  $-2$  et  $+2$  de  $P_o$ . Les produits ( $\phi \cdot t_{\max}$ ) calculés en fonction de  $P_o$  pour deux mélanges cétène-oxygène, sont inscrits dans le tableau no 12. La relation  $\phi \cdot t_{\max} = \text{constante}$  est relativement bien suivie: elle a été vérifiée par exemple pour la combustion de l'hydrogène par KOWALSKY (52 - p. 109).

Tableau no 12

Variation du produit  $\phi \cdot t_{\max}$  avec  $P_o$  à 420°C. Réacteur R. V. 1.

(a)  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:1$

(b)  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$

Tableau no 12a

$P_o$ mm. Hg	$t_{\max}$ sec	$\phi$ sec <sup>-1</sup>	$\phi \cdot t_{\max}$
77.0	4.0	1.40	5.6
60.0	9.4	1.09	10.2
47.5	16.0	0.71	11.3
35.5	30.5	0.34	10.4
28.0	40.5	0.15	6.1
21.5	88	0.11	9.6
16.0	162	0.066	10.7

Tableau no 12b

$P_o$ mm Hg	$t_{\max}$ sec	$\phi$ sec <sup>-1</sup>	$\phi \cdot t_{\max}$
70.5	9.6	1.06	10.2
59.0	13.5	0.81	11.0
52.5	15.4	0.52	8.1

Tableau no 12b (suite)

$P_{O_2}$ mm Hg	$t_{max}$ sec	$\phi$ sec <sup>-1</sup>	$\phi \cdot t_{max}$
41.5	27.6	0.27	7.5
32.0	48.0	0.24	11.8
24.5	93	0.13	11.8

b) Influence de la pression partielle de cétène et d'oxygène:

Aux températures de 420°C, 360°C et 330°C, nous avons étudié l'influence des pressions partielles de cétène  $P_{OCH_2CO}$  et d'oxygène  $P_{O_2}$  sur les différents paramètres cinétiques  $\Delta P_{\infty}$ ,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max}$ ,  $t_{max}$  et  $\phi$ .

b1) Influence de la pression partielle de cétène:

b1.1) Famille de courbes: une famille de courbes correspondant à des combustions de mélanges cétène-oxygène à 330°C à pression d'oxygène constante ( $P_{O_2} = 38.0$  mm Hg) a été représentée sur la figure no 11. Sur la figure no 26, nous représentons une famille montrant les variations  $\Delta P$ /temps à 420°C pour des mélanges à pression d'oxygène constante  $P_{O_2} = 24.0$  mm Hg.

b1.2) - comme nous l'avons fait lors de l'étude précédente, nous pouvons définir des relations exprimant les variations de  $\Delta P_{\infty}$ , de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max}$ , de  $t_{max}$  et de  $\phi$  en fonction de  $P_{OCH_2CO}$ , de la forme:

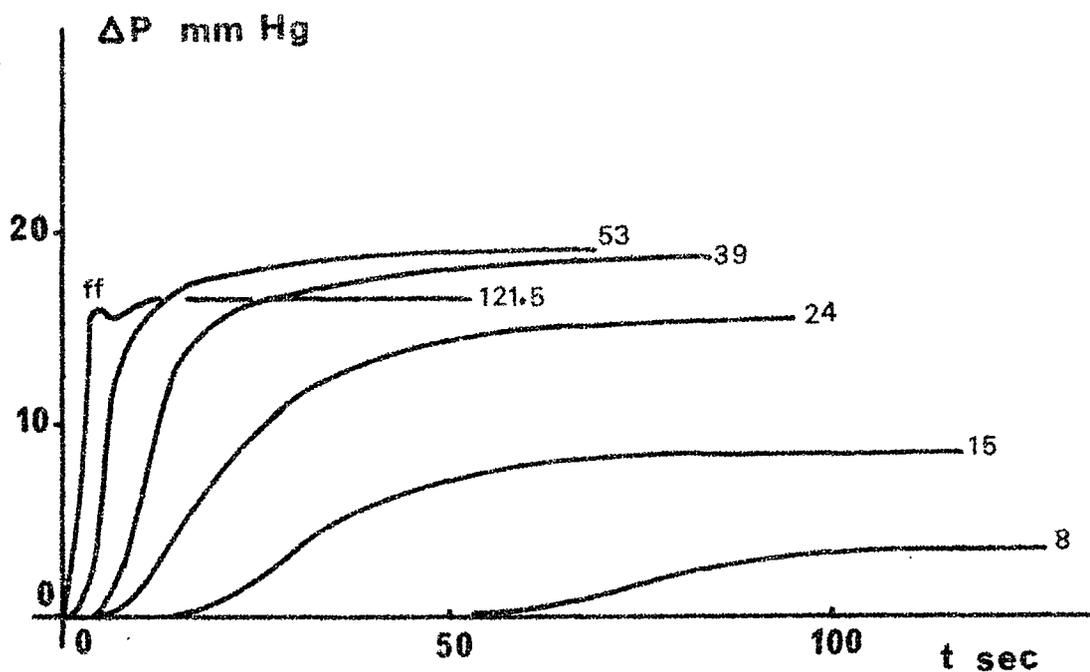


Fig. no 26 : influence de la pression partielle de cétène  $P_{oCH_2CO}$   
famille de courbes à 420°C

$P_{oO_2} = 24.0$  mm Hg = constante,  $P_{oCH_2CO}$  variable

Réacteur R. V. 1 .

Les chiffres indiquent les valeurs des pressions  
partielles de cétène.

$$\begin{aligned} \Delta P_{\infty} &= \alpha_1 \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot P_{\text{OCH}_2\text{CO}} \\ \left( \frac{dP}{dt} \right)_{\text{max}} &= \alpha_2 \cdot \text{CH}_2\text{CO} (P_{\text{OCH}_2\text{CO}})^{n_{\text{CH}_2\text{CO}}} \\ t_{\text{max}} &= \alpha_3 \cdot \text{CH}_2\text{CO} (P_{\text{OCH}_2\text{CO}})^{m_{\text{CH}_2\text{CO}}} \\ \text{et } \phi &= \alpha_4 \cdot \text{CH}_2\text{CO} (P_{\text{OCH}_2\text{CO}})^{q_{\text{CH}_2\text{CO}}} . \end{aligned}$$

Nous définissons ainsi les ordres partiels  $n_{\text{CH}_2\text{CO}}$ ,  $m_{\text{CH}_2\text{CO}}$  et  $q_{\text{CH}_2\text{CO}}$  par rapport au cétène, la pression d'oxygène étant constante.

b1.3) Résultats: la figure no 27 représente la variation de  $\Delta P_{\infty}$  avec la pression partielle de cétène  $P_{\text{OCH}_2\text{CO}}$  aux trois températures de 420°C, 360°C et 330°C.  $\Delta P_{\infty}$  augmente linéairement avec  $P_{\text{OCH}_2\text{CO}}$  tant que cette pression est inférieure à la pression constante d'oxygène  $P_{\text{O}_2}$ . Lorsque  $P_{\text{OCH}_2\text{CO}}$  devient supérieure à  $P_{\text{O}_2}$  la courbe s'infléchit vers l'axe des pressions. Cette inflexion se produit à 360°C à partir d'une pression de cétène égale à 40 mm Hg, donc pratiquement égale à la pression d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 38.0$  mm Hg). A 330°C et 420°C, celle-ci a lieu lorsque la pression de cétène est égale environ aux 3/2 de la pression initiale d'oxygène, soit respectivement 57 mm Hg et 35 mm Hg. Nous avons représenté sur les figures 28, 29 et 30, les variations de  $\left( \frac{dP}{dt} \right)_{\text{max}}$ , de  $t_{\text{max}}$  et de  $\phi$  en fonction de  $P_{\text{OCH}_2\text{CO}}$ , correspondant à la famille de courbes de la figure 26. Le tableau no 13 résume les différentes valeurs des ordres et des constantes calculées aux trois tempéra-

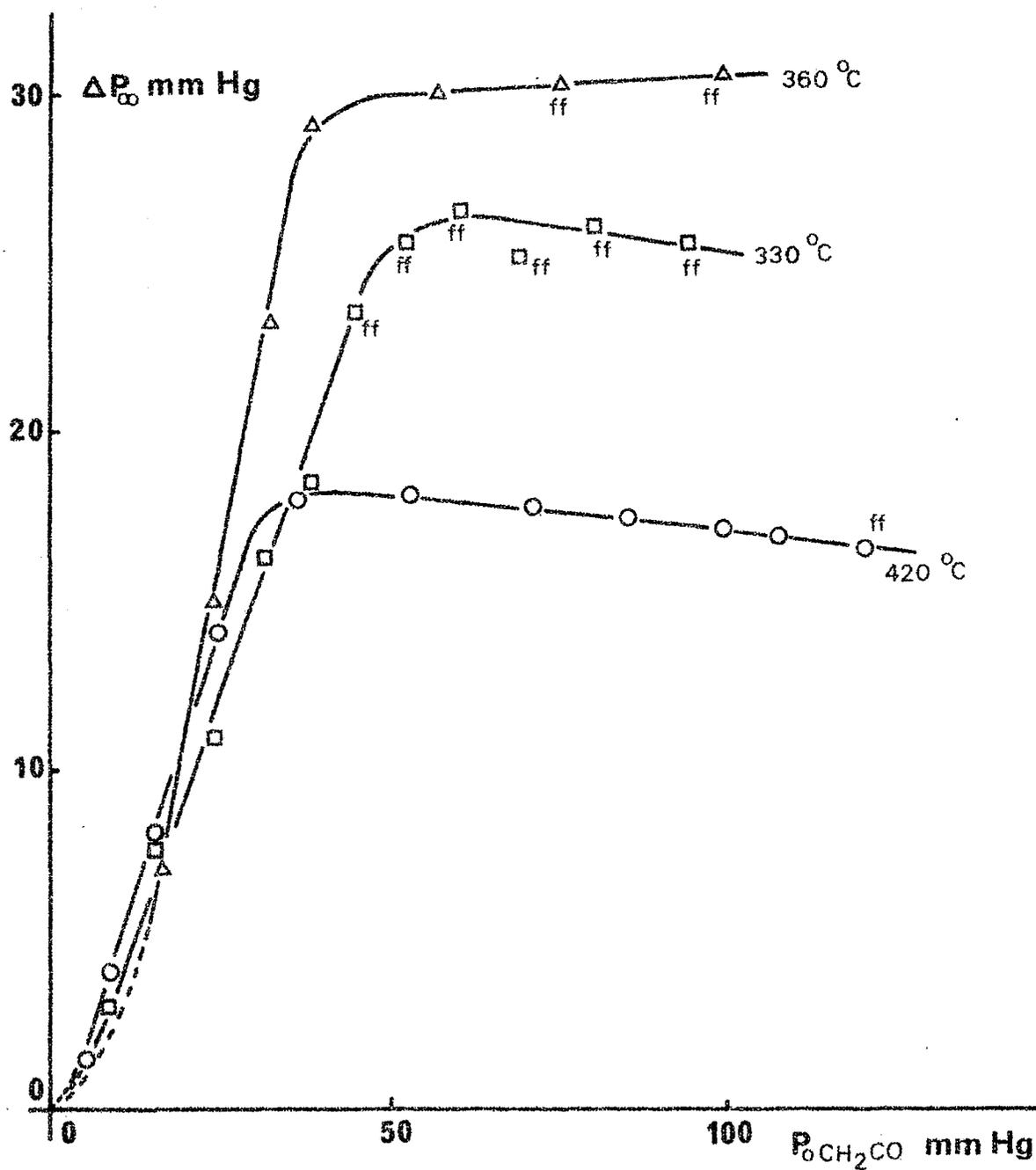


Fig. no 27 : variation de  $\Delta P_{\infty}$  avec  $P_0 \text{CH}_2\text{CO}$   
réacteur R. V. 1 .

(à  $\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 24.0$  mm Hg = constante

à  $\theta = 360^\circ\text{C}$  et  $330^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 38.0$  mm Hg = constante).

(ff = flamme froide)

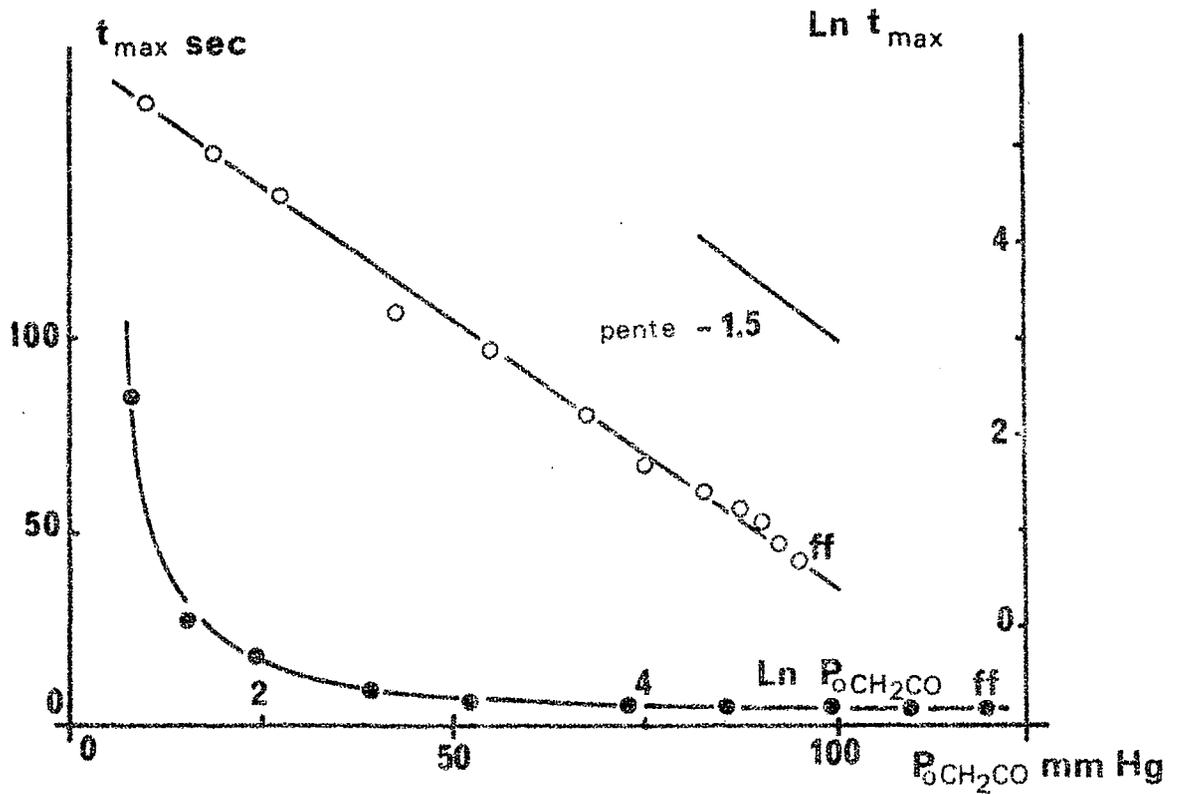


Fig. no 28 : variation de  $t_{max}$  avec  $P_{OCH_2CO}$   
 $\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 24.0$  mm Hg = constante, réacteur R. V. 1  
 ●  $t_{max}$  vs  $P_{OCH_2CO}$   
 ○  $\ln t_{max}$  vs  $\ln P_{OCH_2CO}$  (ff = flamme froide)

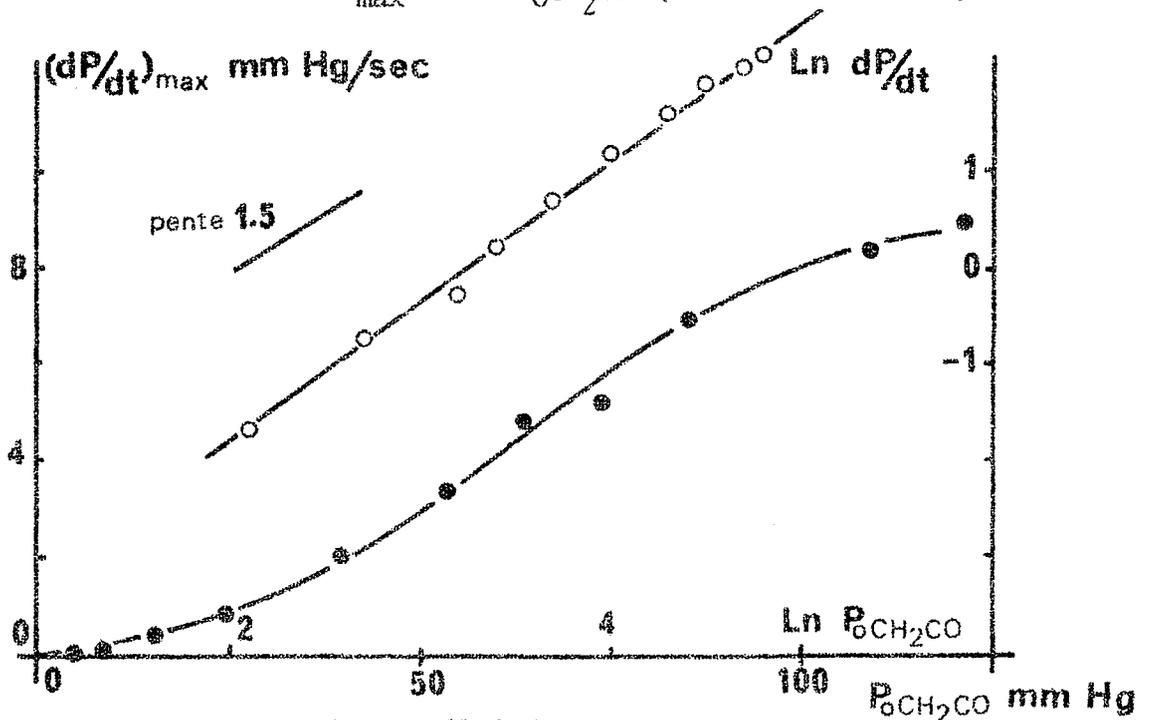


Fig. no 29 : variation de  $(dP/dt)_{max}$  avec  $P_{OCH_2CO}$   
 $\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 24.0$  mm Hg, réacteur R. V. 1  
 ●  $(dP/dt)_{max}$  vs  $P_{OCH_2CO}$   
 ○  $\ln (dP/dt)_{max}$  vs  $\ln P_{OCH_2CO}$

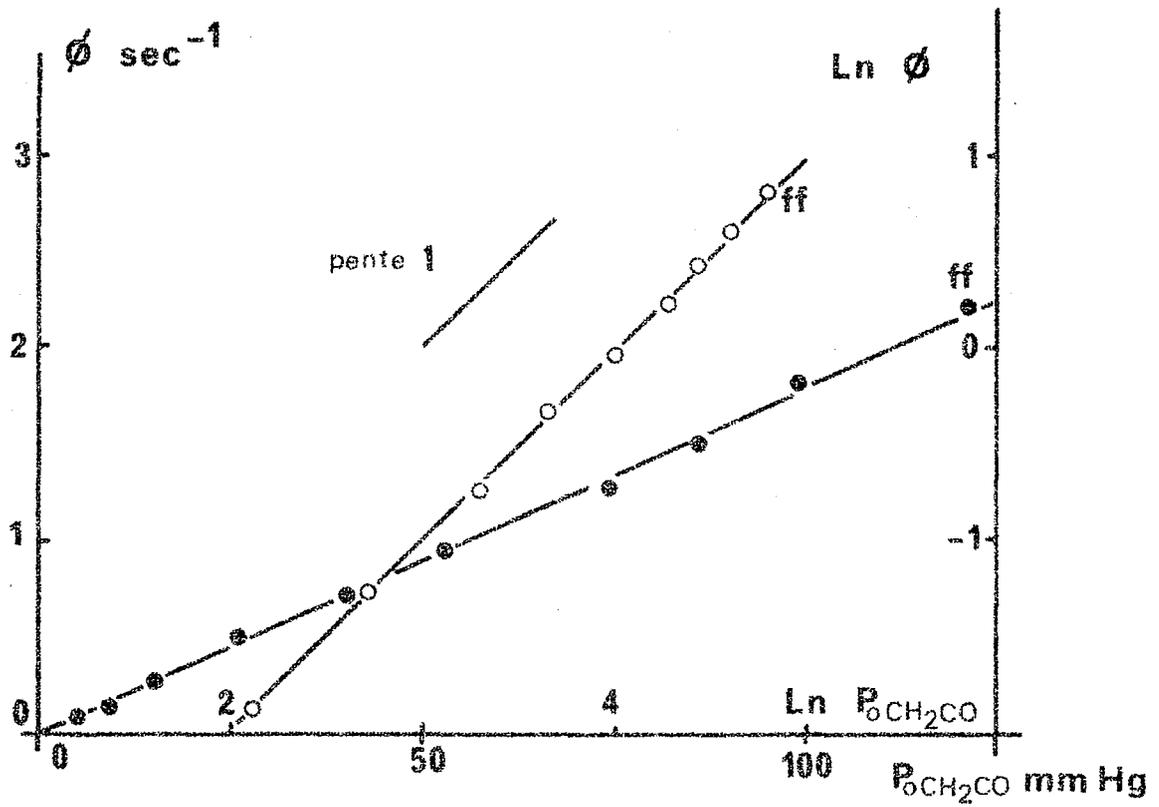


Fig. no 30 : variation de  $\phi$  avec  $P_{OCH_2CO}$   
 $\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 24.0$  mm Hg = constante  
 ●  $\phi$  vs  $P_{OCH_2CO}$   
 ○  $\ln \phi$  vs  $\ln P_{OCH_2CO}$   
 (ff = flamme froide)

tures de 330°C, 360°C et 420°C.

Tableau no 13

Influence de la pression partielle de cétène  $P_{OCH_2CO}$  = valeurs des ordres par rapport au cétène.

ordres $\theta^\circ C$	Ln		Ln		Ln	
	$n_{CH_2CO}$	$\alpha_2, CH_2CO$	$m_{CH_2CO}$	$\alpha_3, CH_2CO$	$q_{CH_2CO}$	$\alpha_4, CH_2CO$
330°C $P_{O_2} = 38.0$	2.12 $\pm 0.07$	-8.0 $\pm 0.2$	-1.65 $\pm 0.06$	9.7 $\pm 0.2$	1.04 $\pm 0.09$	-5.2 $\pm 0.3$
360°C $P_{O_2} = 38.0$	3.03 $\pm 0.05$	-9.8 $\pm 0.2$	-2.28 $\pm 0.08$	11.2 $\pm 0.3$		
420°C $P_{O_2} = 24.0$	1.44 $\pm 0.06$	-4.6 $\pm 0.2$	-1.36 $\pm 0.03$	7.2 $\pm 0.1$	0.97 $\pm 0.03$	-3.9 $\pm 0.1$

b2) Influence de la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ : Ce paragraphe est le symétrique du précédent: nous avons choisi de montrer une famille intéressante de courbes à 330°C, la pression de cétène  $P_{OCH_2CO}$  étant constante, égale à 38.0 mm Hg, celle d'oxygène étant variable.

b2.1) Famille de courbes: (figure no 31). Nous observons des enregistrements identiques à certaines courbes de la famille à la figure no 20. Ces enregistrements caractéristiques s'observent eux-aussi à la même température de 330°C, et pour des pressions partielles  $P_{OCH_2CO}$  supérieures à la pression d'oxygène  $P_{O_2}$ .

Nous remarquons que cet arrêt apparent de la combustion

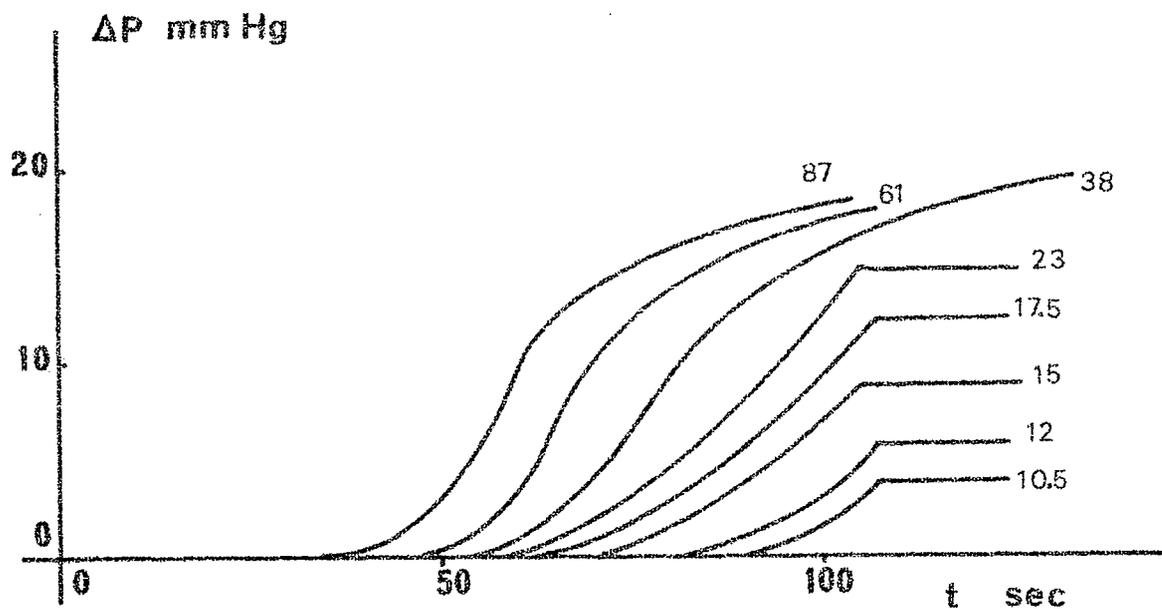


Fig. no 31 : influence de la pression partielle d'oxygène

$\theta = 330^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{OCH}_2\text{CO}} = 38.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$   
réacteur Vycor R. V. 1 .

(les chiffres indiquent les pressions partielles d'oxygène)

se produit, compte tenu des erreurs d'expériences et de la reproductibilité, à un temps constant compris entre 102 et 108 secondes, pour des pressions initiales d'oxygène comprises entre 23 et 10 mm Hg.

L'analyse indique qu'au moment où la pression devient stationnaire, l'oxygène est presque entièrement consommé: cet intervalle de temps mesure donc la consommation d'oxygène, et puisqu'il est pratiquement indépendant de la pression  $P_{O_2}$ , l'ordre par rapport à l'oxygène est probablement un. Lorsque les variations de pression sont les courbes habituelles en S,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  et  $\phi$  sont des fonctions croissantes de la pression d'oxygène, alors que  $t_{\max}$  décroît avec elle.

b2.2) - nous définissons les mêmes expressions qu'au paragraphe b1) représentant les variations de  $\Delta P_{\infty}$ , de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ , de  $t_{\max}$  et de  $\phi$  en fonction de  $P_{O_2}$ .

$$\Delta P_{\infty} = \alpha_{1,O_2} P_{O_2}$$

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} = \alpha_{2,O_2} (P_{O_2})^{n_{O_2}}$$

$$t_{\max} = \alpha_{3,O_2} (P_{O_2})^{m_{O_2}}$$

$$\text{et } \phi = \alpha_{4,O_2} (P_{O_2})^{q_{O_2}}$$

b2.3) Résultats: la figure 32 représente les variations de  $\Delta P_{\infty}$  avec  $P_{O_2}$ . Nous obtenons des variations analogues à celles que nous avons obtenues au paragraphe précédent, la pression d'oxygène étant constante et celle de cétène, variable. Aux trois températures étudiées, les graphiques

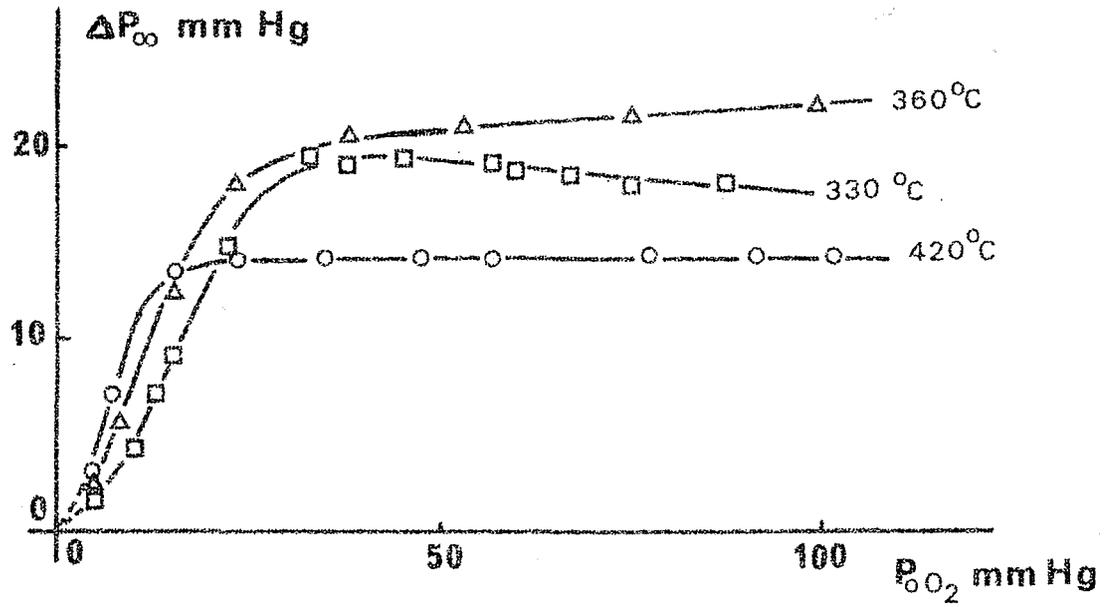


Fig. no 32 : variation de  $\Delta P_{\infty}$  avec la pression partielle d'oxygène

$\theta = 420^{\circ}\text{C}$      $P_{OCH_2CO} = 24.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$   
 $\theta = 360^{\circ}\text{C}$      $P_{OCH_2CO} = 38.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$   
 $\theta = 330^{\circ}\text{C}$      $P_{OCH_2CO} = 38.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$

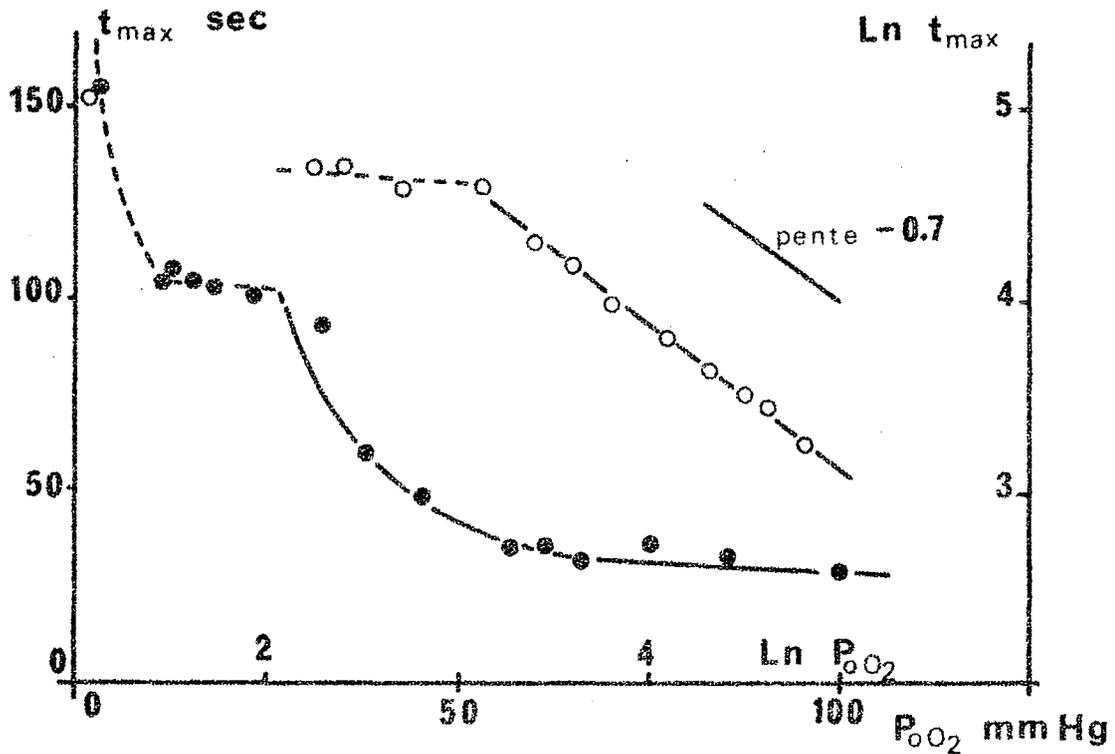


Fig. no 33 : variation de  $t_{\max}$  avec  $P_{O_2}$   
 $P_{O_2}CH_2CO = 38.0$  mm Hg  $\theta = 330^\circ C$  réacteur R. V. 1

●  $t_{\max}$  vs  $P_{O_2}$   
 ○  $\ln t_{\max}$  vs  $\ln P_{O_2}$

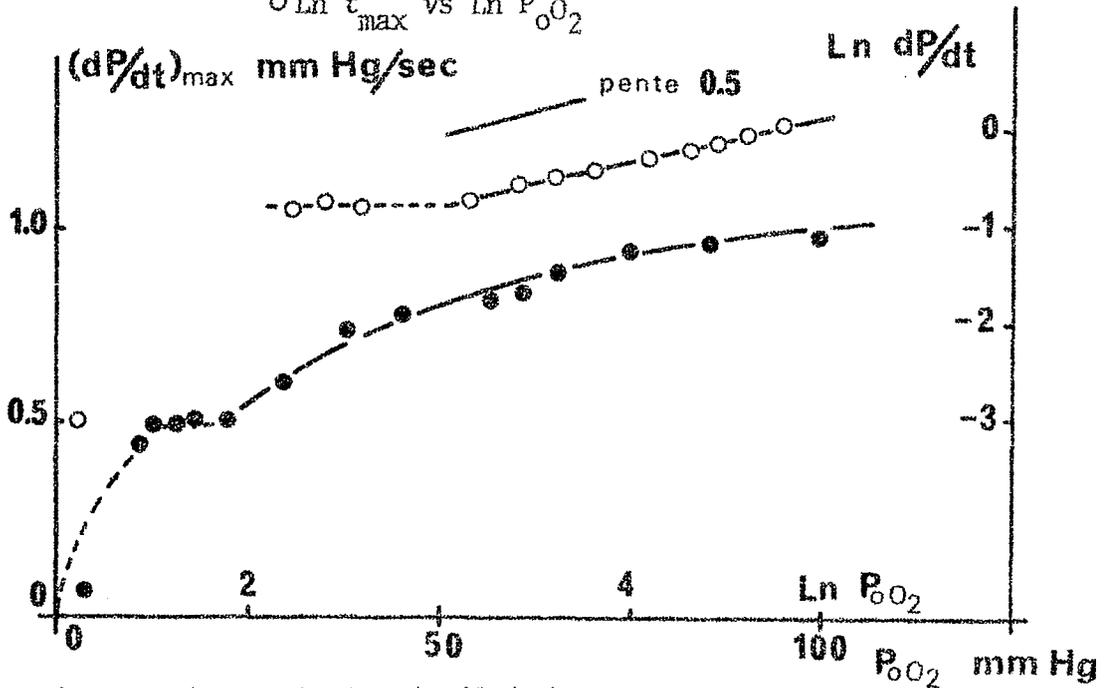


Fig. no 34 : variation de  $(dP/dt)_{\max}$  avec  $P_{O_2}$   
 $P_{O_2}CH_2CO = 37.8$  mm Hg  $\theta = 330^\circ C$  réacteur R. V. 1

●  $(dP/dt)_{\max}$  vs  $P_{O_2}$   
 ○  $\ln (dP/dt)_{\max}$  vs  $\ln P_{O_2}$

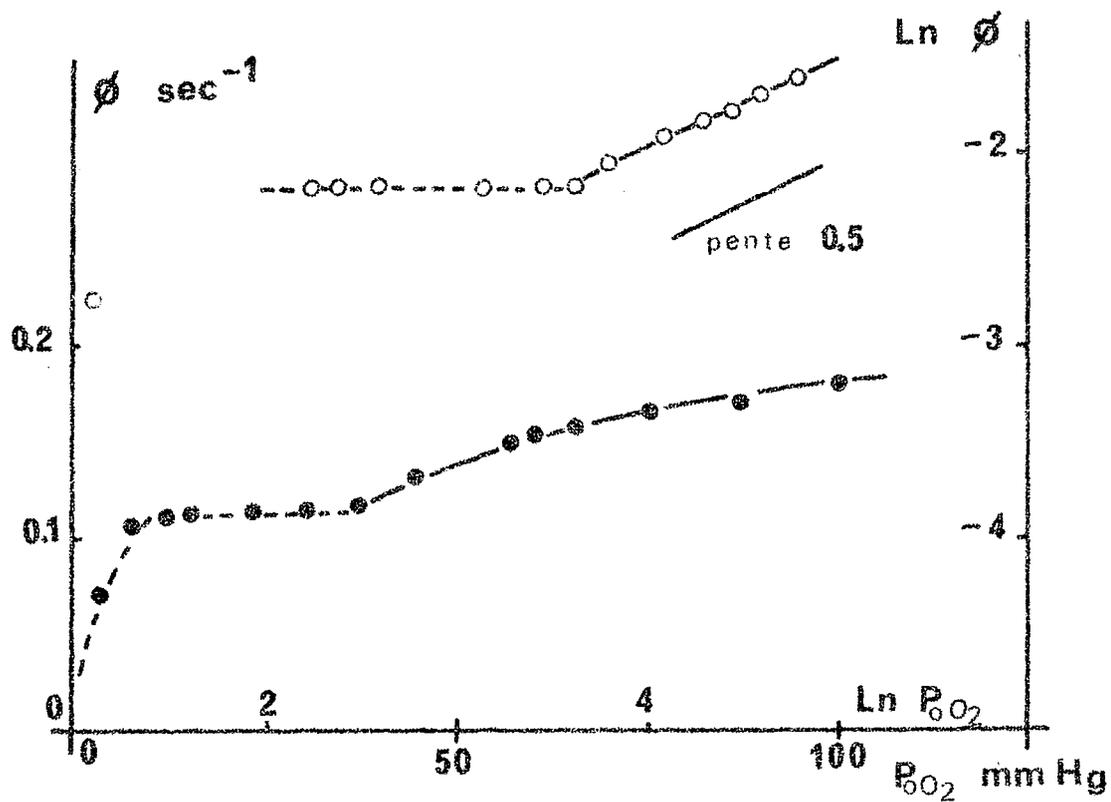


Fig. no 35 : variation de  $\phi$  avec  $P_{O_2}$

$P_{OCH_2CO} = 37.8 \text{ mm Hg}$      $\theta = 330^\circ\text{C}$

réacteur R. V. 1

●  $\phi$  vs  $P_{O_2}$

○  $\text{Ln } \phi$  vs  $\text{Ln } P_{O_2}$

s'infléchissent lorsque la pression d'oxygène devient supérieure à celle du cétène.

Les figures 33, 34 et 35 représentent les variations de  $t_{\max}$ ,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  et  $\phi$  en fonction de  $P_{O_2}$ , pour la famille de courbes de la figure 31: des discontinuités y sont nettement discernables et correspondent aux enregistrements singuliers que nous avons mentionnés, les ordres par rapport à l'oxygène étant égaux ou proches de zéro pour ces combustions lentes.

Le tableau no 14 résume les différentes valeurs des constantes et des ordres relatifs à l'oxygène pour les trois températures étudiées.

Tableau no 14

Influence de la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ . Ordres partiels relatifs à l'oxygène.

Remarque: pour le domaine de validité des ordres à la température de 330°C, il faut se reporter aux figures 33, 34 et 35.

ordres $\theta^{\circ}\text{C}$	$n_{O_2}$	$\text{Ln } \alpha_{2,O_2}$	$m_{O_2}$	$\text{Ln } \alpha_{3,O_2}$	$q_{O_2}$	$\text{Ln } \alpha_{4,O_2}$
330°C	$\approx 0$ ou 0.48 $\pm 0.04$	-1.6 $\pm 0.1$	$\approx 0$ ou -0.67 $\pm 0.05$	6.0 $\pm 0.2$	$\approx 0$ ou 0.45 $\pm 0.05$	-3.4 $\pm 0.3$
360°C	1.33 $\pm 0.06$	-3.5 $\pm 0.2$	-0.91 $\pm 0.04$	6.1 $\pm 0.1$		
420°C	1.22 $\pm 0.09$	-4.3 $\pm 0.3$	-1.06 $\pm 0.07$	6.3 $\pm 0.2$	1.21 $\pm 0.04$	-3.9 $\pm 0.1$

- b3) Résumé et conclusion: Nous avons résumé dans les tableaux nos 15 et 16 les différentes valeurs des ordres relatifs à  $P_{O_2}$ ,  $P_{OCH_2CO}$  et  $P_{O_2}$ , aux deux températures de 420°C et 330°C.

Tableau no 15

Ordres par rapport à la pression totale, et aux pressions partielles de cétène et d'oxygène, à la température de 420°C.

- \*  $P_{O_2} = 24.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$
- \*\*  $P_{OCH_2CO} = 24.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$
- \*\*\* valeurs moyennes pour des rapports de mélange  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$  compris entre 0.5 et 2.0 .

Ordres par rapport à	$P_{OCH_2CO}$ *	$P_{O_2}$ **	somme des ordres partiels	$P_{O_2}$ ***
$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	1.44 ±0.06	1.22 ±0.09	2.66 ±0.15	3.01 ±0.08
$\frac{1}{t_{\max}}$	1.36 ±0.03	1.06 ±0.07	2.42 ±0.10	2.12 ±0.08
$\phi$	0.97 ±0.03	1.21 ±0.04	2.18 ±0.05	2.04 ±0.14

Tableau no 16

Ordres par rapport à la pression totale et aux pressions partielles de cétène et d'oxygène à la température de 330°C.

- \*  $P_{O_2} = 38.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$
- \*\*  $P_{OCH_2CO} = 38.0 \text{ mm Hg} = \text{constante}$ ; pour le domaine de validité, il faut se référer aux figures nos 33, 34 et 35
- \*\*\* valeurs moyennes pour des rapports de mélange  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$  compris entre 0.5 et 2.0 .

Tableau no 16 (suite)

Ordres par rapport à	$P_{O_2CH_2CO}$ *	$P_{O_2}$ **	somme des ordres partiels	$P_{O_2}$ ***
$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	2.12 $\pm 0.07$	$\approx 0$ ou $0.48 \pm 0.04$	$2.12 \pm 0.07$ ou $2.60 \pm 0.11$	2.66 $\pm 0.16$
$\frac{1}{t_{\max}}$	1.65 $\pm 0.06$	$\approx 0$ ou $0.67 \pm 0.05$	$1.65 \pm 0.06$ ou $2.32 \pm 0.11$	2.08 $\pm 0.19$
$\phi$	1.04 $\pm 0.09$	$\approx 0$ ou $0.45 \pm 0.05$	$1.04 \pm 0.09$ ou $1.49 \pm 0.14$	1.02 $\pm 0.10$

A la température de 420°C, nous obtenons des résultats en bon accord avec les ordres déterminés par BARNARD et KIRSCHNER (34) qui trouvent à 475°C les ordres 1.7 et 1.2 respectivement par rapport au cétène et à l'oxygène, en suivant les variations de la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ .

Ces deux tableaux font ressortir la complexité du phénomène. D'une part les ordres varient suivant le paramètre étudié (la température étant constante), d'autre part les ordres relatifs à un paramètre donné changent avec la température. Cette variation en fonction de la température est sans doute la plus instructive, car elle signifie sans doute un changement dans le mécanisme d'oxydation lorsque l'on passe de 420°C à 330°C.

c) Influence de la température: énergies globales d'activation:

L'influence de la température, à pression et composition constante, sur les paramètres  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ ,  $t_{\max}$  et  $\phi$  nous permet de calculer les énergies globales d'activation expérimentale B (kcal/mole).

- c1) Famille de courbes: les enregistrements de la figure 36 représentent les combustions lentes de mélanges stoechiométriques cétène-oxygène de pression initiale  $P_0 = 95.0$  mm Hg à différentes températures.

$\Delta P_\infty$ ,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ ,  $\frac{1}{t_{\max}}$  et  $\phi$  sont des fonctions croissantes de la température. Remarquons qualitativement qu'entre 473°C et 386°C, la variation de  $\frac{dP}{dt}_{\max}$  avec la température est très lente, alors qu'elle est beaucoup plus rapide pour des températures inférieures à 360°C.

- c2) Energies globales d'activation: nous avons cherché si les variations de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ ,  $t_{\max}$  et  $\phi$  obéissent à des lois exponentielles du type:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} &= \beta_2 \cdot e^{-B_2/RT} \\ t_{\max} &= \beta_3 \cdot e^{-B_3/RT} \\ \text{et } \phi &= \beta_4 \cdot e^{-B_4/RT} \end{aligned}$$

définissant ainsi les énergies globales d'activation expérimentales  $B_2$ ,  $B_3$  et  $B_4$ .

(Les indices 2, 3 et 4 se rapportent comme dans les paragraphes précédents à  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ ,  $t_{\max}$  et  $\phi$ ).

- c3) Résultats: le tableau 17 indique les variations de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  en fonction de la température, pour la famille de courbes de la figure 36. Chaque valeur expérimentale correspond à la moyenne de trois ou quatre expériences.

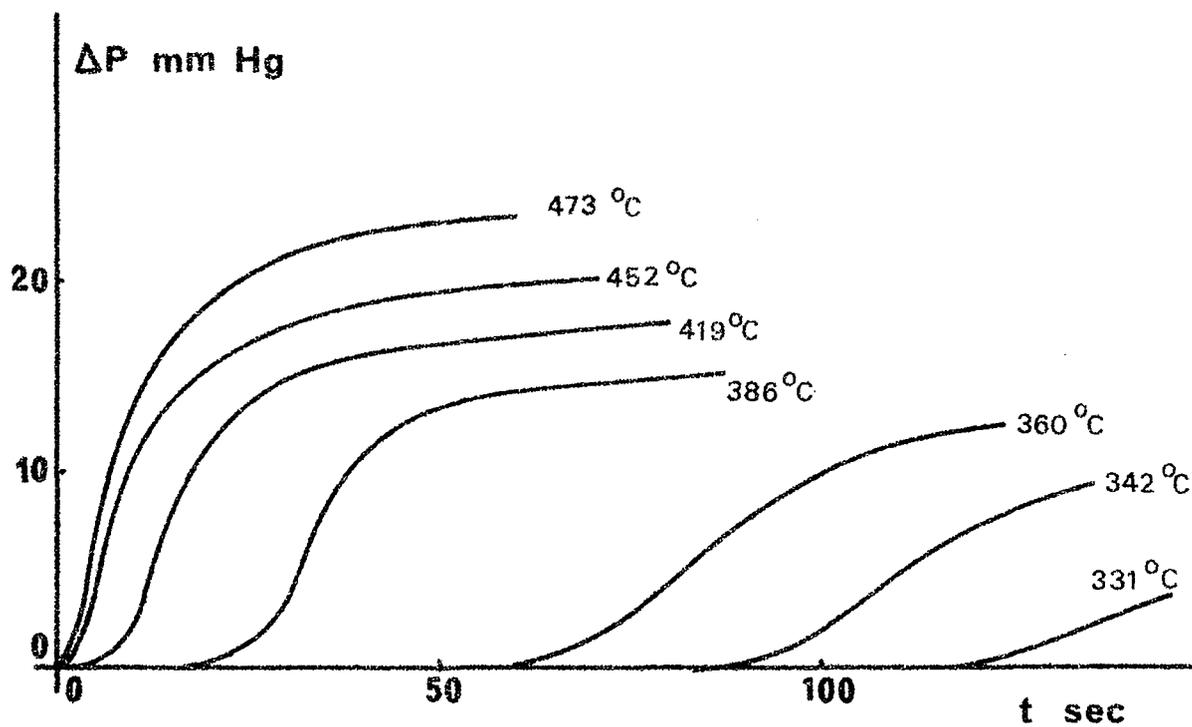


Fig. no 36 : influence de la température

$P_o = 95.0$  mm Hg,  $CH_2CO:O_2 = 1:2$ , réacteur Vycor R. V. 1  
"neuf".

Tableau no 17

Variation de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  avec la température

$P_o = 95.0$  mm Hg,  $CH_2CO:O_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1 "neuf".

$\theta^\circ C$	$T^\circ K$	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ mm Hg/Sec	$\log_{10}$ $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	$\frac{1}{T}$ $^\circ K^{-1}$ $\times 10^3$
497	770	4.35	0.638	1.30
473	746	3.80	0.580	1.34
446	719	3.20	0.505	1.39
419	692	2.55	0.407	1.45
393	666	2.05	0.312	1.50
386	659	1.85	0.267	1.52
367	640	1.60	0.204	1.56
360	633	1.20	0.079	1.58
342	615	0.48	-0.320	1.63
331	604	0.20	-0.700	1.66
327	600	0.12	-0.921	1.67

Les énergies globales d'activation  $B_2$  sont sensibles à l'état de surface du réacteur. Nous avons constaté des différences sensibles, surtout aux températures inférieures à  $350^\circ C$ , entre les valeurs de  $B_2$  obtenues avec le réacteur de Vycor R. V. 1

fraîchement traité à l'acide nitrique (réacteur "neuf"), et ce même réacteur utilisé pendant un mois et plus (réacteur "passivé"). Si nous passons du réacteur R. V. 1 passivé au réacteur de Pyrex R. P. 3 lui-même passivé, les différentes valeurs de  $B_2$  concordent aux erreurs d'expérience près. L'énergie d'activation  $B_2$  varie aussi en fonction de la composition du mélange.

Les différents résultats obtenus pour la variation de la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  en fonction de la température sont indiqués sur la figure 37 et dans le tableau no 18.

Tableau no 18

Valeurs de l'énergie d'activation  $B_2$  relative à  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  suivant les conditions expérimentales.

Réacteur	Conditions expérimentales		$B_2$ (kcal/mole) $\theta > 370^\circ\text{C}$	$B_2$ (kcal/mole) $\theta > 350^\circ\text{C}$
	mélange	$P_0$		
Vycor R. V. 1 "neuf"	Stoech.	117	$7.8 \pm 0.5$	$62.5 \pm 1.4$
		95	$7.7 \pm 0.4$	$63.0 \pm 2.5$
		78	$7.8 \pm 0.6$	$61.8 \pm 1.7$
Vycor R. V. 1 "passivé"	Stoech.	59	$4.3 \pm 0.3$	$42.0 \pm 2.0$
	équi.	80	$7.9 \pm 0.4$	$42.3 \pm 2.6$
Pyrex R. P. 3 "passivé"	Stoech.	71	$5.5 \pm 0.2$	$42.3 \pm 0.2$
	équi.	56	$5.6 \pm 0.5$	$41.0 \pm 2.0$

Dans le tableau 19a, nous avons inscrit les variations de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ ,  $t_{\max}$  et  $\phi$  en fonction de la température, correspondant à la combustion lente d'un mélange stoechiométrique cétène-oxygène de

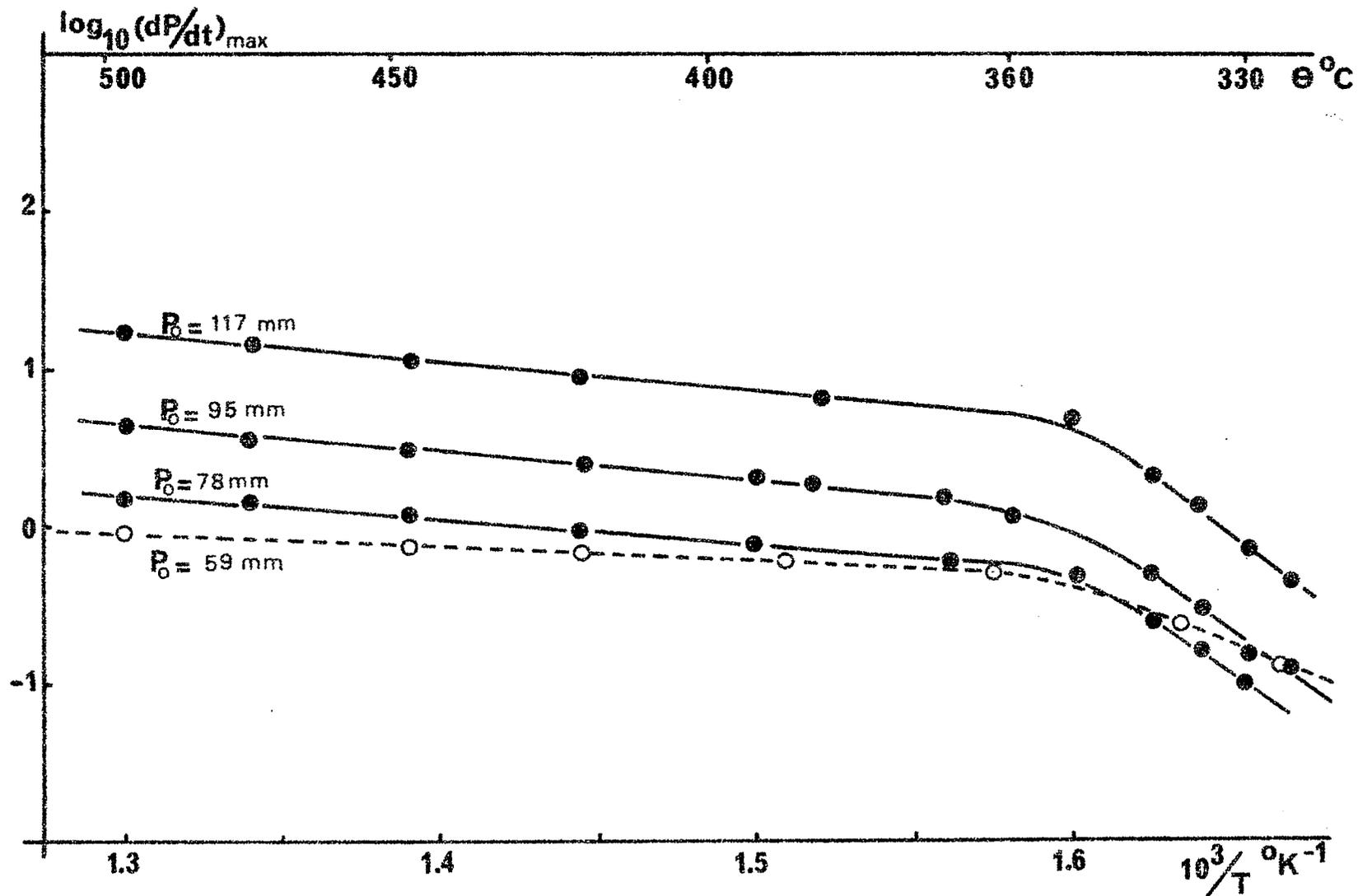


Fig. no 37 : variation de la vitesse maximum avec la température.  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ .

- 1<sup>ère</sup> série d'expériences avec le réacteur R. V. l "neuf"
- 2<sup>de</sup> série d'expériences avec le réacteur R. V. l "passivé".

Tableau no 19

(a) Variations de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ ,  $t_{\max}$  et  $\phi$  en fonction de la température

(b) Valeurs des énergies d'activation (kcal/mole)

$P_o = 59.0$  mm Hg,  $CH_2CO:O_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1 "passivé".

Tableau no 19a

$t^\circ C$	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ (mm Hg/sec)	$t_{\max}$ (sec)	$\phi \times 10$ ( $sec^{-1}$ )
497	0.95	6.5	8.7
452	0.80	13.8	5.2
420	0.74	23.2	3.4
388	0.65	39.5	2.4
340	0.40	132	1.0
330	0.14	214	0.5

Tableau no 19b

Energies d'activation	$\theta > 370^\circ C$	$\theta < 350^\circ C$
$B_2$	$4.3 \pm 0.3$	$42.0 \pm 2.0$
$B_3$	$16.0 \pm 0.3$	$32.0 \pm 1.0$
$B_4$	$10.8 \pm 0.6$	$40.0 \pm 2.0$

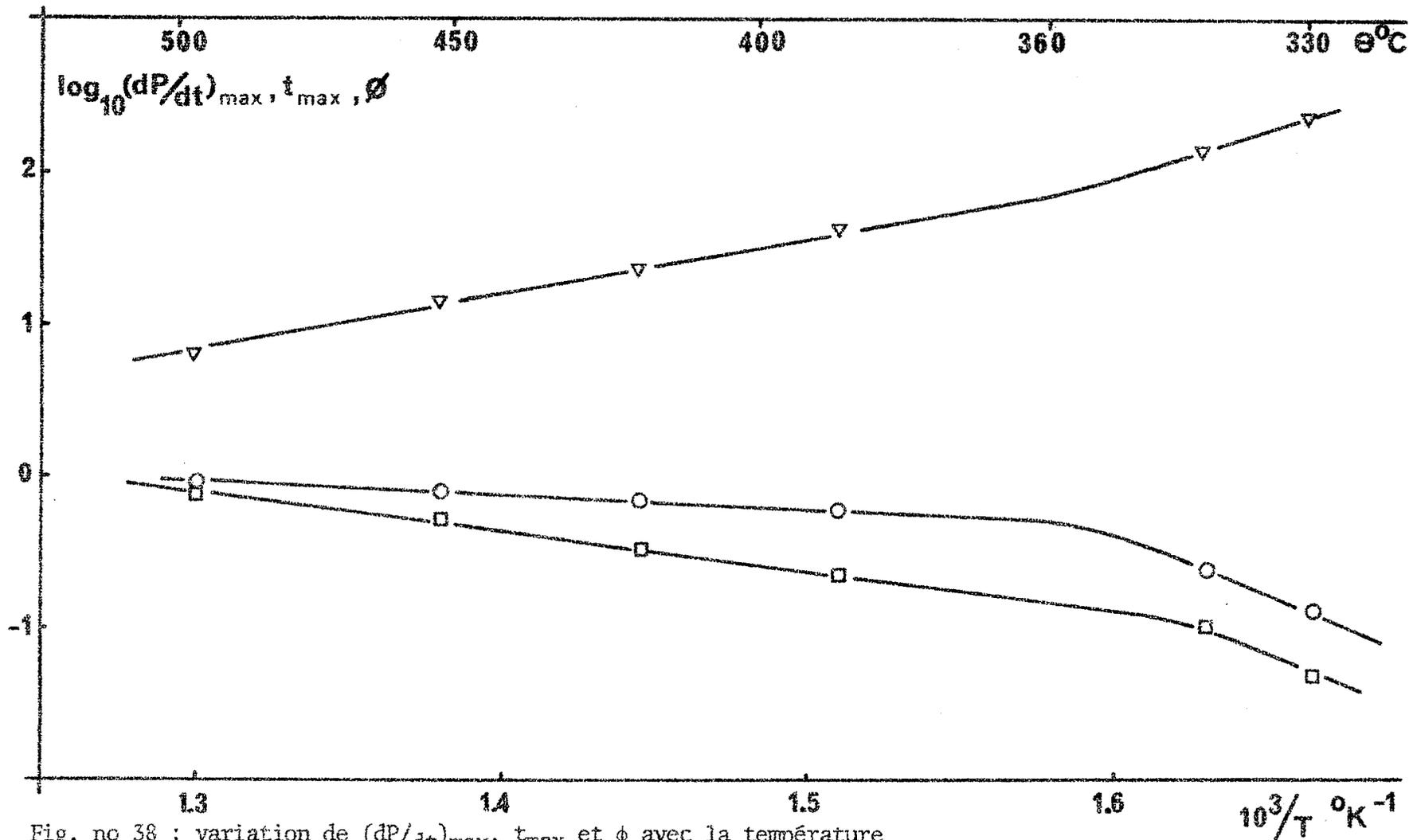


Fig. no 38 : variation de  $(dP/dt)_{\max}$ ,  $t_{\max}$  et  $\phi$  avec la température

$P_0 = 59.0$  mm Hg  $CH_2CO:O_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1 "passivé"

○  $(dP/dt)_{\max}$  (mm Hg / sec)

□  $\phi$  (sec<sup>-1</sup>)

▽  $t_{\max}$  (sec)

pression initiale  $P_0 = 59.0$  mm Hg dans le réacteur Vycor R. V. 1 "passivé". La figure no 38 représente les variations de ces paramètres en fonction de  $\frac{1}{T}$ . Nous obtenons ainsi les différentes valeurs des énergies globales d'activation inscrites dans le tableau 19b.

- c4) Commentaires: l'examen des graphiques des figures 37 et 38 montre qu'il existe deux domaines bien distincts: un domaine de "hautes températures" à partir de 370°C, correspondant à des énergies d'activation relativement faibles comprises entre 4 et 16 kcal/mole suivant le réacteur utilisé et le paramètre étudié; un domaine de "basses températures" à partir de 350°C, dans lequel les énergies d'activation sont comprises entre 32 et 64 kcal/mole suivant les conditions expérimentales. Ces deux domaines sont séparés par une région de transition entre 370°C et 350°C, où l'énergie d'activation varie avec la température. L'étude de la limite d'explosion a fait ressortir l'existence d'une transition vers 375°C. Nous pouvons raisonnablement penser que les énergies d'activation bien définies que nous avons mises en évidence correspondent à des mécanismes d'oxydation du cétène différents: un mécanisme "hautes températures" pour des températures supérieures à 370°C de faible énergie d'activation, et un mécanisme "basses températures" pour des températures inférieures à 350°C, d'énergie d'activation plus élevée. De tels domaines sont fréquemment observés pour les oxydations des hydrocarbures, la région de transition étant le plus souvent marquée par un coefficient négatif de température, comme par exemple dans le cas de l'acétone (53).

L'énergie d'activation  $B_2$  de "hautes températures" est en bon accord avec la valeur approximative de 6 kcal/mole trouvée par BARNARD et KIRSCHNER (34). Ces auteurs constatent eux-aussi une augmentation de l'énergie d'activation pour les températures inférieures à 350°C, puisque leur tracé  $\log_{10} \left( \frac{dP}{dt} \right)_{\max}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  commence à s'incurver à partir de cette température.

- c5) Conclusion: l'étude de l'influence de la température nous indique avec beaucoup de certitude l'existence de deux régimes de combustion lente: un premier au-dessus de 370°C, un second au-dessous de 350°C. Les variations de pression  $\Delta P$  peuvent être traitées comme celles d'une réaction en chaînes ramifiée avec branchement dégénéré. Nous nous attendons si cette hypothèse est exacte, à ce que la ramification pour les hautes températures ( $\theta > 370^\circ\text{C}$ ) soit due à un aldéhyde intermédiaire, tandis que pour les basses températures ( $\theta < 350^\circ\text{C}$ ), elle soit due à des peroxydes. Nous nous attendons aussi à ce que les produits de combustion dans ces deux domaines soient sensiblement différents: seules les analyses peuvent nous apporter une réponse sans équivoque à cette question.

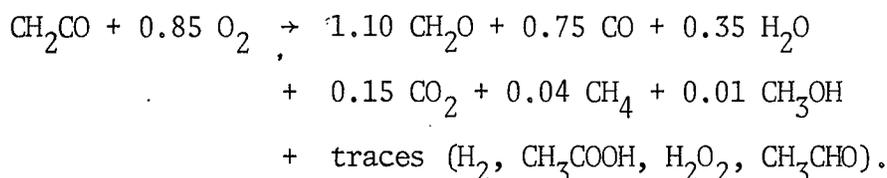
### 3.C RESULTATS ANALYTIQUES

Les analyses ont été faites dans les deux domaines de températures que nous avons mentionnés, soit à 420°C et 330°C, pour les combustions de différents mélanges cétène-oxygène.

#### 3.C.1 ANALYSE DES PRODUITS DE COMBUSTION LENTE A 420°C:

a) Produits de la combustion lente d'un mélange stoechiométrique  
cétène-oxygène de pression initiale  $P_0 = 59.0$  mm Hg:

Les résultats des analyses sont indiqués dans le tableau 20 et les figures 39 et 40. En accord avec BARNARD et KIRSCHNER (34), nous trouvons que les produits principaux de la combustion sont à cette température le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, l'eau et l'anhydride carbonique. Nous trouvons aussi des traces de méthane, d'hydrogène, de méthanol, d'acide acétique, d'acétaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène, mais l'éthylène est absent. Les bilans de pression, en atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont satisfaisants surtout lorsque la réaction est bien avancée (tableau 21). Pour savoir si l'augmentation de pression  $\Delta P$  mesure bien l'avancement de la réaction, nous avons porté sur la figure 41, les pressions partielles des réactifs et des produits en fonction de  $\Delta P$ . Pour le monoxyde de carbone, l'eau et l'anhydride carbonique, nous obtenons des droites passant par l'origine. Les parties linéaires extrapolées à  $\Delta P = 0$ , pour le kétène et l'oxygène, ne passent pas par les valeurs des pressions initiales. Ces déficits initiaux reflètent la consommation de kétène et d'oxygène pendant la période d'induction (avant que  $\Delta P$  ne devienne positif), ainsi que la formation de formaldéhyde. La pression de formaldéhyde ne varie pas linéairement en fonction de  $\Delta P$  et passe par un maximum. Si nous omettons les premières étapes de la réaction, et en particulier la période d'induction,  $\Delta P$  et  $\frac{dP}{dt}$  mesurent bien l'avancement et la vitesse de la réaction. En cherchant les pentes initiales des courbes de la figure 41, nous pouvons dégager la stoechiométrie de la réaction à l'instant initial:



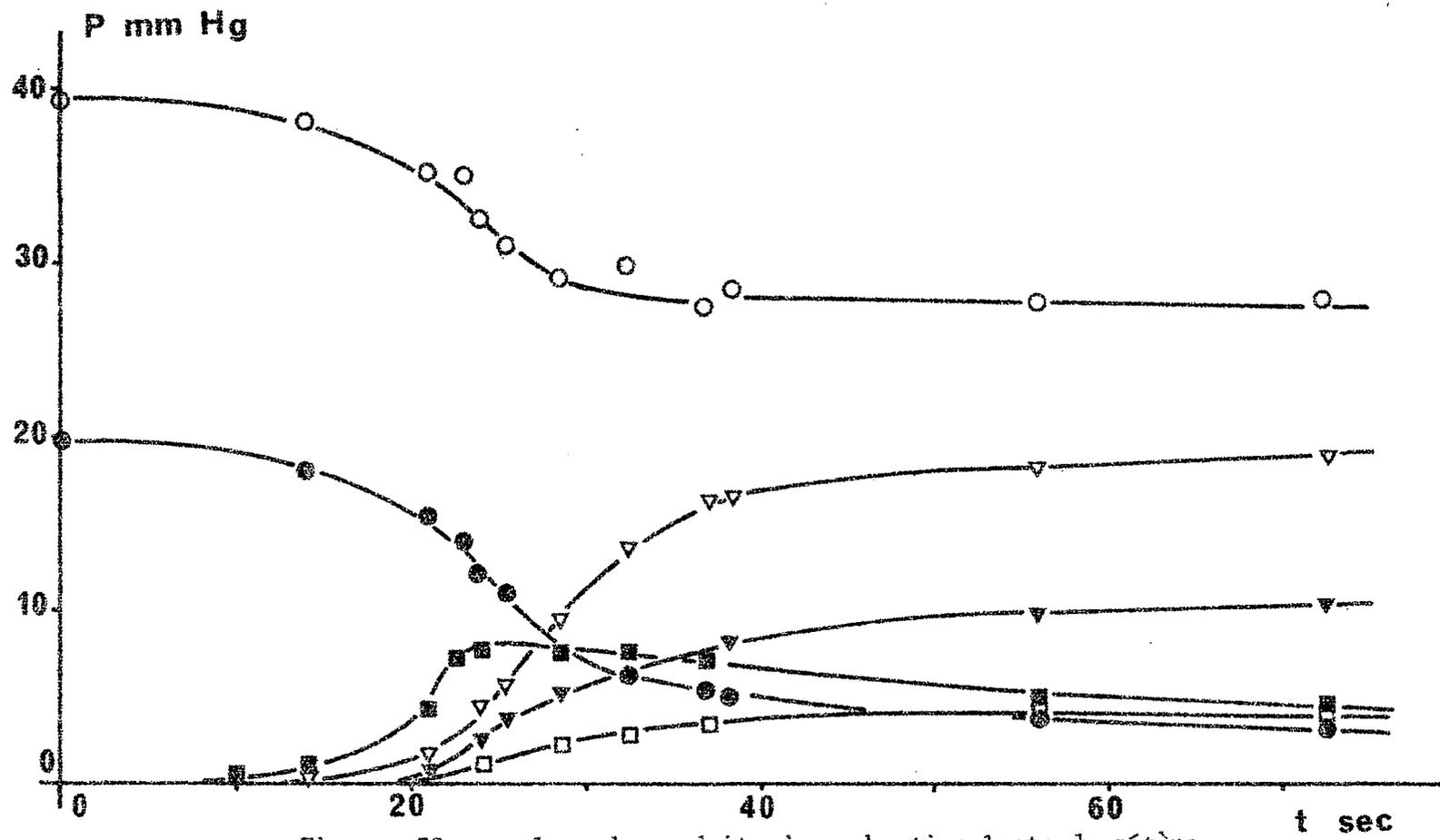


Fig. no 39 : analyse de produits de combustion lente du cétène  
 $\theta = 420^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0 \text{ mm Hg}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1  
 Produits principaux : ● CH<sub>2</sub>CO    ▼ CO    □ CO<sub>2</sub>  
                           ○ O<sub>2</sub>    ■ CH<sub>2</sub>O    ▼ H<sub>2</sub>O

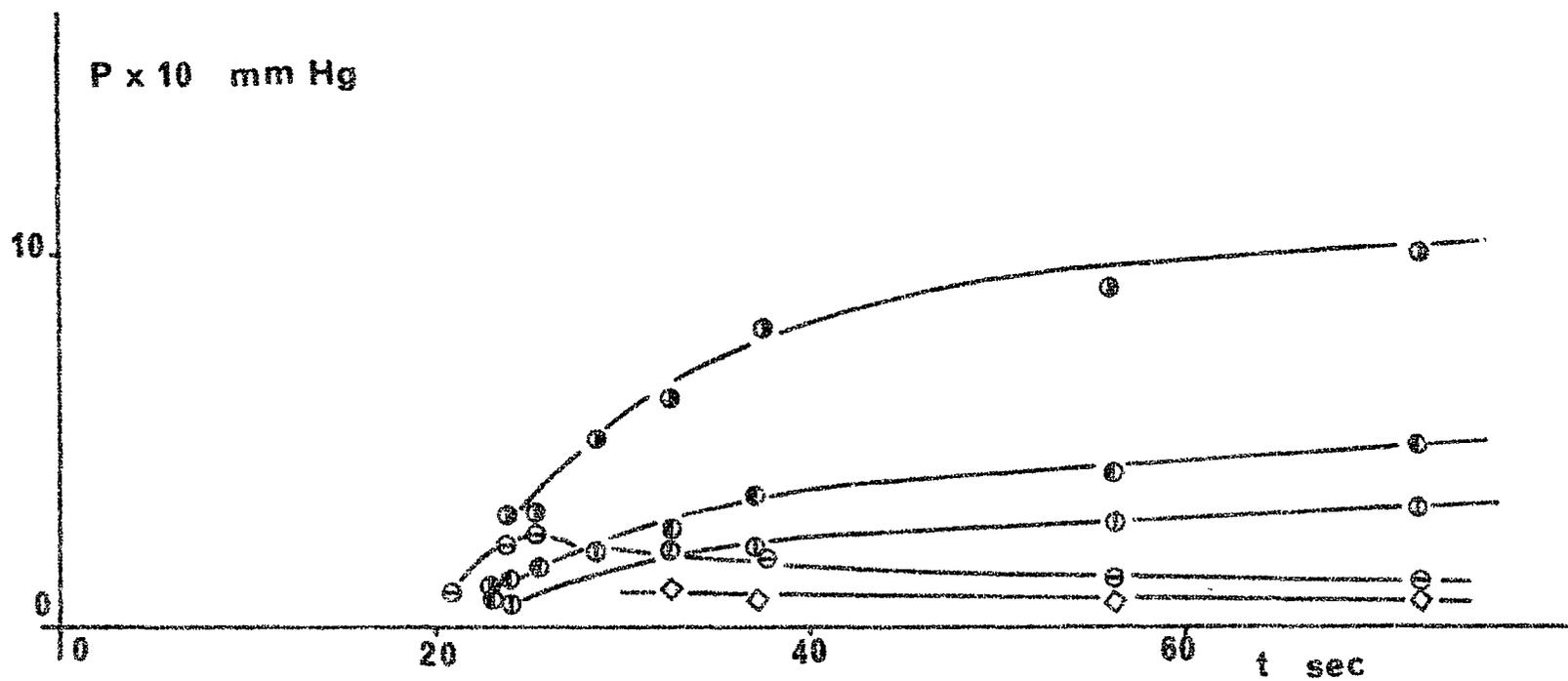


Fig. no 40 : analyse de produits de combustion lente du cétène

$\theta = 420^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0 \text{ mm Hg}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1

Produits secondaires :

- CH<sub>4</sub>
- ⊖ H<sub>2</sub>
- ⊕ CH<sub>3</sub>COOH
- ⊗ CH<sub>3</sub>OH
- ◇ CH<sub>3</sub>CHO

Tableau no 20

Analyse des produits de combustion lente

$\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_o = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,

réacteur R. V. 1. (Pressions en mm Hg - traces 0.05 mm Hg).

t (sec)	$P_{\text{enr}}$	$\text{O}_2$	$\text{CH}_2\text{CO}$	CO	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}_2$
0	59.0	39.3	19.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	traces
14	59.1	38.1	18.1	0.1	1.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-	-	"
20.7	59.5	34.9	15.3	1.5	4.4	0.2	0.5	0.03	-	0.10	0.08	0.05	"
22.8	60.3	35.1	13.7	2.0	5.6	0.5	1.3	0.1	0.04	0.15	0.10	0.10	"
24.0	61.1	32.5	12.2	4.4	7.6	1.0	2.4	0.3	0.09	0.15	0.05	0.10	"
25.4	62.0	31.0	10.8	5.6	7.6	1.2	3.1	0.3	0.15	0.20	0.20	0.12	"
28.6	64.0	29.0	7.5	9.3	6.5	2.1	4.7	0.6	0.2	0.20	0.20	0.15	"
32.4	65.5	29.7	6.4	13.3	5.4	2.7	6.7	0.7	0.25	0.16	0.20	0.10	"
37.2	66.6	28.2	5.1	16.0	5.1	3.1	7.8	0.8	0.35	0.16	0.21	0.06	"
38.3	66.7	28.4	5.0	15.9	5.0	3.2	7.9	0.8	0.3	0.15	0.25	0.10	"
56.0	68.5	27.5	3.6	18.2	4.6	3.5	9.5	0.9	0.4	0.12	0.27	0.05	"
72.4	69.0	27.8	2.9	18.5	4.0	4.1	10.2	1.0	0.45	0.10	0.30	0.05	"
81.6	69.2	26.0	2.7	21.0	3.5	4.2	10.3	1.05	0.4	0.08	0.25	0.05	"

Tableau no 21

Analyse des produits de combustion lente du cétène.

 $\theta = 420^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$  . Réacteur R. V. 1bilans

t (sec)	$P_{\text{enr}}$ (mm Hg)	$P_{\text{cal}}$ (mm Hg)	O mm-at	C mm-at	H mm-at
0	59.0	59.0	98.4	39.3	39.3
14	59.1	57.3	95.4	37.3	38.2
20.7	59.5	57.1	92.2	37.1	41.2
22.8	60.3	58.7	94.3	36.2	43.1
24.0	61.1	59.5	92.7	36.9	44.4
25.4	62.0	59.5	91.4	36.3	44.9
28.6	64.0	61.6	92.1	35.5	44.6
32.4	65.5	67.6	99.3	37.7	46.1
37.2	66.6	68.9	99.3	37.9	45.6
38.3	66.7	69.0	99.8	37.8	41.6
56.0	68.5	68.7	98.6	35.2	40.9
72.4	69.0	69.4	100.2	34.2	40.8
81.6	69.2	69.5	98.3	35.9	39.5

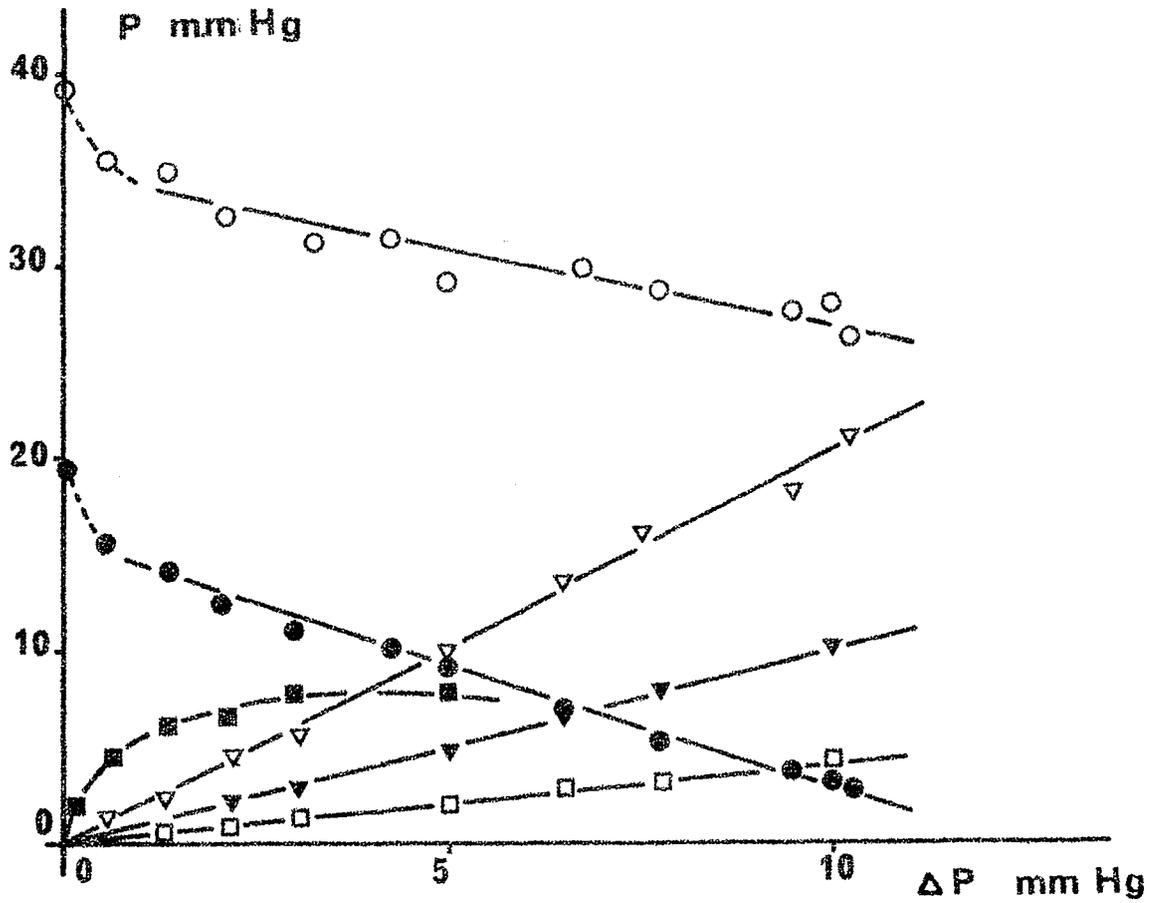


Fig. no 41 : analyse de produits de combustion lente du cétène  
 $\theta = 420^\circ C$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $CH_2CO:O_2 = 1:2$ ,  
 réacteur R. V. 1

- $O_2$
- $CH_2CO$
- ▽  $CO$
- $CH_2O$
- $CO_2$
- ▼  $H_2O$

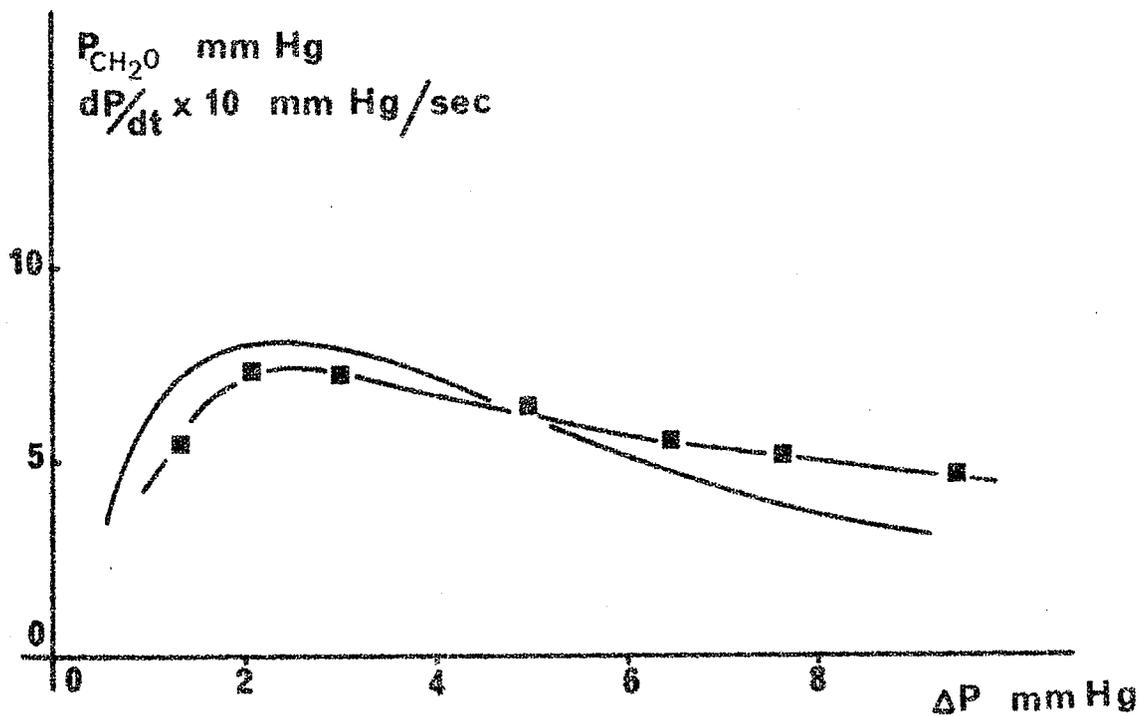


Fig. no 42 : variation de  $P_{\text{CH}_2\text{O}}$  et de la vitesse de la réaction  $dP/dt$  en fonction de l'avancement  $\Delta P$  de la réaction  
 $\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  
 réacteur R. V. 1

—  $\Delta P$   
 ■  $\text{CH}_2\text{O}$

Les vitesses de consommation du cétène et de l'oxygène, ainsi que celles de formation des produits principaux ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) sont maximum au temps  $t = t_{\text{max}}$  pour lequel la vitesse de réaction  $\frac{dP}{dt}$  est maximum. A ce temps, la concentration de formaldéhyde passe par un maximum, pour décroître ensuite parallèlement à celle du cétène. Les variations de la pression de formaldéhyde et de la vitesse  $\frac{dP}{dt}$  de la réaction en fonction de  $\Delta P$  sont parallèles (figure 42): cette remarque nous suggère que le formaldéhyde peut être l'intermédiaire actif dans la ramification par la réaction :

$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{CHO} + \cdot\text{HO}_2$ . Lorsque la combustion est bien avancée, les produits principaux de la combustion sont le monoxyde de carbone et l'eau: la courbe de formation de l'eau est pratiquement confondue avec  $\Delta P$ , la pression de  $\text{CO}$  est égale à deux  $\Delta P$ . L'oxygène, le cétène et le formaldéhyde décroissent parallèlement à  $\Delta P$ : tout se passe comme si finalement la combustion avait obéi à la réaction stoechiométrique:



$\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  étant les deux produits principaux de la combustion.

b) Influence des pressions partielles de cétène et d'oxygène:

La figure 43 représente les variations des pressions finales de cétène et d'oxygène, ainsi que celles des produits principaux de la réaction, lorsque nous faisons varier le rapport  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$  en gardant la pression initiale constante égale à 59.0 mm Hg. Les variations relatives à  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  sont parallèles à la variation de  $\Delta P_{\infty}$  qui, comme nous l'avons vu, passe par un maximum pour un rapport de mélange  $\frac{\gamma}{1-\gamma}$  voisin de 1. Le mélange "optimum" correspond ainsi à une composition voisine de celle du mélange équimolaire. Cette notion de rapport "optimum" de mélange peut être ratta-

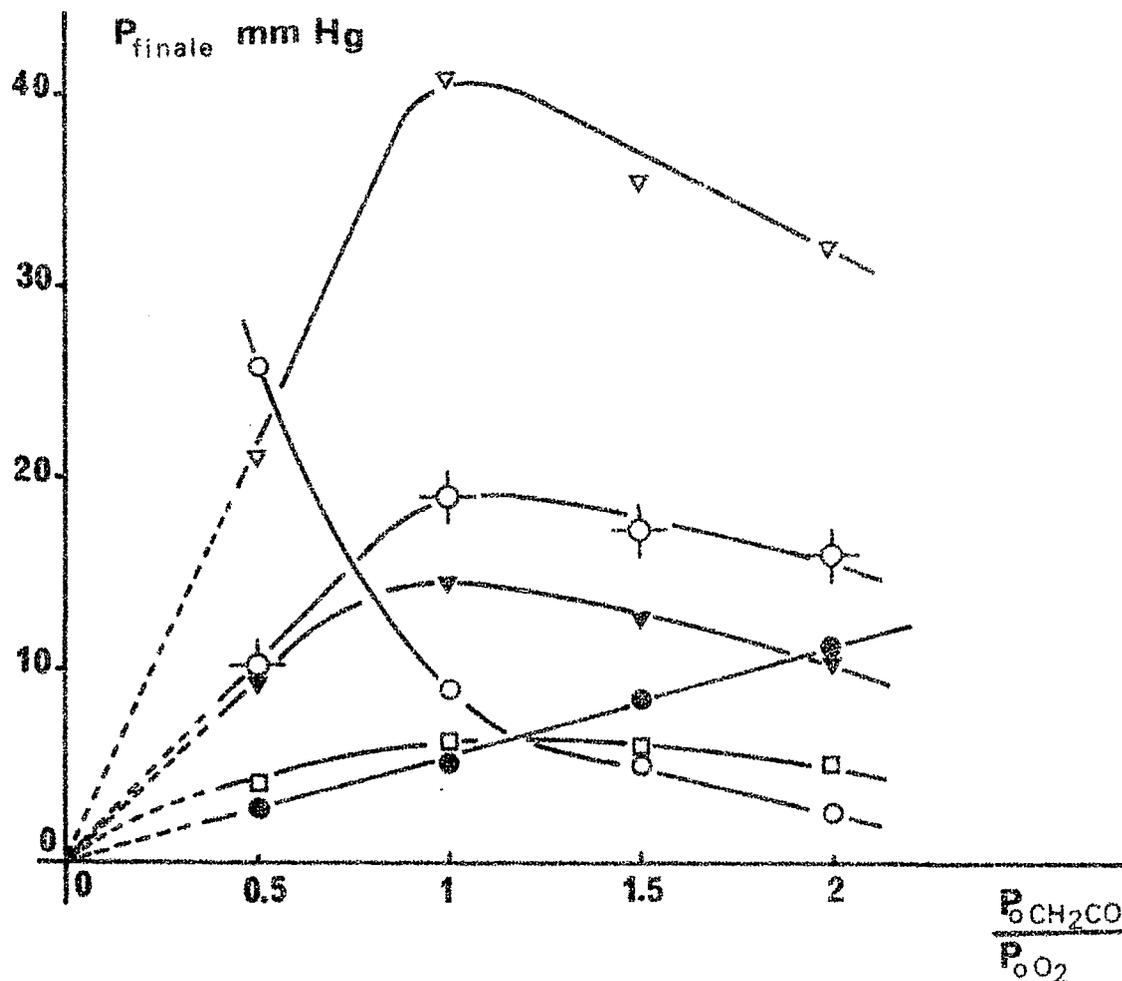


Fig. no 43 : variation des pressions finales des produits et des réactifs en fonction du rapport de mélange  $\gamma/1-\gamma$   
 $\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg = constante  
 réacteur R. V. 1

- $\circ$  with cross  $\Delta P$
- $\circ$   $\text{O}_2$
- $\bullet$   $\text{CH}_2\text{CO}$
- $\nabla$   $\text{CO}$
- $\blacktriangledown$   $\text{H}_2\text{O}$
- $\square$   $\text{CO}_2$

chée aux ordres que nous avons trouvés expérimentalement par rapport au cétène et à l'oxygène en suivant la variation de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  : nous avons trouvé  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} \propto (P_{O_2})^{1.44} (P_{O_2})^{1.22}$ , ou en faisant intervenir la pression initiale  $P_0$  :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} \propto (P_{O_2})^{1.44} (P_0 - P_{O_2})^{1.22} .$$

Cette quantité passe par un maximum pour  $P_{O_2} = \frac{1.44}{2.66} P_0$ , soit pour

$$\frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{1.44}{1.22} = 1.18 \text{ voisin de } 1.$$

c) Influence de la pression totale  $P_0$  :

Nous avons analysé les produits de combustion de mélanges équimolaires cétène-oxygène, à des pressions initiales de 59.0 mm Hg et 77.0 mm Hg: si nous ramenons les échelles de temps à l'avancement  $\Delta P$  de la réaction, nous voyons sur la figure no 44 que les résultats des deux expériences sont semblables, compte tenu des erreurs d'expériences.

d) Influence de gaz inerte:

Le tableau no 22 montre que l'addition d'hélium ajouté comme gaz inerte a peu d'influence sur les pressions finales des réactifs et des produits. Nous n'avons pas étudié l'effet d'autres gaz inertes tels que l'azote ou l'anhydride carbonique.

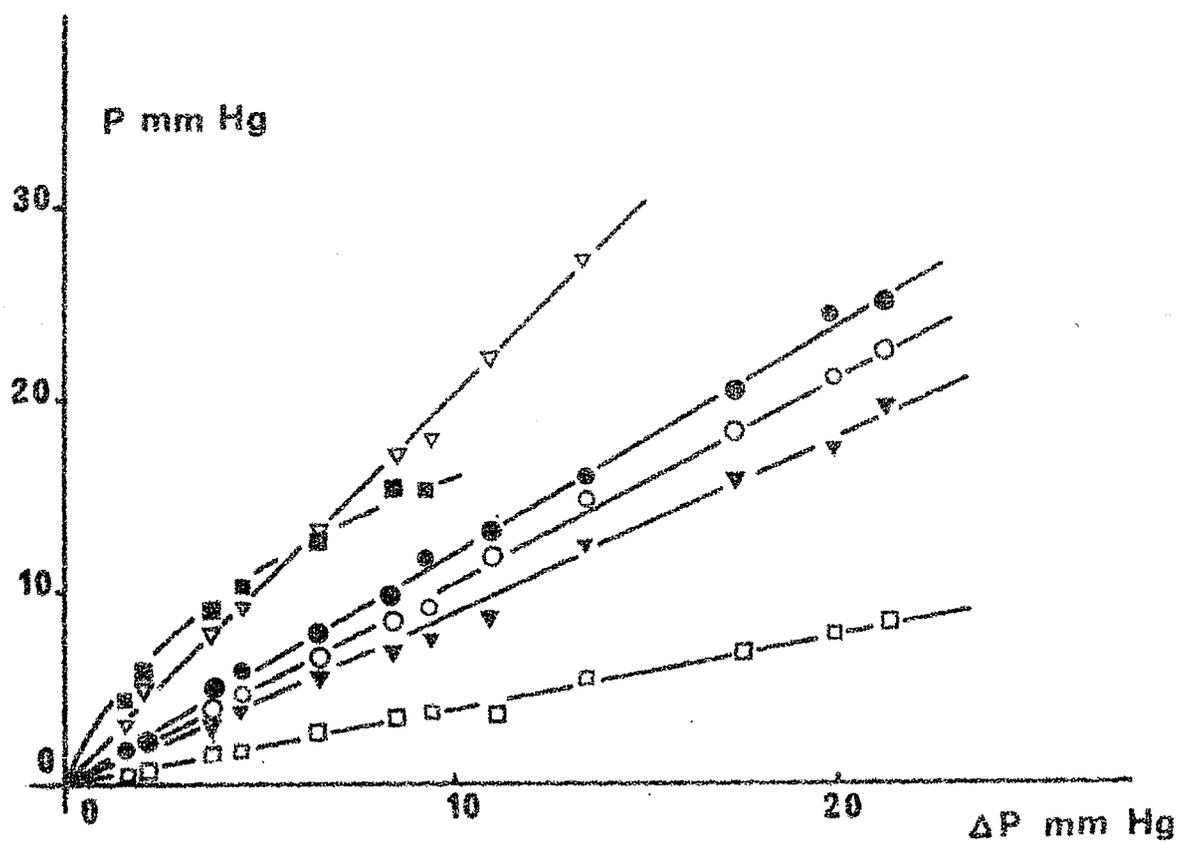


Fig. no 44 : influence de la pression initiale  $P_0$   
 $\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:1$ ,  
 réacteur R. V. 1

$\text{O}_2$ consommé,	○ 77 mm Hg	○ 59.0 mm Hg
$\text{CH}_2\text{CO}$ consommé	● " "	● " "
CO	▽ " "	▽ " "
$\text{CO}_2$	□ " "	□ " "
$\text{H}_2\text{O}$	▼ " "	▼ " "
$\text{CH}_2\text{O}$	■ " "	■ " "

Tableau no 22

Influence de l'addition d'hélium sur les pressions finales des produits et réactifs:

$\theta = 420^{\circ}\text{C}$  , réacteur R. V. 1 .

Pressions finales (mm Hg)	mélange stoech $P_{\text{O}} = 59.0$ mm Hg	mélange stoech $P_{\text{O}} = 59.0 + 59$ mm Hg He	mélange stoech $59.0$ mm + $180$ mm Hg He
$\text{CH}_2\text{CO}$	2.7	2.5	2.9
$\text{O}_2$	26.0	25.5	26.5
CO	21.0	22.5	20.5
$\text{CO}_2$	4.2	4.8	5.0
$\text{H}_2\text{O}$	10.3	10.0	9.5
$\text{CH}_4$	1.0	1.0	1.0

e) Rôle du formaldéhyde à  $420^{\circ}\text{C}$  et dans le domaine des hautes températures:

L'analyse des produits de combustion nous indique que la pression de formaldéhyde est maximum au moment où la vitesse  $\frac{dP}{dt}$  est elle-même maximum. La figure 42 montre que la vitesse de la réaction et la pression de formaldéhyde varient parallèlement en fonction de l'avancement  $\Delta P$  de la réaction. Compte tenu de l'étude de l'influence de la température, nous pouvons penser que le formaldéhyde joue un rôle important, et qu'il peut

être l'intermédiaire actif conduisant au branchement dégénéré.

- e1) Influence de l'addition de formaldéhyde: grâce à la cellule R. V. 2 munie de l'"injecteur", nous avons introduit à différents moments de la combustion des quantités variables de formaldéhyde dans le milieu réactionnel. Nous avons pris comme réaction témoin, la combustion lente du mélange stoechiométrique de pression initiale  $P_0 = 59.0$  mm Hg à  $420^\circ\text{C}$ . L'addition du formaldéhyde est indiquée par un brusque saut de pression lors de l'enregistrement: comme le volume de l'injecteur est très faible ( $1\text{ cm}^3$ ) par rapport au volume de la cellule ( $370\text{ cm}^3$ ), nous avons pris comme pression de formaldéhyde ajoutée, la valeur en mm Hg de ce saut de pression lors de l'addition.
- La figure 45a représente l'effet de formaldéhyde introduit dans le réacteur avant le mélange. Avec l'addition de  $8.0$  mm Hg de formaldéhyde, la combustion débute avec la vitesse maximum, la période d'induction étant totalement supprimée. Il est à noter que l'addition de formaldéhyde a peu d'influence sur la valeur de la vitesse maximum, et que les différentes courbes ont des tracés sensiblement parallèles. Cette quantité de formaldéhyde nécessaire pour supprimer la période d'induction correspond à peu près à la pression maximum trouvée au temps  $t_{\text{max}}$  soit  $7.6 - 7.8$  mm Hg. L'addition de formaldéhyde au moment où la concentration critique est atteinte et après celle-ci, a peu d'influence sur le déroulement ultérieur de la combustion: (figure 45b).
- Notons de plus comme l'indique la figure 46, que la formation de formaldéhyde suit une loi exponentielle à peu près jusqu'au moment où la concentration critique est atteinte: les portions

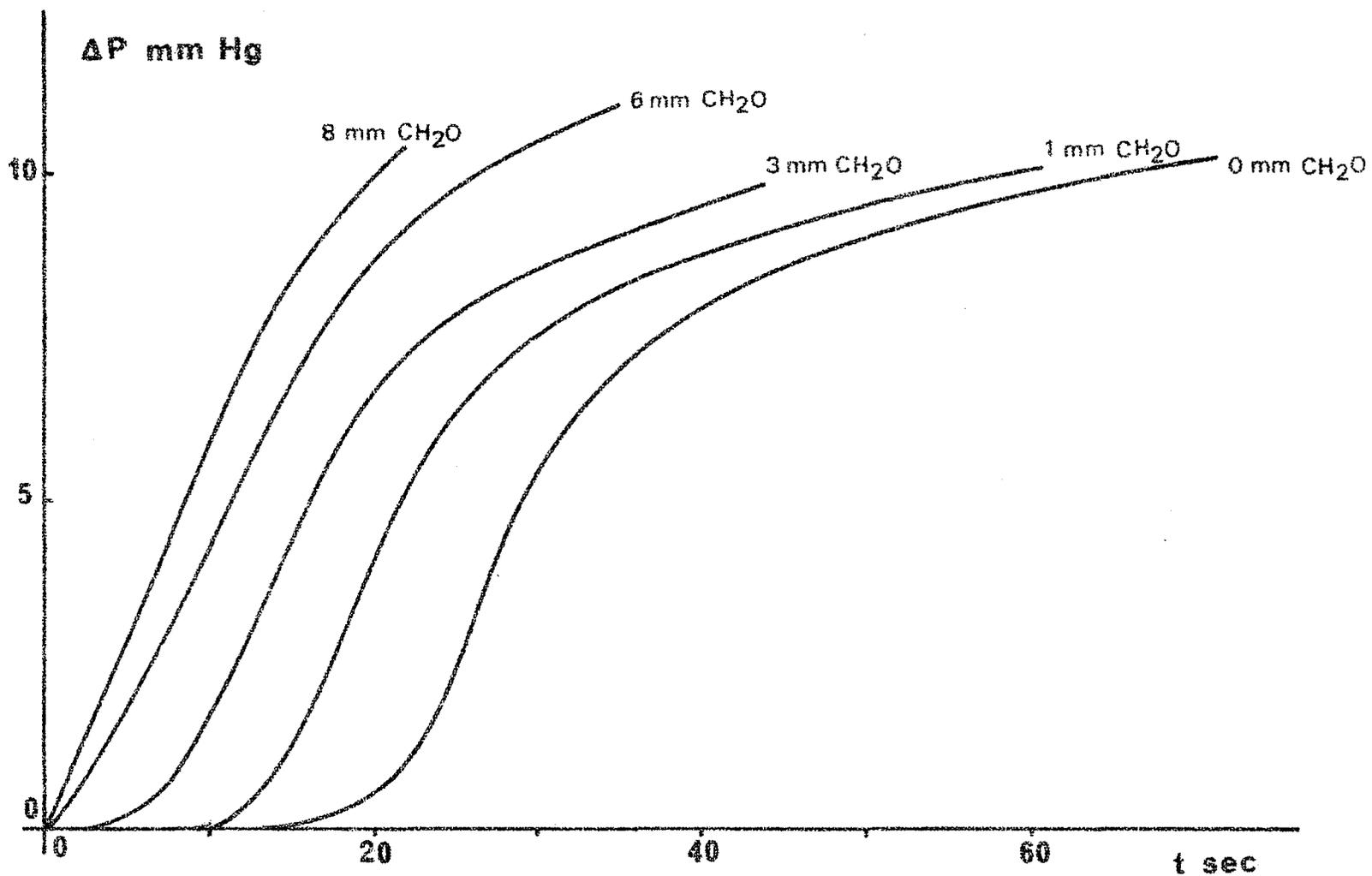


Fig. no 45a : influence du formaldéhyde

$\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,

réacteur R. V. 2

introduction à l'instant initial  $t=0$ , avant le mélange

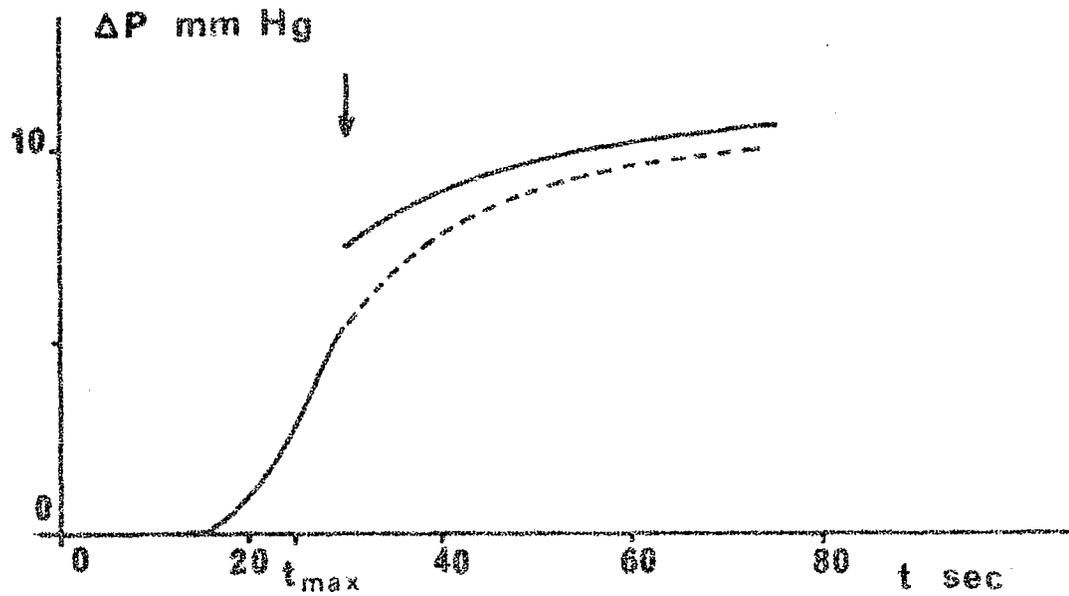
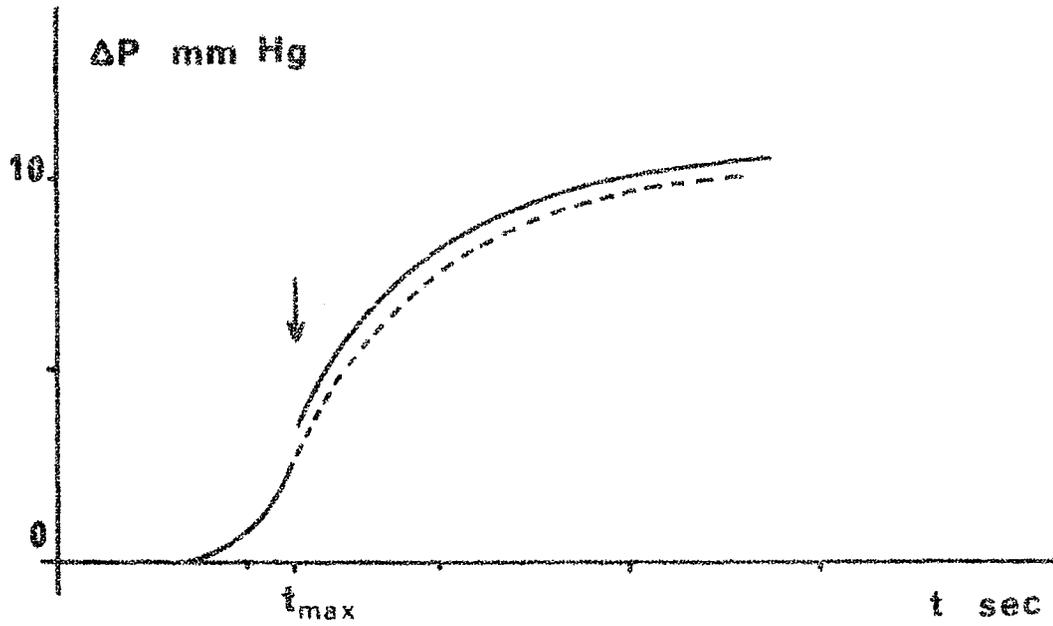


Fig. no 45b : influence du formaldéhyde

$\theta = 420^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0 \text{ mm Hg}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  
réacteur R. V. 2

introduction au cours de la combustion ↓

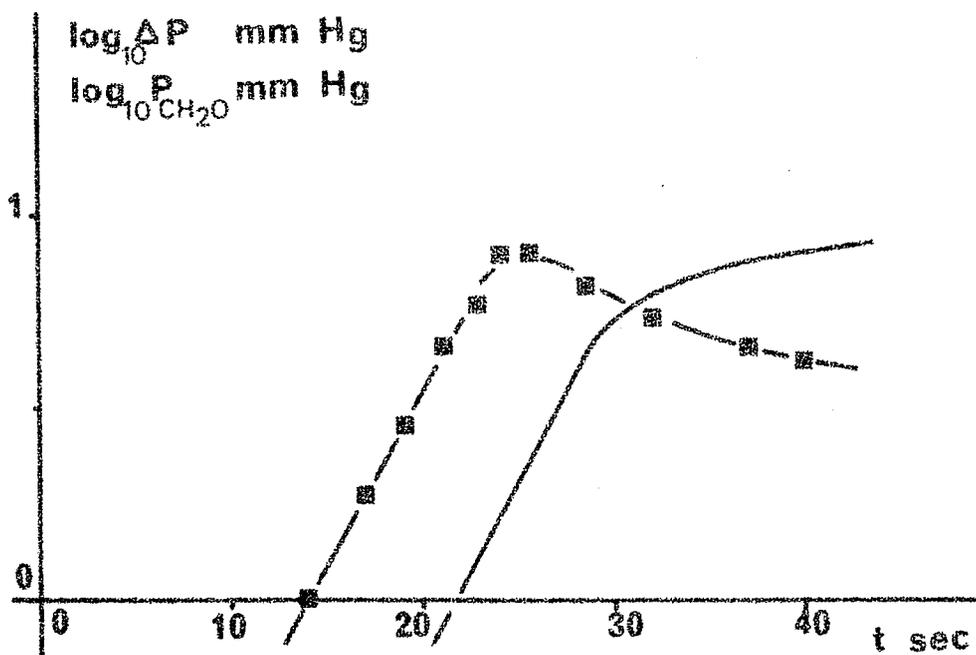


Fig. no 46 : variation exponentielle de  $\Delta P$  et de  $CH_2O$  aux instants initiaux de la réaction  
 $\theta = 420^\circ C$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $CH_2CO:O_2 = 1:2$ ,  
 réacteur R. V. 1

■  $CH_2O$   
 —  $\Delta P$

linéaires des courbes  $\log_{10} \Delta P$  vs  $t$  et  $\log_{10} P_{\text{CH}_2\text{O}}$  vs  $t$  sont parallèles, et la pente nous donne la constante d'accélération  $\phi$  égale à  $3.36 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (tableau no 19a).

Dans le cas de la ramification dégénérée simple où les chaînes sont terminées linéairement, le traitement mathématique conduit à une variation exponentielle de l'intermédiaire donnant lieu à la ramification. (52). (Annexe no 5).

Le formaldéhyde joue un rôle important dans la combustion du cétène à  $420^\circ\text{C}$ , et nous pensons qu'il est l'intermédiaire actif du branchement dégénéré. Nous avons étudié plus spécialement comment sa concentration maximum varie avec la pression totale  $P_o$ , les pressions partielles de cétène et d'oxygène, ainsi qu'avec la température.

- e2) Influence de la pression totale  $P_o$ : les résultats de la figure 47 montrent que  $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$  est une fonction linéaire croissante de  $P_o$ .
- e3) Influence des pressions partielles de cétène et d'oxygène: (figure 48).  $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$  varie linéairement avec la pression de cétène, celle d'oxygène étant constante:

$$(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}} = 3.15 \times 10^{-1} P_{\text{OCH}_2\text{CO}}$$

(les pressions sont exprimées en mm Hg).

La variation en fonction de la pression initiale d'oxygène est beaucoup plus complexe.  $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$  croît tout d'abord avec  $P_{\text{O}_2}$  jusqu'à  $P_{\text{O}_2} = 20 \text{ mm Hg}$  pour décroître ensuite lentement.

- e4) Influence de la température: la figure 49 représente différen-

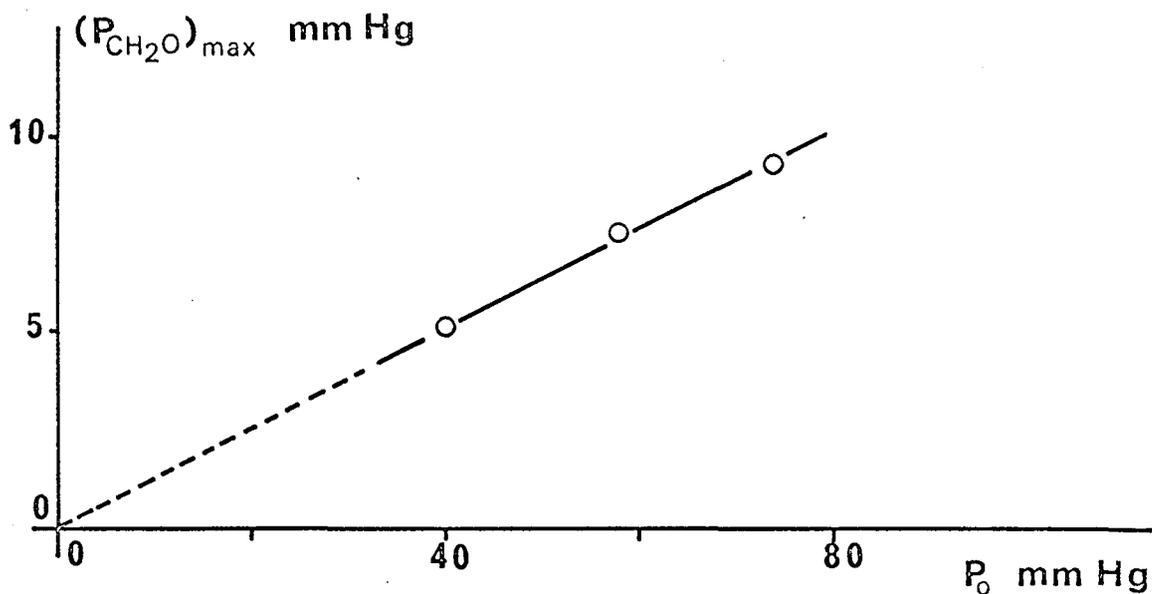


Fig. no 47 : variation de  $(P_{CH_2O})_{max}$  avec la pression totale  $P_0$   
 $\theta = 420^\circ C$ ,  $CH_2CO:O_2 = 1:2$   
 réacteur R. V. 1

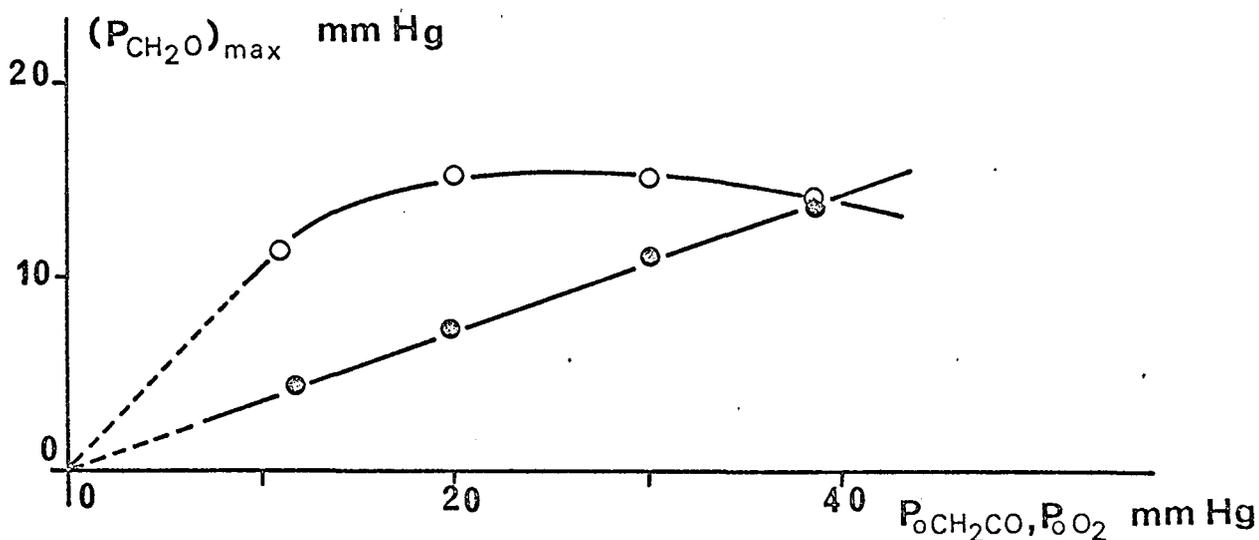


Fig. no 48 : variation de  $(P_{CH_2O})_{max}$  avec les pressions partielles  
 de cétène et d'oxygène

$\theta = 420^\circ C$ , réacteur Vycor R. V. 1

$\odot$   $P_{O_2} = 39.0 \pm 0.5$        $\circ$   $P_{O_2} = 39.0 \pm 0.5$   
 $\otimes$   $P_{CH_2CO}$  variable       $\circ$   $P_{CH_2CO}$  variable  
 $\otimes$   $P_{O_2}$  variable       $\circ$   $P_{O_2}$  variable

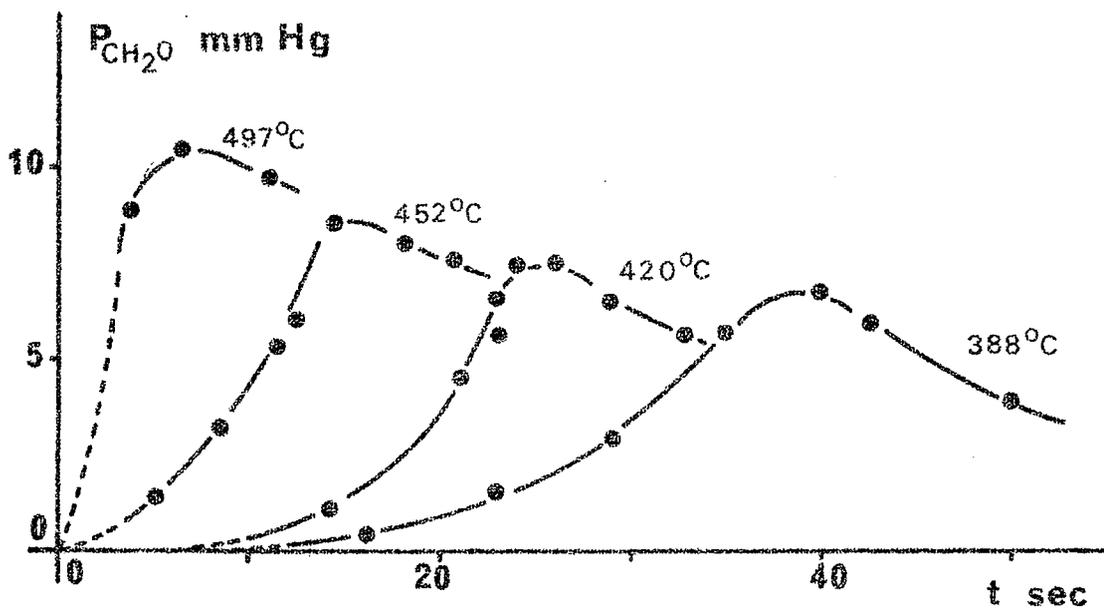


Fig. no 49 : influence de la température sur la pression maximum de formaldéhyde  
 $P_{\text{O}} = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$   
 réacteur R. V. 1

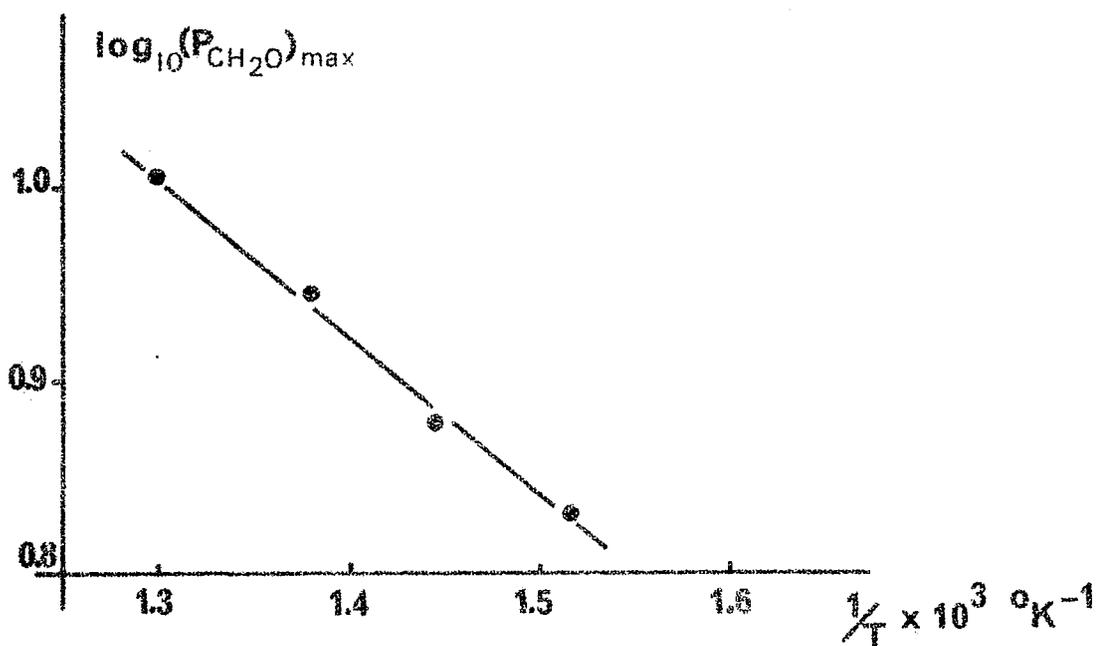


Fig. no 50 : variation de  $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$  avec la température  
 $P_{\text{O}} = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  
 réacteur R. V. 1

tes courbes de formation du formaldéhyde; correspondant à la combustion d'un mélange stoechiométrique de pression initiale  $P_0 = 59.0$  mm Hg à différentes températures: la pression maximum de formaldéhyde croît avec la température. Dans le tableau no 23, nous avons comparé les valeurs de  $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$  et de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$  aux différentes températures étudiées et cherché si la pression maximum de formaldéhyde suit une loi exponentielle en fonction de la température. Les rapports de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$  à  $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$  sont sensiblement constants, aux erreurs d'expériences près, et nous pouvons dire que la vitesse maximum de la réaction est proportionnelle à la pression maximum de formaldéhyde dans l'intervalle de température  $500^\circ - 390^\circ\text{C}$ .

Tableau no 23

Influence de la température sur la pression maximum de formaldéhyde  
 $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$ .  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1.

$(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$ mm Hg	$\log_{10}$ $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$	$\theta^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} \left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$	$\frac{\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}}{(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}}$
11.0	1.04	497	770	1.30	0.95
8.8	0.95	452	725	1.38	0.80
7.6	0.88	420	693	1.45	0.74
6.7	0.83	388	661	1.51	0.65

La variation de  $(P_{\text{CH}_2\text{O}})_{\text{max}}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  donne une droite d'arrhénius, et "l'énergie d'activation" calculée est de  $4.6 \pm 0.3$  kcal/mole, valeur qui est proche de la valeur calculée pour la vitesse maximum qui est de 4.3 kcal/mole, (figure 50).

f) Conclusion:

Nous pouvons résumer le comportement du formaldéhyde dans la région de hautes températures ( $\theta > 370^\circ\text{C}$ ):

- f1) à ces températures, la pression de formaldéhyde passe par un maximum alors que la vitesse  $\frac{dP}{dt}$  de la réaction est elle-même maximum.
- f2) la vitesse de la réaction varie parallèlement à la pression de formaldéhyde en fonction de l'avancement  $\Delta P$  de la réaction.
- f3) la formation de formaldéhyde suit une loi exponentielle jusqu'à la concentration maximum.
- f4) l'addition à l'instant initial d'une concentration de formaldéhyde égale à la concentration critique fait débiter la réaction avec la vitesse maximum. L'addition après le temps  $t_{\max}$  n'a pas d'influence sur le déroulement ultérieur de la combustion.

Ces preuves, en plus de l'allure autocatalytique de la variation de pression, suggèrent que la combustion du cétène est une réaction en chaînes, ramifiée, dégénérée par le formaldéhyde pour les températures comprises entre  $370^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ .

### 3.C.2 ANALYSE DES PRODUITS DE COMBUSTION A $330^\circ\text{C}$ :

- a)  $P_o = 59.0 \text{ mm Hg}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1:

Cette température de  $330^\circ\text{C}$  représente la combustion lente dans la région des basses températures. Le tableau 24 ainsi que les figures 51a et 51b indiquent la consommation d'oxygène et de cétène, ainsi que la

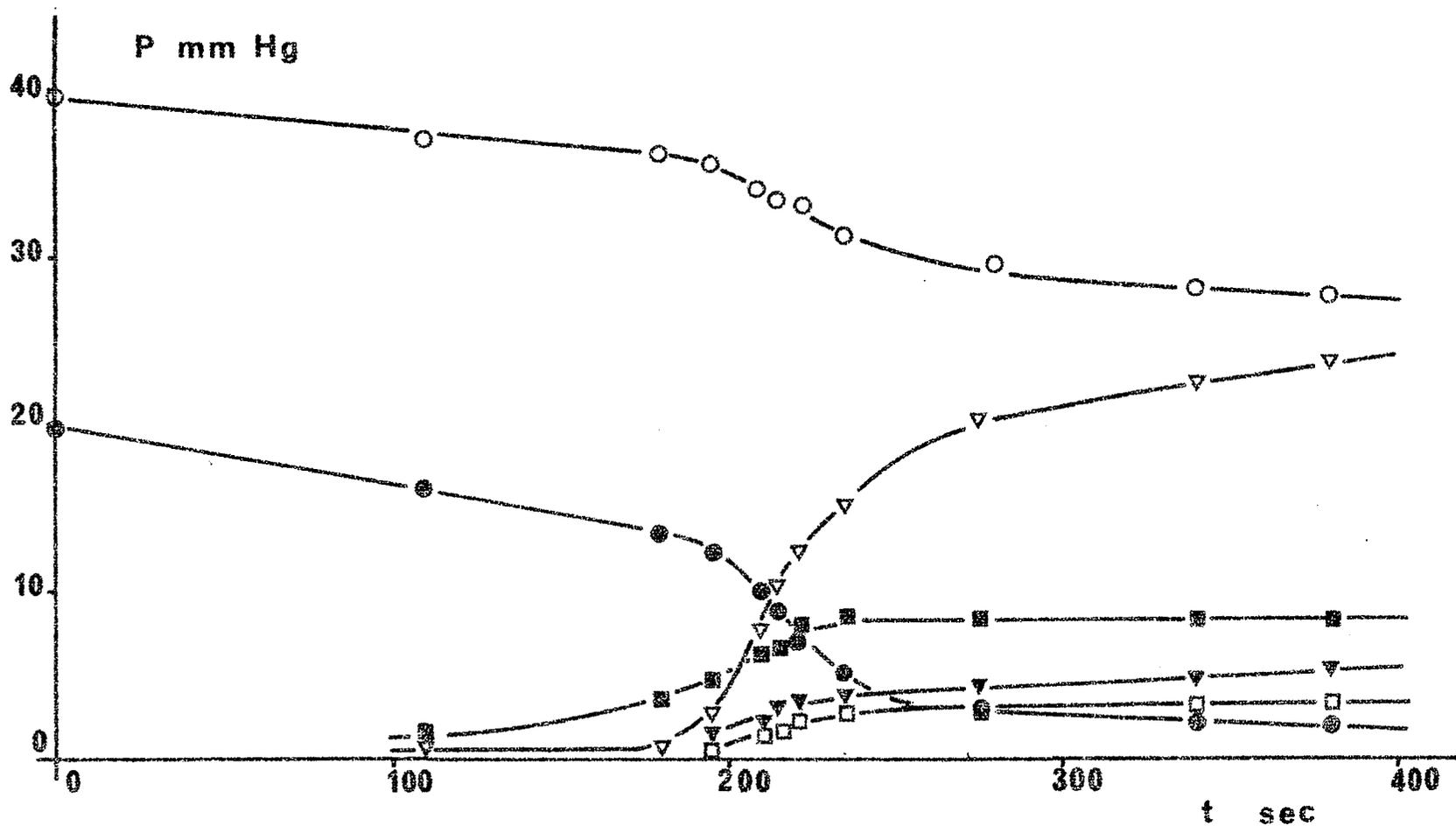


Fig. no 51a : produits principaux de la combustion lente du cétène  
 $\theta = 330^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$   
 réacteur R. V. 1

- |            |           |
|------------|-----------|
| ○ $O_2$    | ■ $CH_2O$ |
| ● $CH_2CO$ | ▼ $H_2O$  |
| ▽ $CO$     | □ $CO_2$  |

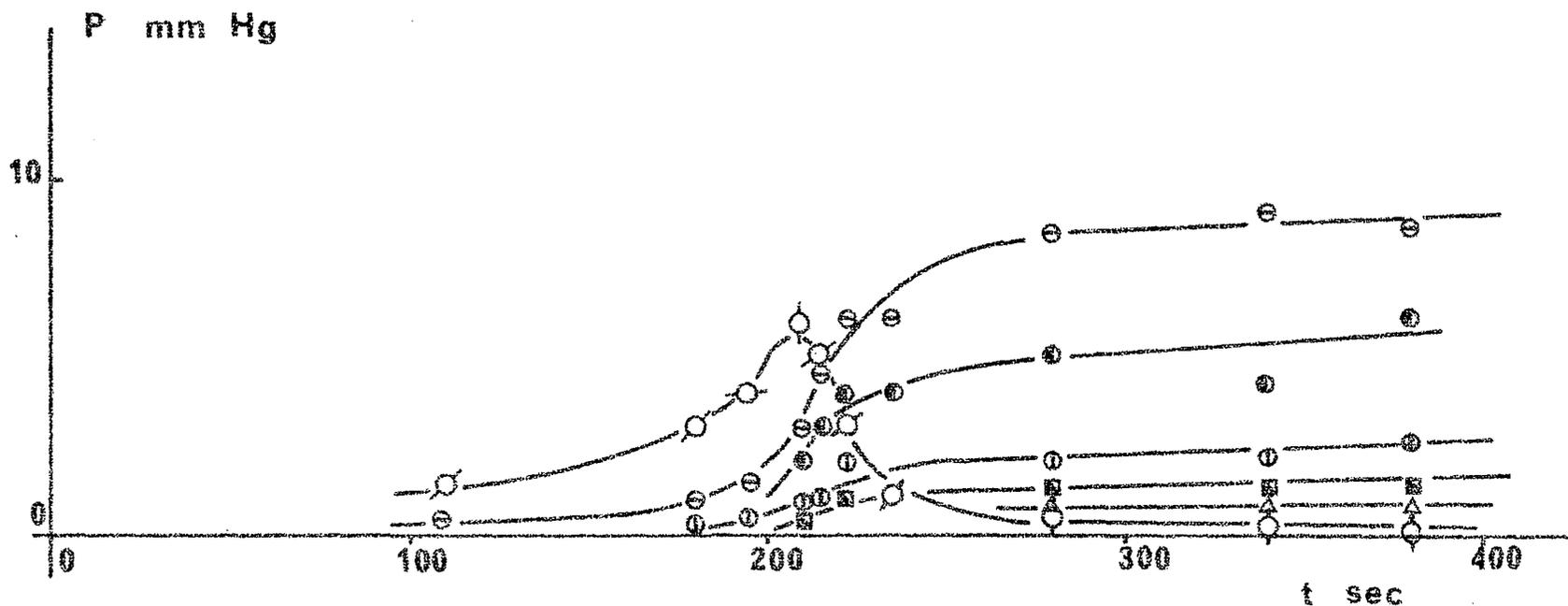


Fig. no 51b : produits secondaires de combustion lente du cétène  
 $\theta = 330^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 59.0 \text{ mm Hg}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  
 réacteur R. V. 1

○ Peroxydes x 10

⊙  $\text{CH}_3\text{OH}$  x 10

⊗  $\text{CH}_3\text{COOH}$  x 10

□  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  x 10

△  $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$  x 10

⊙  $\text{H}_2$  x 20

Tableau no 24

Produits de combustion lente du cétène

$\theta = 330^\circ\text{C}$ ,  $P_o = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,

réacteur R. V. 1

(pressions en mm Hg - traces  $< 0.05$  mm Hg)

t (sec)	$P_{\text{enr}}$	$\text{O}_2$	$\text{CH}_2\text{CO}$	CO	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	Peroxydes	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}_2$	Oxyde de pro- pylène	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_4$ $\text{CH}_3\text{CHO}$
0	59.0	39.3	19.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0
109	59.0	37.0	16.1	0.3	1.5	0.3	0.1	0.15	0.03	0.0	traces	traces	traces	traces
179	59.7	36.0	13.5	0.5	3.6	0.4	0.3	0.30	0.10	0.03	"	"	"	"
195	60.5	35.6	12.2	2.6	4.7	1.3	0.6	0.40	0.15	0.05	"	"	"	"
209	62.0	33.8	9.8	7.6	5.9	2.0	1.2	0.58	0.30	0.10	0.1	0.05	0.05	"
214	62.8	33.6	8.5	9.9	6.5	3.0	1.5	0.50	0.45	0.10	0.15	0.09	0.10	"
222	63.9	33.0	6.7	12.2	7.7	3.1	2.0	0.28	0.60	0.20	0.2	0.05	0.10	"
235	65.2	31.2	5.2	14.9	8.2	3.3	2.5	0.10	0.60	0.15	0.2	0.10	0.12	"
278	67.0	29.4	2.7	19.8	8.2	3.7	3.2	0.05	0.85	0.20	0.25	0.05	0.15	"
340	67.1	28.3	2.3	22.3	8.3	4.3	3.2	traces	0.90	0.20	0.20	0.10	0.15	"
380	67.2	27.5	1.8	23.4	8.2	4.8	3.2	traces	0.95	0.25	0.30	0.12	0.15	"

formation des produits de combustion, pour un mélange stoechiométrique de pression initiale  $P_0 = 59.0$  mm Hg. La figure 52 montre que la pression d'oxygène et celle de cétène sont proportionnelles à l'augmentation de pression  $\Delta P$  à partir de la fin de la période d'induction de 100 secondes pendant laquelle  $\Delta P = 0$ . Pendant cette période d'induction, une partie du cétène et d'oxygène sont consommées pour donner principalement du formaldéhyde, du monoxyde de carbone, et des peroxydes. Les bilans sont satisfaisants surtout lorsque la combustion est bien avancée (tableau 25). La présence de quantité notable de peroxydes à cette température est la différence fondamentale entre les combustions à 330°C et 420°C. Nous n'avons malheureusement pas identifié les différents peroxydes, bien que l'analyse nous ait indiqué que la quantité d'hydroperoxydes est très supérieure à celle des peracides et de l'eau oxygénée. Le temps  $t_{\max}$  de 214 secondes est le temps nécessaire pour que la pression de peroxydes passe par un maximum, pour décroître ensuite parallèlement au cétène: ce temps correspond par définition à la vitesse maximum de la réaction. La concentration des peroxydes varie en fonction de l'avancement  $\Delta P$  de la réaction parallèlement à la vitesse  $\frac{dP}{dt}$ , et nous pouvons dire qu'un peroxyde est sans doute l'intermédiaire responsable du branchement dégénéré. Le formaldéhyde présent en quantité importante, atteint très vite une pression stationnaire de l'ordre de 8 mm Hg, et par conséquent, a peu de chance de jouer un rôle dans une ramification; de plus, l'addition de formaldéhyde n'a pas d'influence sur la vitesse initiale de la réaction, et en particulier ne supprime pas la période d'induction comme à 420°C.

Nous trouvons comme à 420°C une quantité importante de monoxyde de carbone par rapport à l'eau et à l'anhydride carbonique. La concentration de méthanol est plus grande qu'à 420°C, nous ne trouvons que des traces de méthane et d'acétaldéhyde, alors qu'il se forme un peu d'acétone et d'oxyde

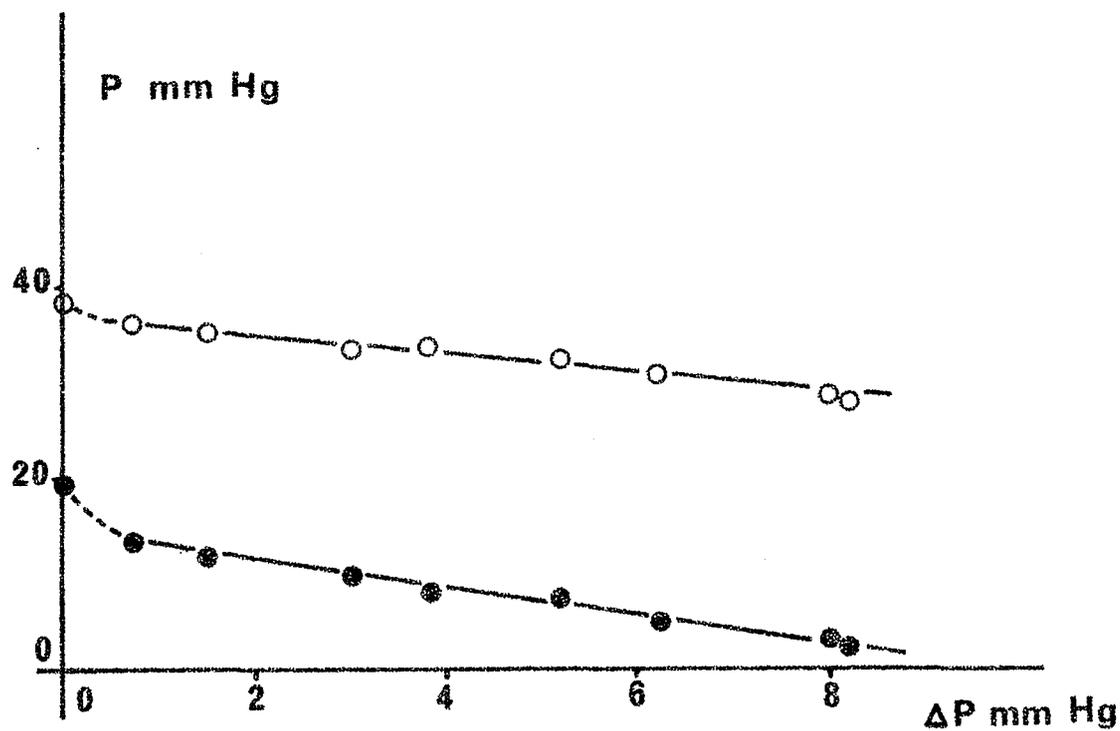


Fig. no 52 : consommation de cétène et d'oxygène  
en fonction de  $\Delta P$

$\theta = 330^\circ C$ ,  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $CH_2CO:O_2 = 1:2$

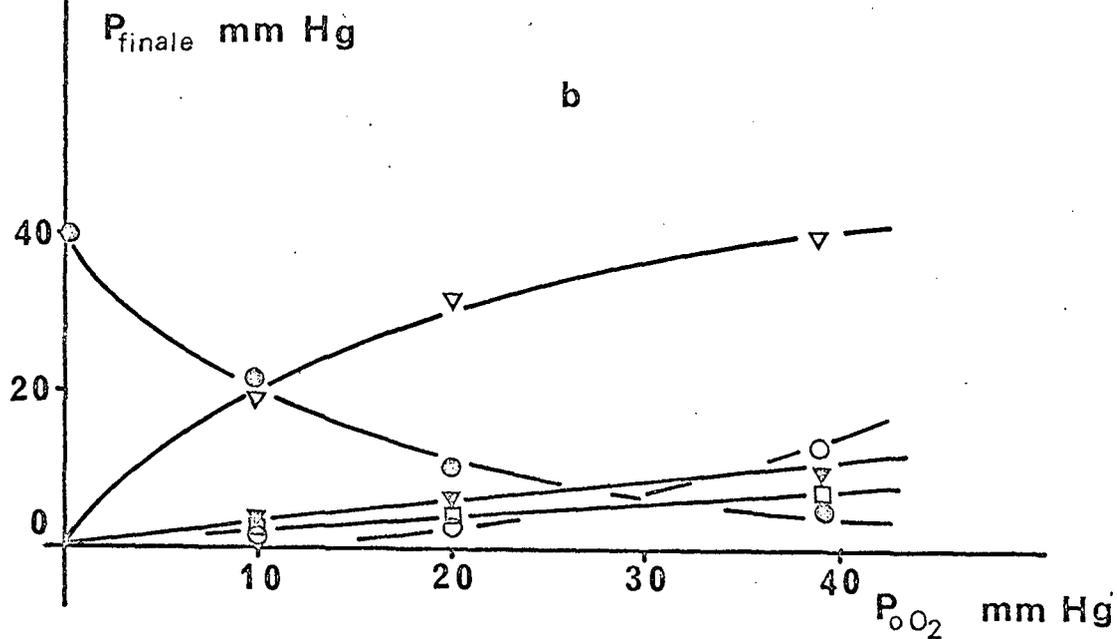
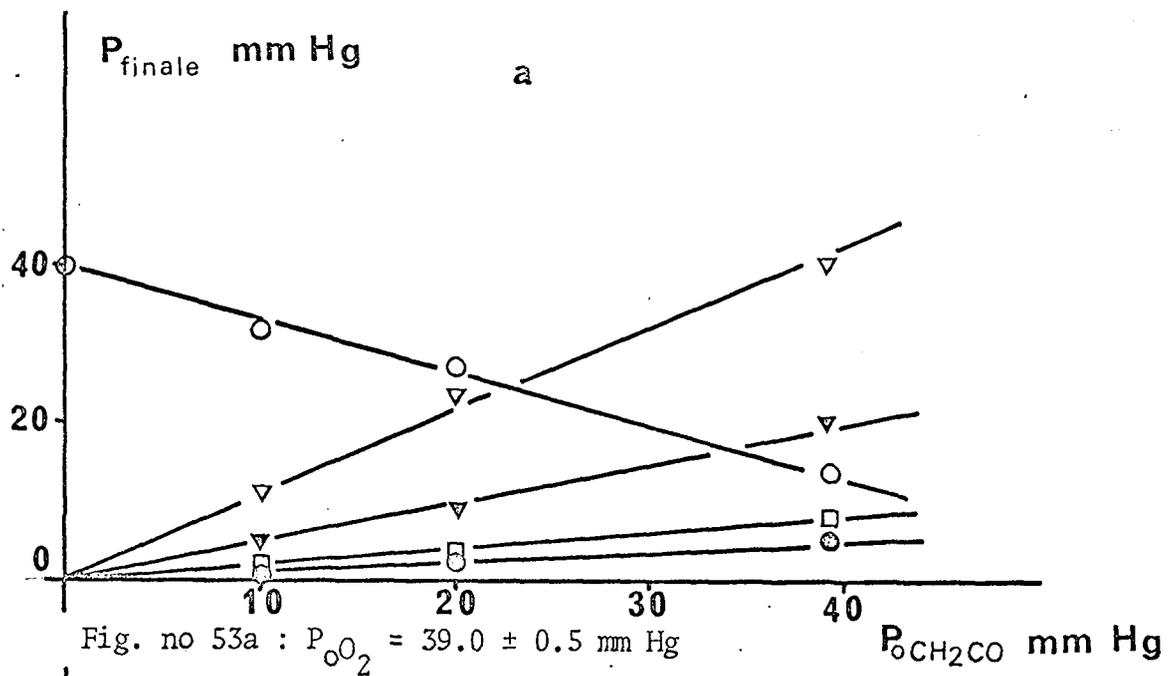
○  $O_2$   
●  $CH_2CO$

Tableau no 25

Produits de combustion lente du cétène.

 $\theta = 330^{\circ}\text{C}$ ,  $P_o = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$  . Réacteur R. V. 1bilans

t (sec)	$P_{\text{enr}}$ (mm Hg)	$P_{\text{cal}}$ (mm Hg)	O mm-at	C mm-at	H mm-at
0	59.0	59.0	98.3	39.3	39.3
109	59.0	55.5	92.4	34.1	35.9
179	59.7	54.8	90.8	31.6	35.5
195	60.5	57.6	93.5	32.6	37.2
209	62.0	61.6	95.9	35.1	37.8
214	62.8	64.3	99.0	36.1	39.7
222	63.9	66.1	100.8	36.8	39.1
235	65.2	65.6	100.1	37.6	38.1
278	67.0	68.5	98.0	38.5	35.1
340	67.1	70.2	101.8	40.4	35.7
380	67.2	70.7	101.3	40.7	36.6



▽ CO  
 □ CO<sub>2</sub>  
 ▽ H<sub>2</sub>O  
 ○ O<sub>2</sub>  
 ● CH<sub>2</sub>CO

Variation des pressions finales des réactifs et des produits avec les pressions partielles de cétène et d'oxygène -  $\theta = 330^\circ\text{C}$  - réacteur R. V. 1

de propylène. L'éthylène est absent comme à 420°C.

b) Influence des pressions partielles de cétène et d'oxygène:

Les figures 53a et 53b indiquent comment varient les pressions finales des réactifs et des produits, en fonction de la pression initiale de cétène d'une part d'oxygène d'autre part.

3.C.3 REMARQUE SUR LES COMBUSTIONS DE MELANGES STOECHIMETRIQUES  
CETENE-OXYGENE:

A toutes les températures que nous avons étudiées, et en particulier à 420°C et à 330°C, la réaction est loin d'être complète. La figure 54 représente la variation de pression  $\Delta P$  de la combustion lente d'un mélange stoechiométrique de pression initiale  $P_0 = 91$  mm Hg à la température de 355°C, enregistrée pendant cinq heures. Sur la portion OA, comme les analyses nous l'ont indiqué, le monoxyde de carbone s'accumule tout en s'oxydant lentement, malgré la présence d'eau. Au point A, le cétène a été entièrement consommé, la pression commence à décroître lentement, décroissance due à l'oxydation de CO en CO<sub>2</sub> par l'oxygène qui reste en excès dans le milieu réactionnel.

3.C.4 ENERGIES D'ACTIVATION:

a) Analyse de la consommation du cétène: combustion de mélanges  
stoechiométriques de pression initiale  $P_0 = 59.0$  mm Hg à  
différentes températures:

La consommation du cétène en fonction du temps suit une courbe en S: au temps  $t = t_{\max}$ , la vitesse de consommation du cétène est maximum,

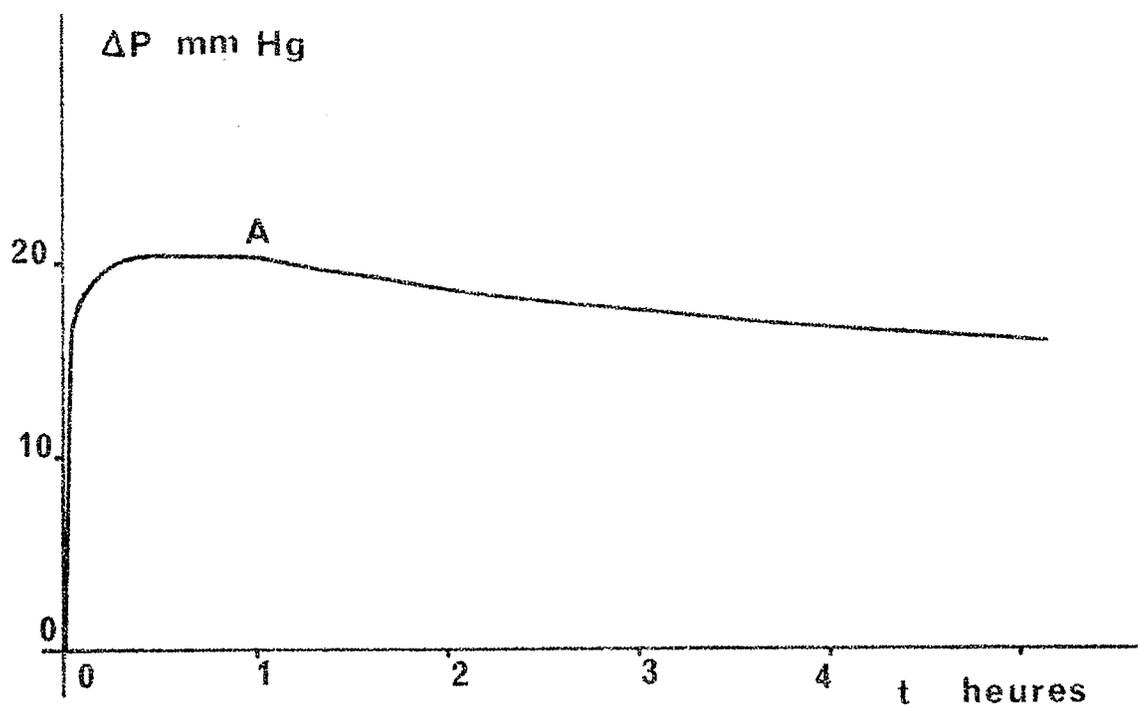


Fig. no 54 :

$\theta = 355^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 91.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$   
réacteur R. V. 1

environ la moitié du cétène initial a réagi. L'allure autocatalytique de  $P_{\text{CH}_2\text{CO}}$ /temps obéit à une loi du type:

$$\text{VI} \quad \text{Ln} \frac{P_{\text{CH}_2\text{CO}} - P_{\text{fCH}_2\text{CO}}}{P_{\text{oCH}_2\text{CO}} - P_{\text{CH}_2\text{CO}}} = - \phi_{\text{CH}_2\text{CO}} (t - t_{\text{max}})$$

$P_{\text{fCH}_2\text{CO}}$  est la pression finale de cétène

$P_{\text{oCH}_2\text{CO}}$  est la pression initiale du cétène.

Nous avons trouvé un bon accord entre les courbes théoriques et expérimentales (figure 55). L'application de ce modèle permet de calculer  $\phi_{\text{CH}_2\text{CO}}$  aux différentes températures étudiées et de voir en particulier que sa variation en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius (tableau no 26).

Tableau no 26

Variation de  $\phi_{\text{CH}_2\text{CO}}$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) en fonction de la température.

$\theta^\circ\text{C}$	452	420	388	360	330
$\phi_{\text{CH}_2\text{CO}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	0.102	0.072	0.048	0.034	0.018

Le tracé de  $\log_{10} \phi_{\text{CH}_2\text{CO}}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  montre que les points correspondant aux températures de 388°C, 420°C et 452°C sont bien alignés et donnent une énergie d'activation de  $11.0 \pm 0.5$  kcal/mole. Remarquons que cette valeur est en excellent accord avec celle que nous avons calculée en prenant les variations de la constante d'accélération :  $\phi(\text{Ln } \Delta P = \phi t + \text{constante})$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , qui est de  $10.8 \pm 0.6$  kcal/mole. Pour les températures inférieures à 380°C, l'énergie d'activation

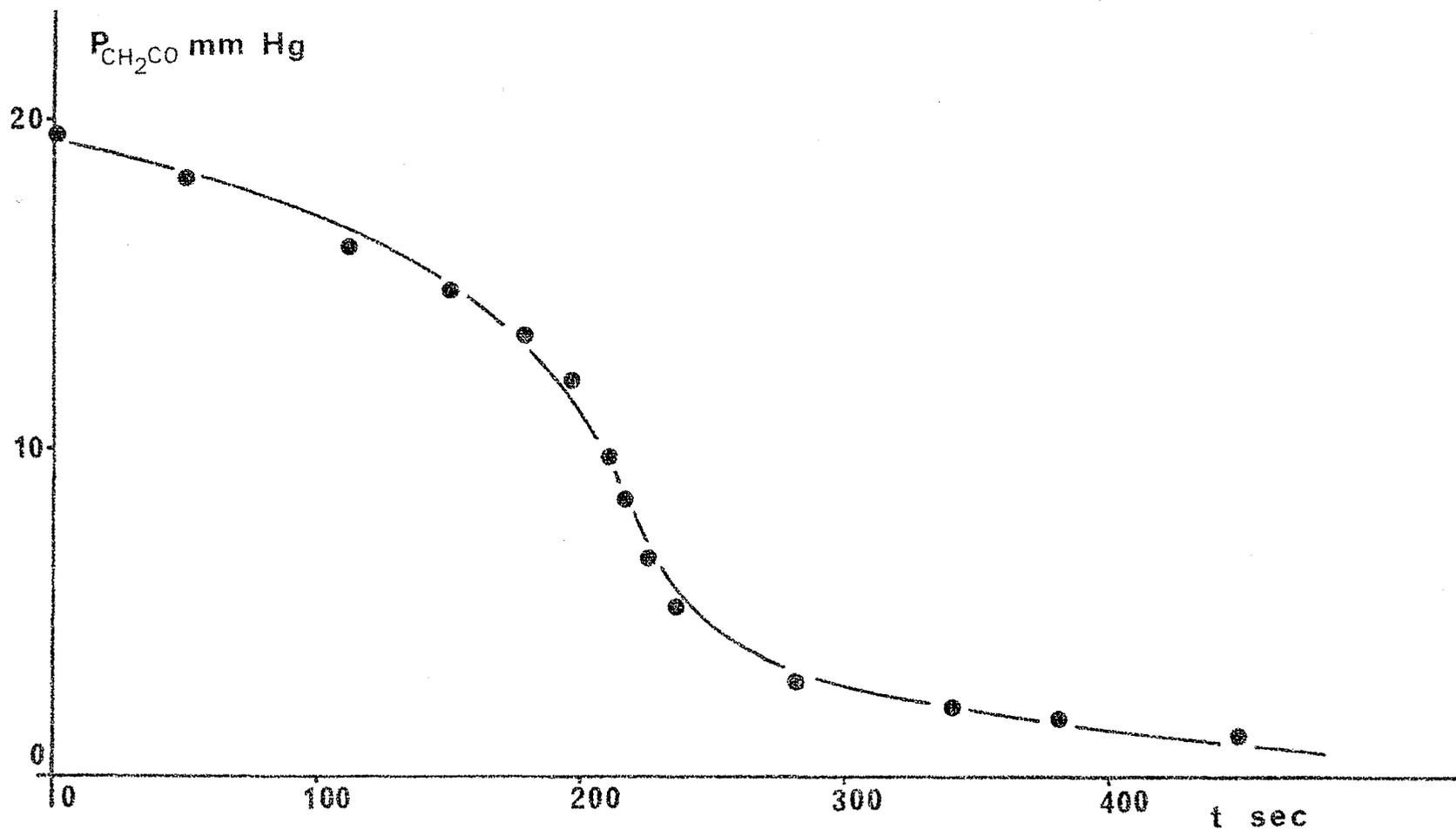


Fig. no 55 : analyse mathématique de la combustion du cétène  
 $P_0 = 59.0$  mm Hg, mél. stoechiométrique,  
réacteur Vycor R. V. 1

courbe théorique —

résultats analytiques ●

$$\text{VI } \ln \frac{P_{\text{CH}_2\text{CO}} - P_{\text{fCH}_2\text{CO}}}{P_{\text{oCH}_2\text{CO}} - P_{\text{CH}_2\text{CO}}} = -\phi_{\text{CH}_2\text{CO}} (t - t_{\text{max}})$$

$P_{\text{fCH}_2\text{CO}} = 0.9$  mm Hg pour  $t = 500$  secondes

augmente: nous retrouvons par cette étude théorique, la zone de transition vers la température de 370°C.

b) Energies d'activation déduites des résultats analytiques:

Les analyses aux différentes températures nous indiquent que le temps  $t_{\max}$  correspond à la vitesse de consommation maximum du cétène et de l'oxygène, ainsi qu'à la vitesse maximum de formation du monoxyde de carbone, de l'eau et du gaz carbonique. Connaissant ces vitesses de consommation et de formation maximum, il est intéressant de suivre leur variation en fonction de la température et de calculer les différentes énergies d'activation. Nous avons pris les résultats des analyses correspondant à un mélange stoechiométrique de pression initiale  $P_0 = 59.0$  mm Hg. Les résultats sont inscrits dans le tableau 27.

Tableau no 27

Variation des vitesses maximum de consommation de  $\text{CH}_2\text{CO}$  et  $\text{O}_2$ , de formation de CO en fonction de la température (en mm Hg/sec)  $P_0 = 59.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 1.

$\theta^\circ\text{C}$	$\left(-\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}]\right)_{\max}$	$\left(-\frac{d}{dt} [\text{O}_2]\right)_{\max}$	$\left(\frac{d}{dt} [\text{CO}]\right)_{\max}$	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$
452	1.38	1.25	1.39	0.80
420	1.17	1.05	1.18	0.74
388	0.98	0.83	1.01	0.65
330	0.23	0.12	0.43	0.14

Nous y avons adjoint les valeurs de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  tirées du tableau 19a. Nous remarquons sur cette série de valeurs la région de transition déjà constatée. Au-dessus de la température de 370° - 380°C, les points correspondant au tracé de  $\log_{10}$  (vitesse maximum) en fonction de  $\frac{1}{T}$  sont bien alignés, et nous pouvons en tirer les énergies d'activation relatives à la consommation de  $\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  et à la formation de  $\text{CO}$ , soient respectivement 5.1 kcal/mole, 6.0 kcal/mole et 5.2 kcal/mole.

Ces valeurs sont en bon accord avec l'énergie globale d'activation obtenue par la variation  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ , qui est de  $4.3 \pm 0.3$  kcal/mole.

### 3.C.5 CONCLUSION:

Les résultats analytiques confirment ceux de l'étude cinétique. Les combustions "hautes et basses températures" procèdent sans doute par des mécanismes différents: à 420°C et à 330°C les ordres partiels par rapport au cétène et à l'oxygène sont différents. Les énergies globales d'activation sont elles aussi différentes dans les deux domaines de température. A 420°C, le formaldéhyde atteint une concentration maximum, alors qu'à 330°C ce sont les peroxydes. Les produits de combustion sont sensiblement différents, puisqu'à 330°C nous avons décelé de l'acétone et de l'oxyde de propylène alors que le méthane n'est qu'à l'état de traces. Nous pouvons penser après cette étude que la combustion du cétène est une réaction autocatalytique en chaînes à ramification dégénérée à haute température par le formaldéhyde et à basse température par un ou des peroxydes.

### 3.D EFFETS DE SURFACE

Nous avons constaté des effets de surface en étudiant l'influence de la température et en déterminant les limites d'explosion et de combustion lente. En particulier, le chlorure de potassium et l'oxyde de plomb inhibent l'explosion à 400°C.

#### 3.D.1 VIEILLISSEMENT DU REACTEUR:

La limite de combustion lente se déplace vers les basses pressions jusqu'à ce que le réacteur Vycor R. V. 1 soit complètement passivé. Notons que les différents résultats cinétiques et analytiques sont donnés pour le réacteur Vycor R. V. 1 "passivé" sauf avis contraire. De façon générale, un réacteur de Vycor ou Pyrex est plus long à "passiver" s'il ne subit pas de traitement, que s'il est lavé plusieurs fois à l'acide nitrique concentré et rincé soigneusement à l'eau. La reproductibilité des résultats est plus longue à obtenir à basse température qu'à haute température: ce sont principalement les périodes d'induction  $\tau$  et les temps  $t_{\max}$  qui sont les moins reproductibles, alors que la constante d'accélération  $\phi$  et la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  le sont très bien. La combustion sera un peu plus rapide dans un réacteur de Pyrex passivé que dans un réacteur de Vycor passivé, tous deux ayant les mêmes caractéristiques géométriques, et ayant subi le même traitement à l'acide nitrique (figure 56).

#### 3.D.2 ADDITION DE GAZ INERTE:

Nous avons déjà vu dans le chapitre précédent que l'effet de gaz inerte est faible à 420°C, et qu'il exerce un très léger effet inhibiteur lorsque sa concentration est importante relativement à celle du mélange combustible. Nous avons étudié plus principalement l'influence de l'addition

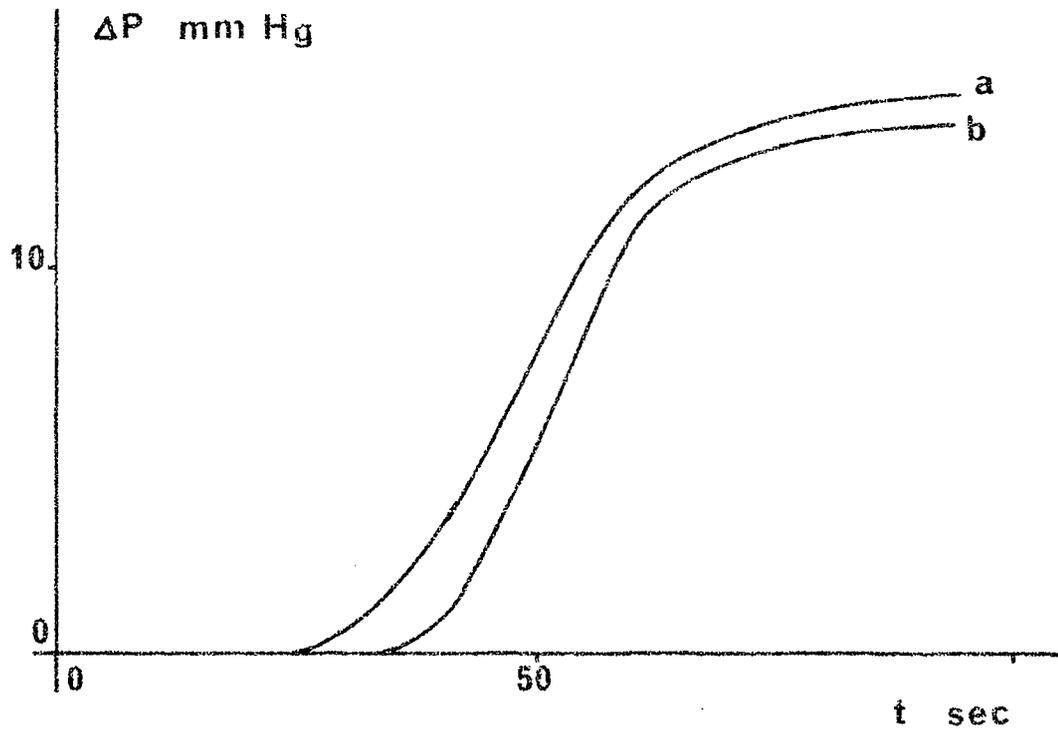


Fig. no 56 : combustion lente d'un mélange stoechiométrique  
cétène-oxygène

b) réacteur Vycor passivé, volume  $370 \text{ cm}^3$

$$P_{\text{O}} = 92.0 \text{ mm Hg}$$

$$\theta = 360^\circ\text{C}$$

a) réacteur Pyrex passivé R. P. 3, volume  $370 \text{ cm}^3$

$$P_{\text{O}} = 91.0 \text{ mm Hg}$$

$$\theta = 358^\circ\text{C}$$

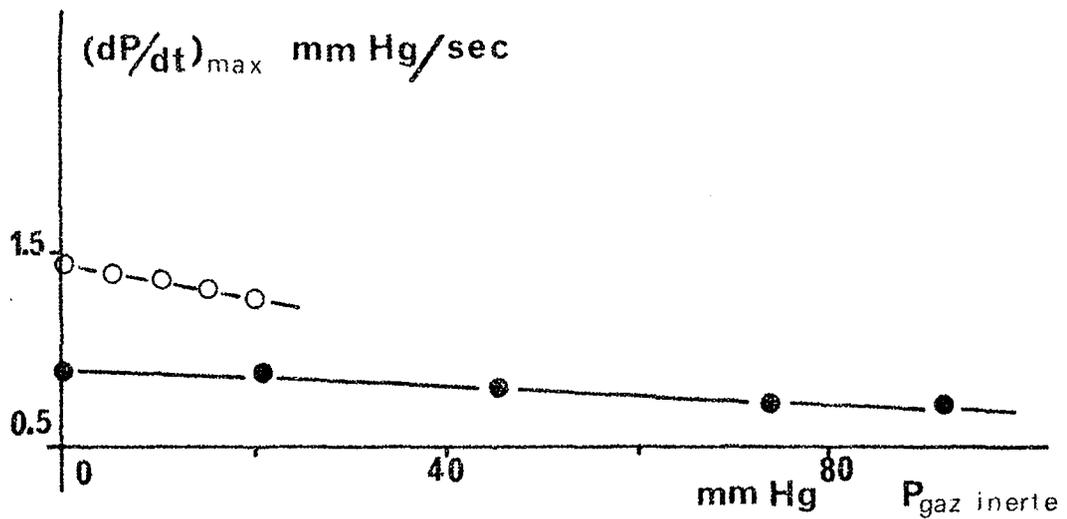
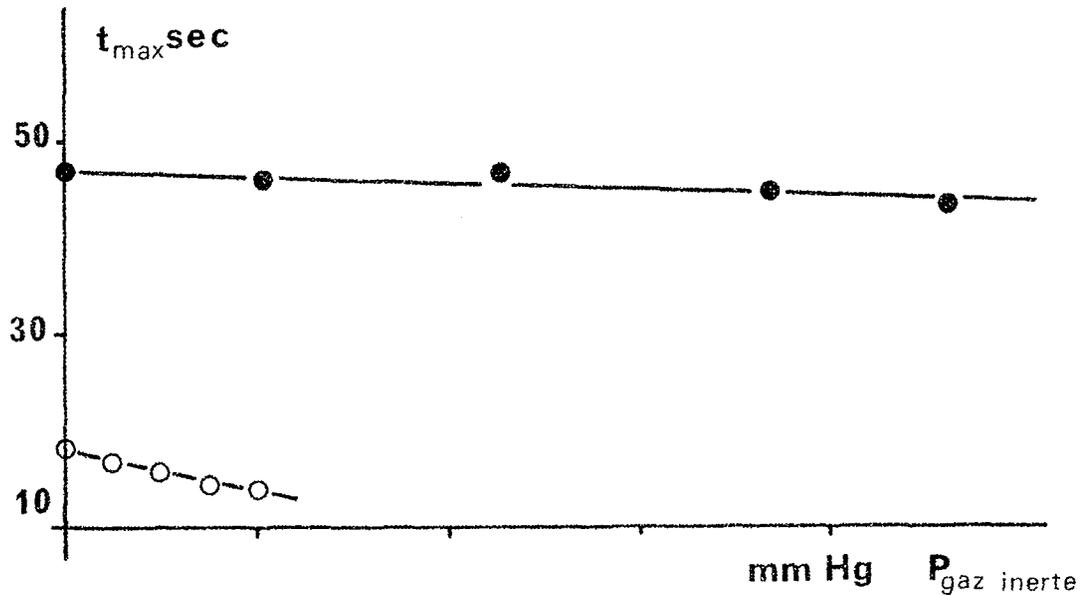


Fig. no 57 : influence de gaz inerte

$\theta = 360^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$

réacteur R. V. 1

● addition d'hélium  $P_{\text{O}} = 76.0$  mm Hg

○ addition d'eau avant le mélange  $P_{\text{O}} = 91.0$  mm Hg

d'hélium et d'eau aux températures de 360° et 354°C. Les résultats représentés sur la figure 57 indiquent que l'hélium a peu d'effet sur la combustion, puisque l'addition de 90 mm Hg abaisse le temps  $t_{\max}$  de 47 à 43 secondes, et la vitesse maximum de 0.87 à 0.82 mm Hg/sec. L'eau introduite dans le réacteur avant le mélange a un effet beaucoup plus sensible. Dans les deux cas, l'addition de gaz inerte diminue légèrement la période d'induction ainsi que la vitesse maximum.

### 3.D.3 INFLUENCE DU RAPPORT SURFACE/VOLUME (S/V):

Le réacteur de Vycor habituellement employé a un rapport surface/volume de  $1.1 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons augmenté ce rapport S/V en le remplissant de tubes Vycor de 1 cm de longueur et de différents diamètres, disposés perpendiculairement à l'axe du réacteur. La figure 58 représente les variations des paramètres cinétiques  $\Delta P_{\infty}$ ,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  et  $t_{\max}$  en fonction de la pression initiale  $P_0$  à 420°C et pour des mélanges stoechiométriques, dans ces différents réacteurs. L'augmentation du rapport S/V tend à diminuer  $\Delta P_{\infty}$  ainsi que  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ , à augmenter  $t_{\max}$  surtout lorsque la pression initiale  $P_0$  est faible. Nous avons représenté les variations de la constante  $\alpha_1$  et des ordres n et m par rapport à  $P_0$  en fonction de S/V (figure 59). Si nous extrapolons à S/V = 0, nous trouvons des valeurs limites très bien définies puisque  $\alpha_1 \rightarrow 0.2$ ,  $n \rightarrow 3$ , et  $m \rightarrow -2$ . La figure no 60 indique que la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  décroît linéairement avec le rapport S/V.

### 3.D.4 INFLUENCE DU REVETEMENT DE LA PAROI:

Nous avons vu que des revêtements de chlorure de potassium KCl et d'oxyde de plomb PbO inhibent l'explosion à 400°C. De façon plus générale,

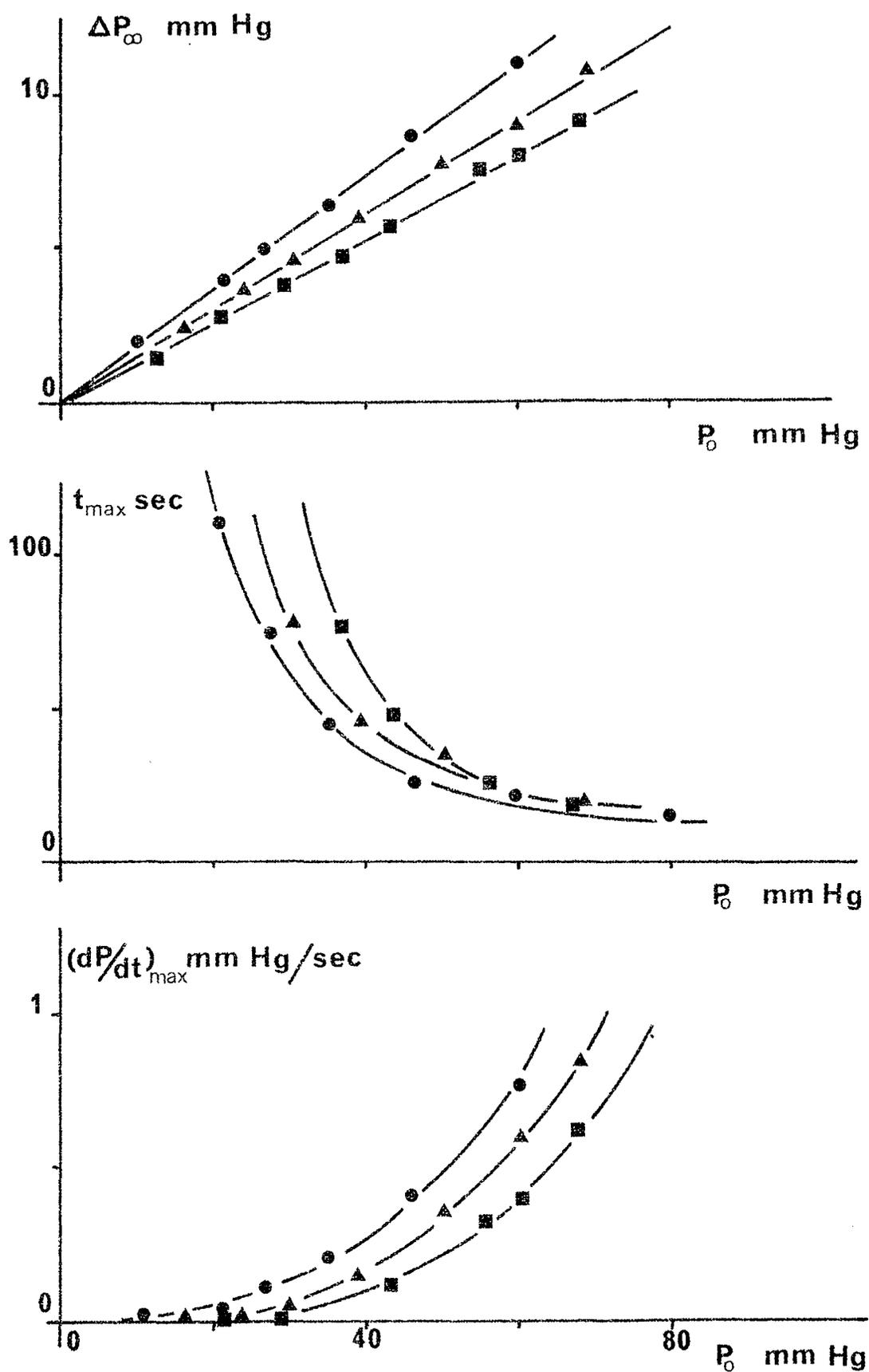


Fig. no 58 : influence du rapport surface:volume

$\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$

●  $S/V = 1.1 \text{ cm}^{-1}$

▲  $S/V = 2.6 \text{ cm}^{-1}$

■  $S/V = 5.0 \text{ cm}^{-1}$

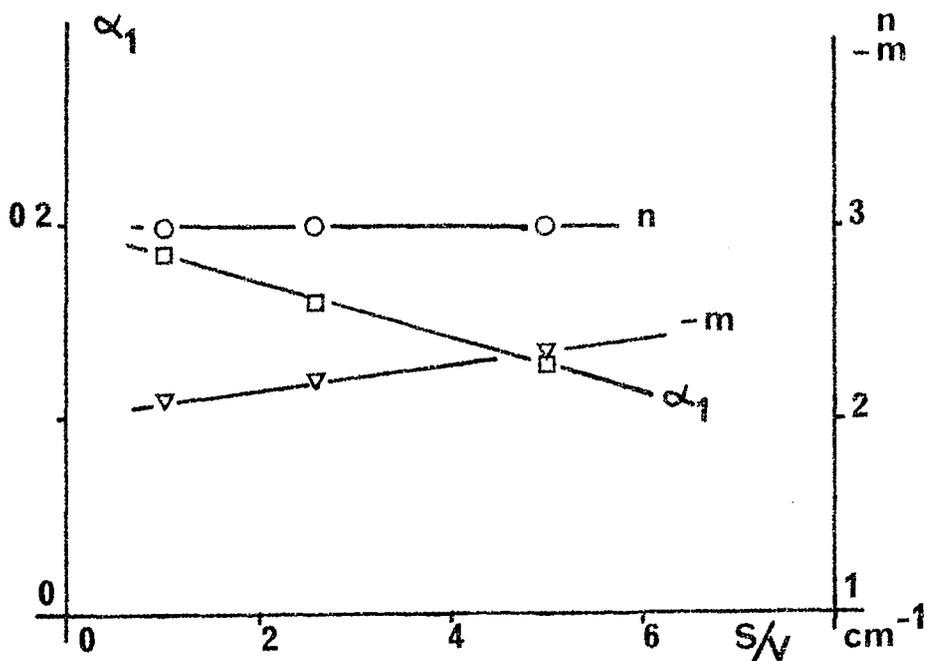


Fig. no 59 : influence du rapport surface:volume sur la constante  $\alpha_1$  ( $\Delta P_\infty = \alpha_1 P_0$ ), et les ordres  $n$  de  $(dP/dt)_{\max}$  par rapport à  $P_0$ , et  $m$  de  $t_{\max}$  par rapport à  $P_0$

$\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$

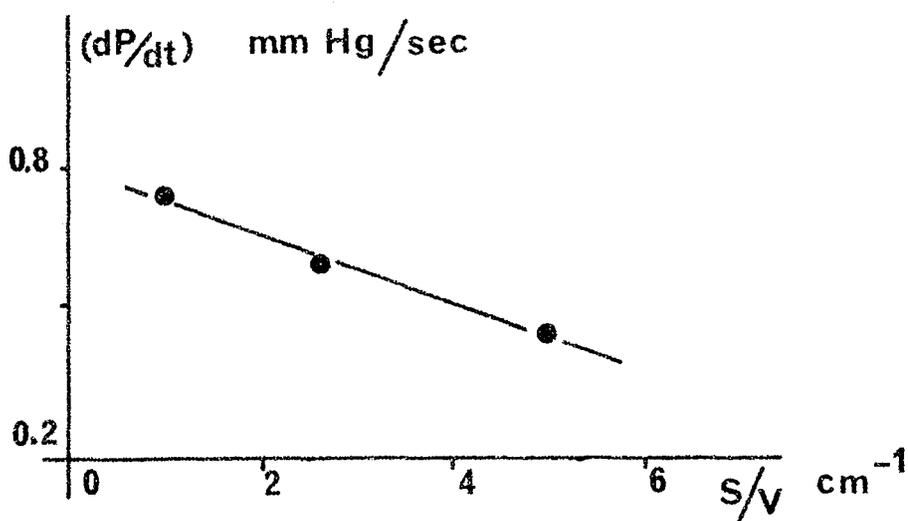


Fig. no 60 : variation de la vitesse maximum en fonction de  $S/V$

$\theta = 420^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  $P_0 = 60$  mm Hg

le chlorure de potassium et l'oxyde de plomb inhibent les combustions des hydrocarbures et de leurs dérivés (49).

a) Influence du chlorure de potassium:

La figure 61 représente la combustion d'un mélange stoechiométrique dans la cellule de Pyrex passivée R. P. 3, et dans le réacteur recouvert de KCl, R. P. 4 à 354°C. Le chlorure de potassium a une influence inhibitrice importante, marquée principalement pour la période d'induction  $\tau$  qui passe de 10 à 60 secondes. La vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  décroît de 0.42 à 0.28 mm Hg/sec,  $\Delta P_{\infty}$  de 12.9 à 9.0 mm Hg. Une analyse semi-quantitative nous montre que l'anhydride carbonique a un taux de formation plus élevé dans le récipient revêtu de chlorure de potassium.

b) Influence de l'oxyde de plomb:

L'oxyde de plomb inhibe fortement la combustion des hydrocarbures, d'où son intérêt important comme antidétonant dans les moteurs à explosion. L'effet est des plus singulier puisqu'au lieu d'obtenir un enregistrement normal en S, la pression commence par décroître pour passer par un minimum et croître lentement ensuite (figure 62).

Pour le mélange étudié, cette pression minimum est d'autant plus rapidement atteinte que la température est plus élevée. Remarquons en plus que la pression reste égale à la pression minimum pendant un temps assez long (environ 15 secondes à 426°C, environ 20 secondes à 362°C), et que cette pression minimum atteinte semble être indépendante de la température. Une analyse, lorsque la pression est minimum, indique qu'il s'est formé beaucoup d'acide acétique et de gaz carbonique. Lorsque la pression augmente de nouveau, nous trouvons de l'acétone en quantité d'autant plus importante que la réaction est plus avancée. L'examen de la cellule, après une série

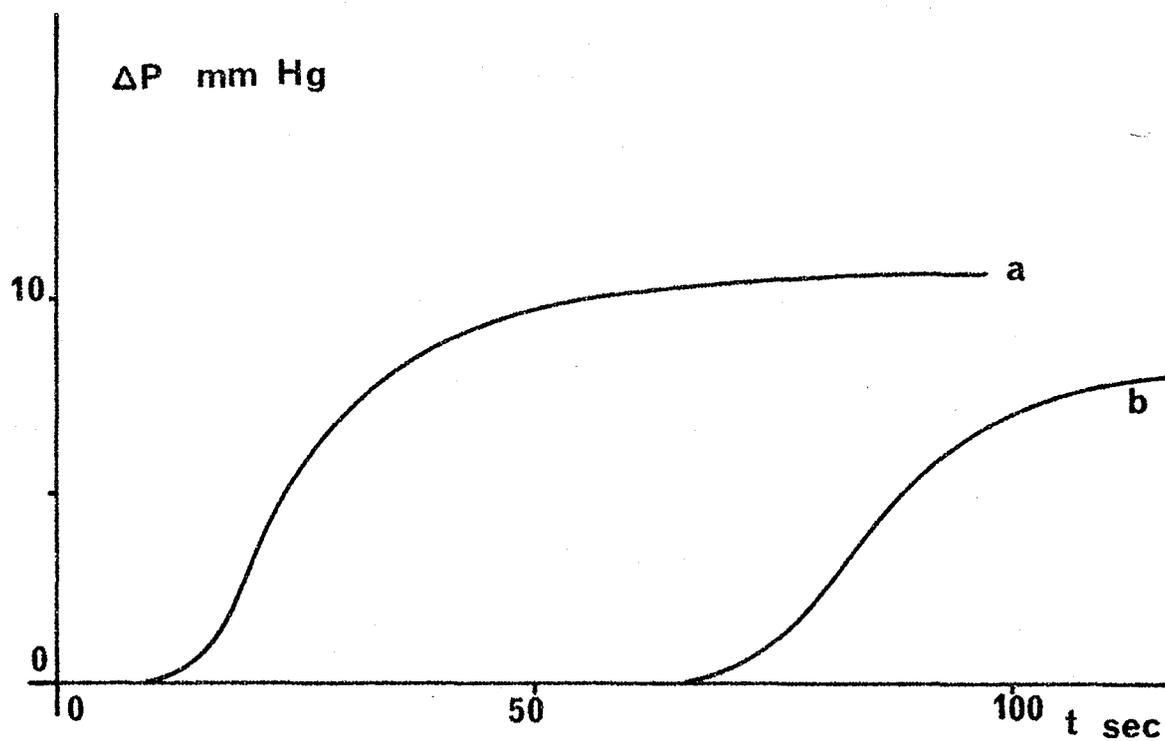


Fig. no 61 : influence du revêtement de chlorure de potassium  
 $\theta = 354^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  $P_0 = 68.0$  mm Hg

- a) cellule pyrex R. P. 3 non revêtue
- b) cellule pyrex R. P. 4 revêtue de KCl

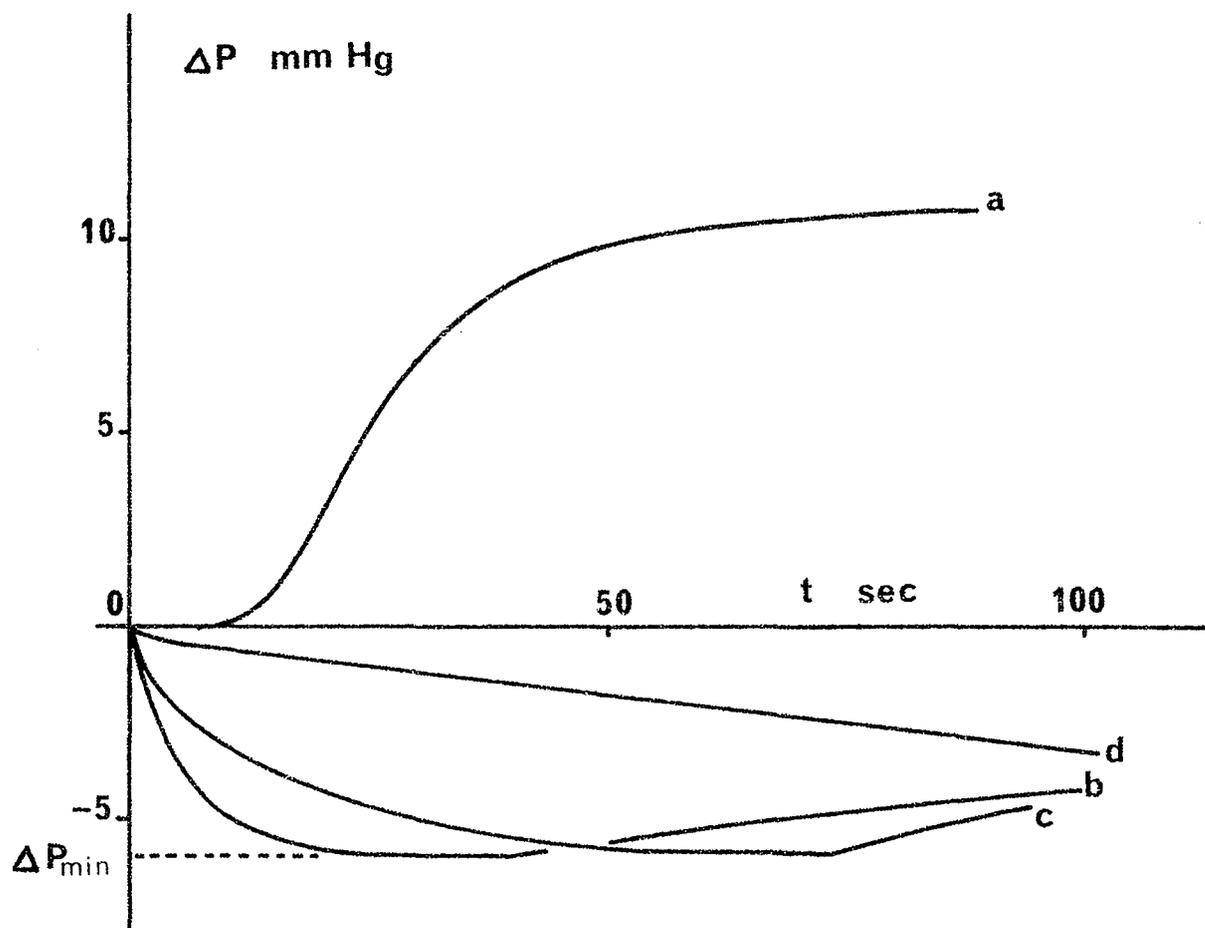
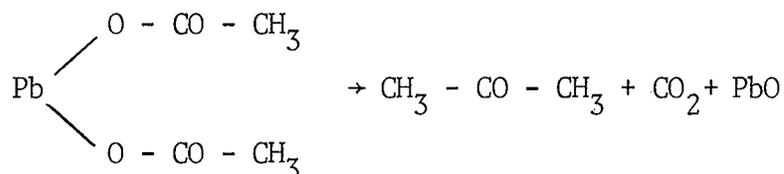


Fig. no 62 : influence d'un revêtement d'oxyde de plomb

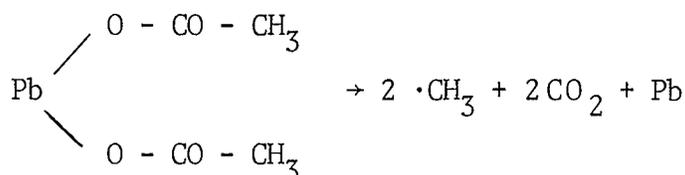
$P_o = 68.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$

- a) cellule pyrex R. P. 3 non revêtue  $\theta = 354^\circ\text{C}$
- b) cellule R. P. 5 revêtue de PbO  $\theta = 426^\circ\text{C}$
- c) cellule R. P. 5 revêtue de PbO  $\theta = 362^\circ\text{C}$
- d) cellule R. P. 5 revêtue de PbO  $\theta = 298^\circ\text{C}$

de combustions montre que celle-ci est recouverte d'un dépôt métallique de plomb. Ces remarques peuvent être rapprochées de celles de SALOOJA sur la combustion de l'acide acétique en présence d'oxyde de plomb (54): cet auteur trouve que de l'acétone est formé en quantité relativement importante au tout début de la combustion de l'acide acétique en présence de PbO. Le fait que nous ne trouvons de l'acétone qu'après le minimum de pression, et beaucoup d'acide acétique au début de la réaction, peut nous suggérer que la combustion du cétène en présence d'oxyde de plomb conduit à de l'acide acétique en quantité importante, et qu'ensuite (lorsque la pression augmente de nouveau), cet acide acétique formé donne de l'acétone. Remarquons qu'une réaction conduisant à la formation de quantités égales de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>COOH à partir du mélange stoechiométrique 2CH<sub>2</sub>CO + 4 O<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{PbO}}$  CO + CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COOH + 5/2 O<sub>2</sub>, conduit à un abaissement de pression égal au 1/12 de la pression initiale. Dans notre cas, l'abaissement de pression est de 6.2 mm Hg pour une pression initiale de 68.0 mm Hg, soit environ le 1/9 de la pression initiale. D'après SALOOJA, la formation d'acétone vient de la décomposition de l'acétate de plomb, formé par la réaction de l'acide acétique avec PbO. L'acétate de plomb se décompose thermiquement suivant la réaction:



La réduction de l'oxyde de plomb à l'état de plomb métallique peut venir de la décomposition de l'acétate suivant le schéma:



### 3.D.5 CONCLUSION:

Les effets de surface ne sont pas négligeables. Nous avons constaté que l'addition de gaz inerte affecte peu la combustion, comme le soulignent BARNARD et KIRSCHNER (34). L'effet du rapport S/V est beaucoup plus sensible que l'effet de gaz inerte. Les revêtements de chlorure de potassium exercent un effet inhibiteur important, en allongeant considérablement la période d'induction. L'oxyde de plomb exerce un effet qui ressemble plus à une influence catalytique qu'inhibitrice. Ce comportement suggère que la rupture des chaînes implique non seulement des processus homogènes, mais aussi des processus hétérogènes, l'importance relative de la terminaison hétérogène augmentant avec le rapport S/V du réacteur et surtout avec les dépôts de KCl et PbO sur les parois.

### 3.E EFFET DE L'OXYDE NITRIQUE NO:

L'oxyde nitrique NO est un puissant inhibiteur de réactions en chaînes. Remarquons qu'en présence d'oxygène, une partie de l'oxyde nitrique NO est oxydée en peroxyde d'azote NO<sub>2</sub>, et que les effets que nous observons sont dus au mélange des deux oxydes. Ces expériences nous ont été suggérées par les travaux de LEMAY et OUELLET (55) sur l'oxydation de l'éther diéthylique en phase gazeuse. Nous avons introduit l'oxyde nitrique à différents moments de la réaction grâce à la cellule R. V. 2 munie de "l'injecteur". La figure no 63 montre l'effet de l'oxyde nitrique introduit dans le réacteur avant le mélange combustible. La combustion commence avec une vitesse initiale mesurable indépendante de la pression de l'inhibiteur.  $\Delta P_{\infty}$  est peu affecté, alors que  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  et  $\frac{1}{t_{\max}}$  décroissent avec l'addition de NO. Sur la figure 64, nous avons porté les variations de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  et de  $t_{\max}$  en fonction de la pression de l'inhibiteur:

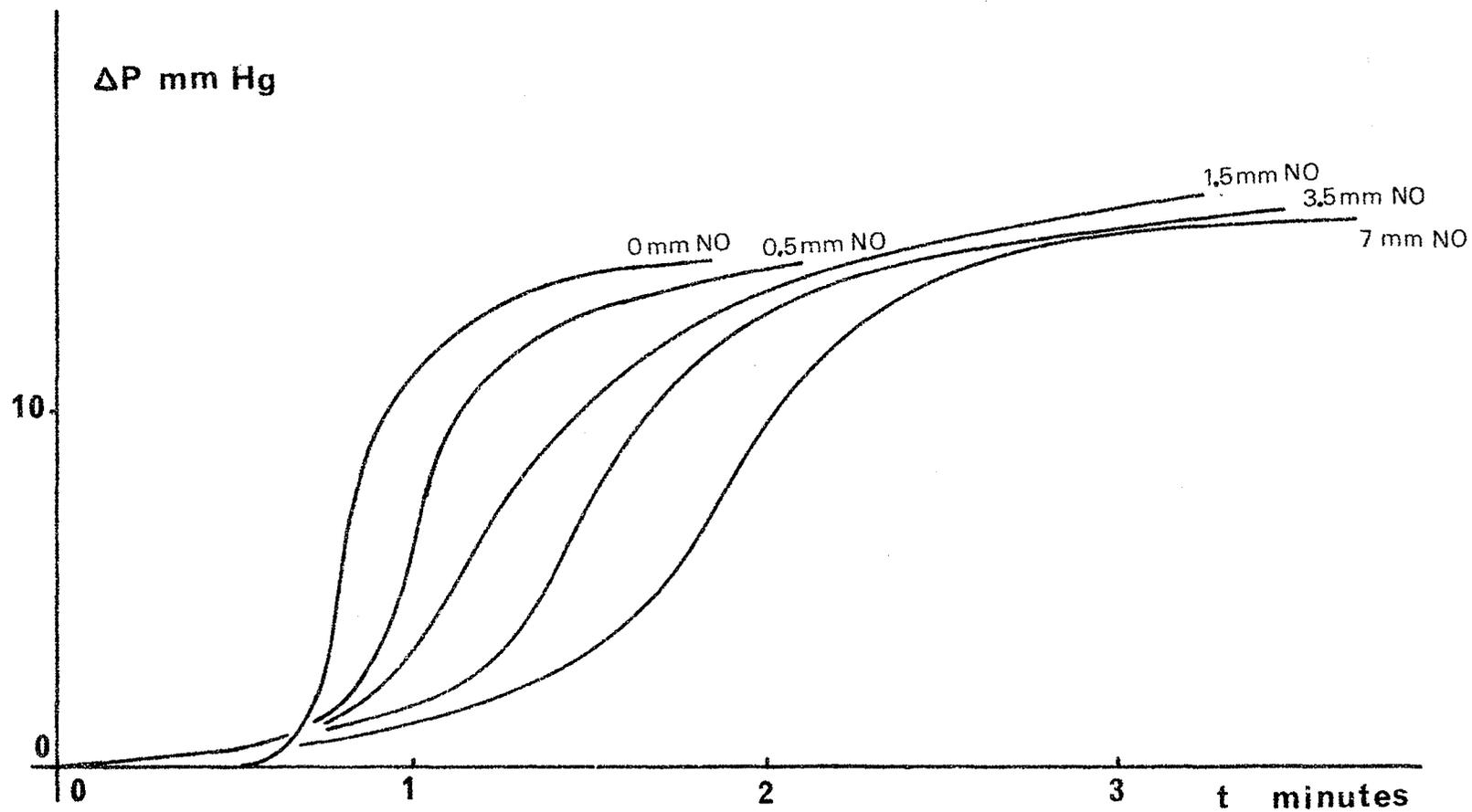


Fig. no 63 : influence de NO ( $\text{NO}_2$ )

$\theta = 358^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 95 \text{ mm Hg}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$   
réacteur R. V. 2

Introduction dans le réacteur avant le  
mélange cétène-oxygène.

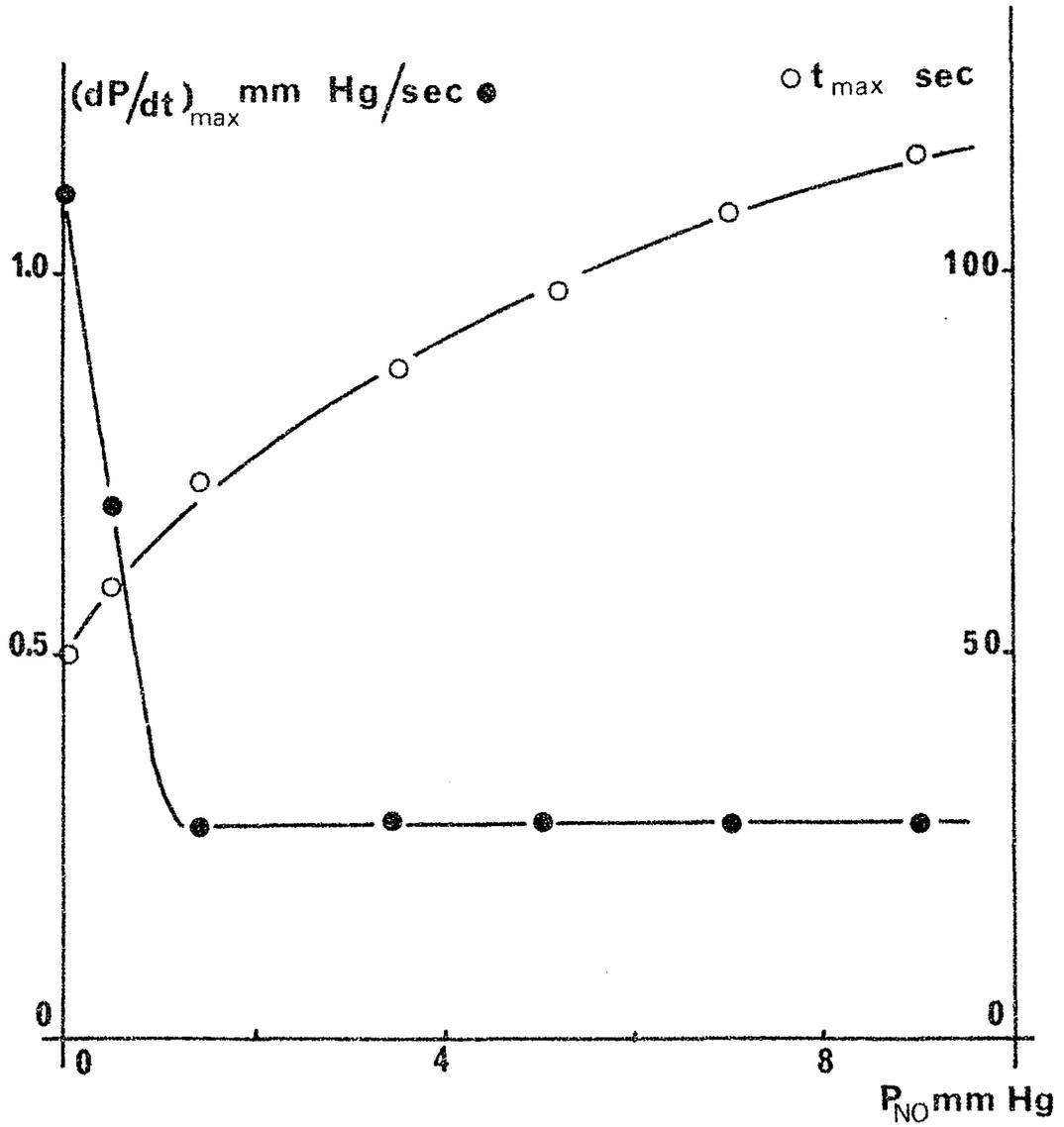


Fig. no 64 : influence de l'oxyde nitrique introduit initialement dans le réacteur

$\theta = 358^\circ\text{C}$ ,  $P_O = 95.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ ,  
cellule R. V. 2

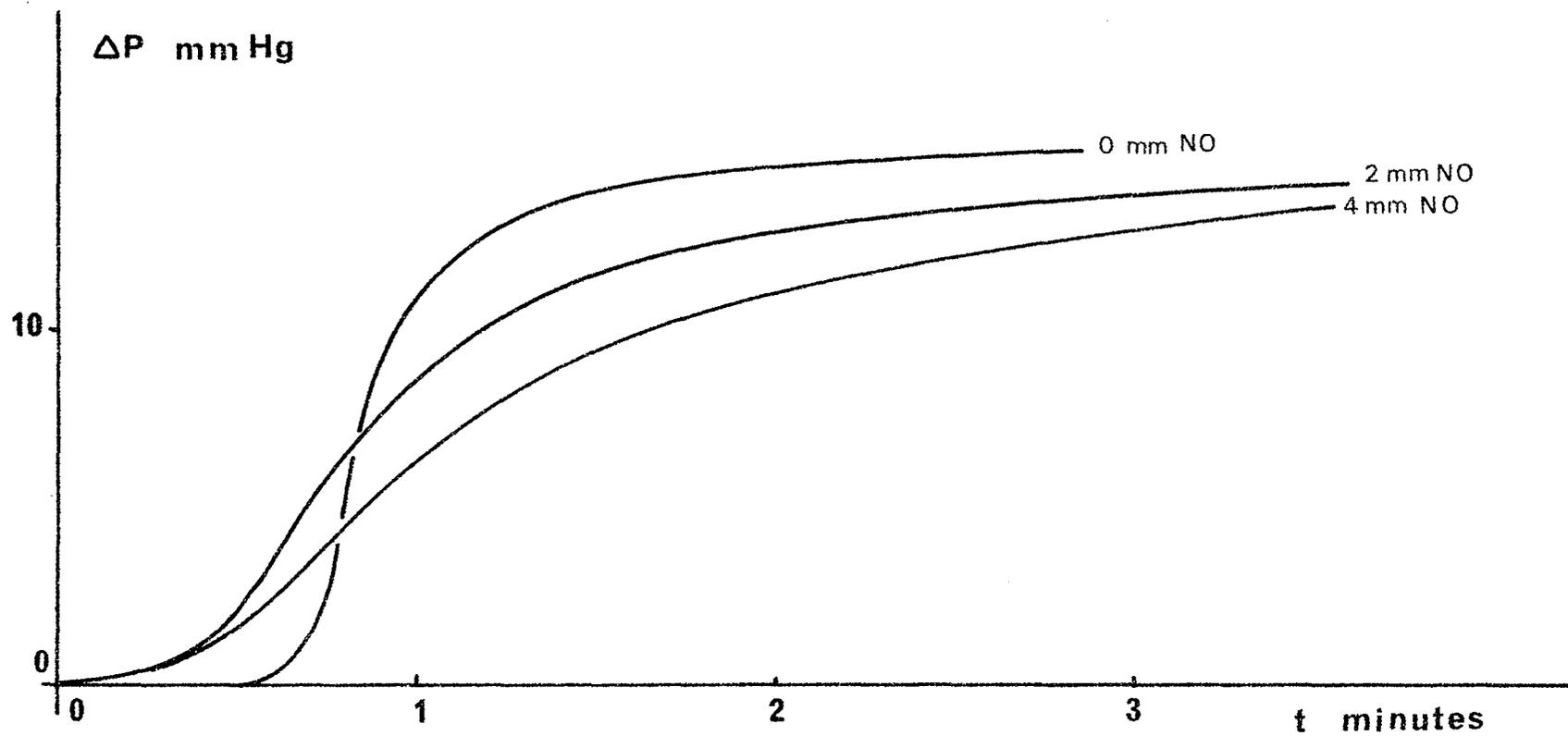


Fig. no 65 : influence de NO introduit en même temps que le mélange  
 $\theta = 358^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}} = 95 \text{ mm Hg}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}:2\text{O}_2$ ,  
 cellule R. V. 2

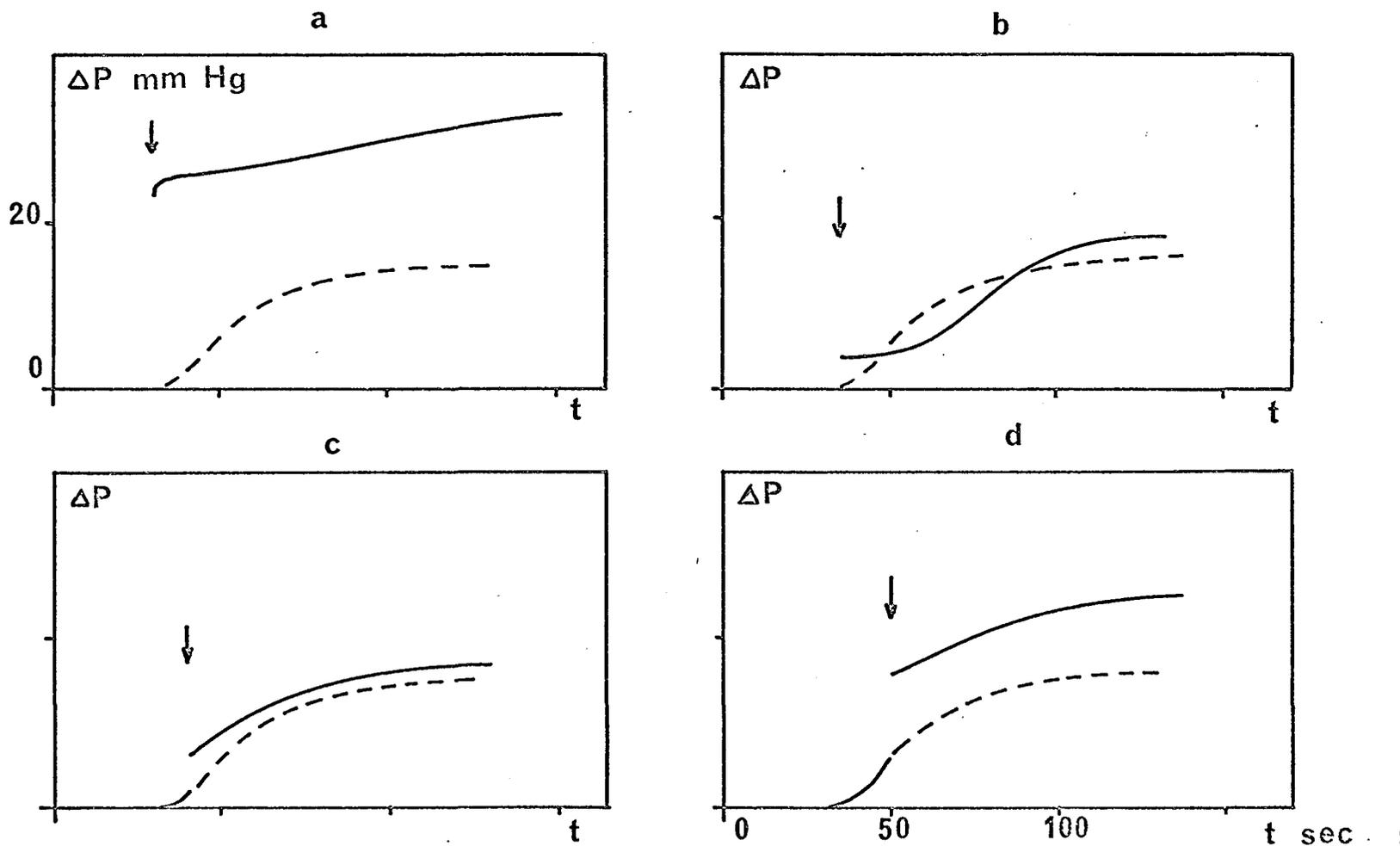


Fig. no 66 : effet de l'oxyde nitrique introduit à différents moments de la combustion

$\theta = 358^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 95.0$  mm Hg,  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{O}_2 = 1:2$ , réacteur R. V. 2

a) 23 mm Hg NO

c) 4.0 mm Hg NO

b) 4.5 mm Hg NO

d) 10 mm Hg NO

cours normal de la réaction: - - - - -

nous observons un effet identique à celui de l'inhibition par NO de la pyrolyse ou de la combustion des hydrocarbures (56). Nous obtenons des résultats identiques si l'oxyde nitrique est introduit en même temps que le mélange cétène-oxygène (figure no 65). Nous reconnaissons bien ici le double effet de NO/NO<sub>2</sub> qui contribue à l'initiation des chaînes en augmentant la vitesse initiale de la réaction, aussi bien qu'à leur rupture, puisque la vitesse maximum décroît en présence d'inhibiteur. Pour vérifier ce comportement, nous avons introduit l'oxyde nitrique à différents moments de la combustion (figure 66). Si nous introduisons du NO au milieu de la période d'induction (figure 66a), la combustion débute immédiatement avec une vitesse élevée, alors que l'augmentation ultérieure de pression est lente par rapport à la réaction témoin. L'addition de NO après la période d'induction (figure 66b, c et d) inhibe la combustion. Cette étude nous suggère que la combustion du cétène se déroule en deux étapes distinctes, la première correspondant à la période d'induction  $\tau$  pendant laquelle  $\Delta P$  est nulle, la seconde pour des temps supérieurs à  $\tau$  et des valeurs positives de  $\Delta P$ .

### 3.F ESSAIS DIVERS:

Nous plaçons dans cette rubrique des expériences qui peuvent avoir de l'intérêt pour l'étude de la combustion lente du cétène.

#### 3.F.1 REACTION DU CETENE AVEC L'EAU EN PHASE GAZEUSE A 360°C

Les rapides analyses préliminaires nous avaient indiqué que l'acide acétique était parmi les produits de combustion (57). Nous avons pensé que cet acide acétique pouvait provenir de la réaction du cétène avec l'eau produite dans la combustion. Nous savons que cette réaction du cétène avec

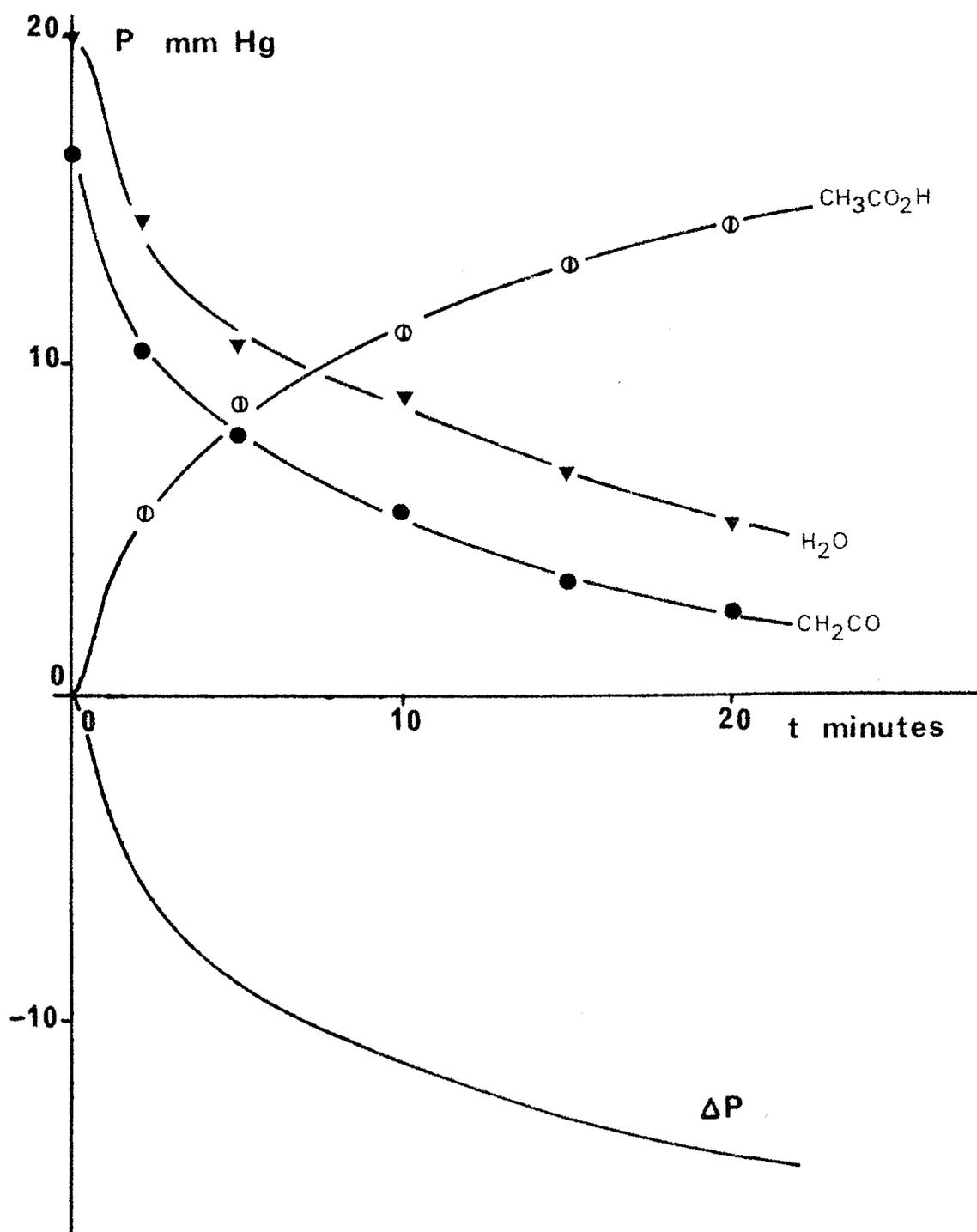


Fig. no 67 : réaction du cétène avec l'eau  
 $\theta = 360^\circ\text{C}$ , réacteur Vycor R. V. 1  
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$  mm Hg  
 $P_{\text{CH}_2\text{CO}} = 16.5$  mm Hg  
 $\nabla$   $\text{H}_2\text{O}$   
 $\bullet$   $\text{CH}_2\text{CO}$   
 $\circ$   $\text{CH}_3\text{COOH}$

l'eau à l'état liquide est rapide à température ambiante, et qu'elle conduit à l'acide acétique. A 360°C, en phase gazeuse, la réaction est beaucoup plus lente (figure no 67). Les analyses indiquent que la chute de pression  $\Delta P$  correspond à l'eau et au cétène consommés et à l'acide acétique formé, ce qui correspond à la réaction  $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ .

### 3.F.2 ESSAIS DE PYROLYSE INDUITE DU CETENE:

Depuis les travaux de NICLAUSE et Coll. (58), nous savons que de petites quantités d'oxygène accélèrent la pyrolyse des hydrocarbures saturés. La pyrolyse du cétène a une vitesse appréciable vers 530°C pour des pressions initiales de l'ordre de 100 mm Hg (21). Nous voyons l'effet de l'addition de petites quantités d'oxygène sur la vitesse initiale de la pyrolyse de 118.5 mm Hg de cétène à 532°C dans le réacteur Vycor R. V. 1 (figure 68). Contrairement à la combustion, la pyrolyse débute à une vitesse mesurable, sans période d'induction et l'addition de quelques % d'oxygène augmente fortement la vitesse initiale de pyrolyse. L'oxygène est consommé au début de la réaction, et lorsqu'il a disparu du mélange, la pyrolyse se poursuit à la même vitesse que la pyrolyse en l'absence d'oxygène. Nous remarquons que si nous évacuons les produits de la pyrolyse après un temps de l'ordre de cinq minutes, il se condense à la sortie du réacteur des polymères bruns du cétène. Le réacteur examiné à froid après les expériences de pyrolyse, n'indique pas la présence visible de polymères déposés sur la paroi.

### 3.G CONCLUSION ET RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS:

Suivant les valeurs de la pression initiale et de la température, les mélanges stoechiométriques cétène-oxygène présentent des domaines

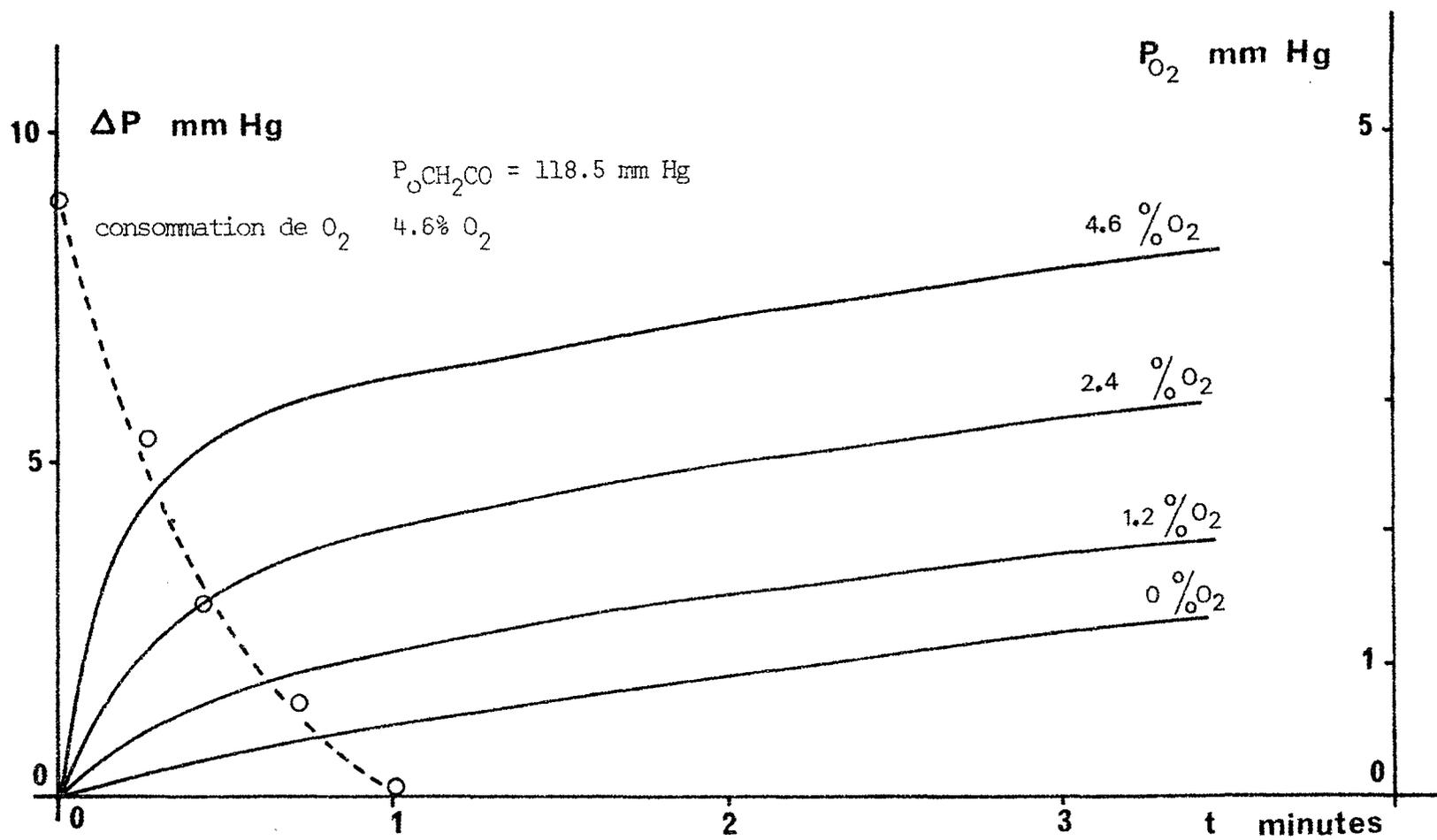


Fig. no 68 : pyrolyse induite du cétène par des traces d'oxygène  
 $\theta = 532^\circ C$ ,  $P_{OCH_2CO} = 118.5$  mm Hg  
 réacteur R. V. 1

d'explosion, de flammes froides uniques et multiples, de réaction lente et de non réaction. La réaction lente en chaîne ramifiée de nature autocatalytique a une vitesse très rapide même pour les faibles valeurs de  $P_0$  et  $\theta^\circ\text{C}$ , si nous la comparons à la vitesse d'oxydation de la plupart des hydrocarbures et de leurs dérivés oxygénés. Les principaux produits de réaction sont le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, l'eau et le gaz carbonique. Deux domaines d'oxydation lente ont été identifiés: l'un de "haute température" ( $\theta > 370^\circ\text{C}$ ) dans lequel l'énergie globale d'activation est faible (4 - 16 kcal/mole) et où le formaldéhyde joue un rôle important; l'autre de "basse température" ( $\theta < 360^\circ\text{C}$ ), d'énergie d'activation de l'ordre de 40 kcal/mole et où les peroxydes sont les composés intermédiaires importants. En plus dans ces domaines, les ordres partiels par rapport au cétène et à l'oxygène ne sont pas les mêmes, les produits de réaction sont sensiblement différents. Les effets de surface par addition de gaz inerte, influence du rapport surface/volume, revêtement de la paroi par KCl et PbO, nous indiquent que la terminaison des chaînes met en jeu des processus homogènes et hétérogènes. L'oxyde nitrique a un double effet, contribuant à l'initiation des chaînes, ainsi qu'à leur rupture.

## CHAPITRE 4

### DISCUSSION

#### 4.A LIMITE D'EXPLOSION, LIMITES DE FLAMMES FROIDES ET LIMITE DE COMBUSTION LENTE POUR DES MELANGES STOECHIOMETRIQUES CETENE-OXYGENE

##### 4.A.1 DISCUSSION DU DIAGRAMME (figure no 9):

###### a) Limite d'explosion et de flammes froides:

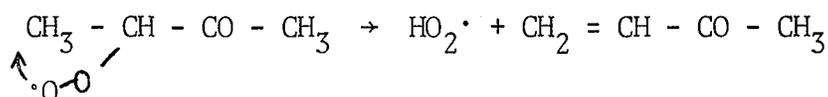
Nous pouvons comparer notre diagramme à celui typique du pentane normal, publié par LUCQUIN (59) et indiquer les similitudes suivantes:

- a1) Le domaine de flammes froides se trouve dans l'intervalle de températures comprises entre 300°C et 400°C, les régions de flammes froides multiples étant intérieures à la région de flammes froides uniques.
- a2) Le nombre de flammes froides est d'autant plus élevé que le mélange est riche en cétène.
- a3) L'analyse, un peu avant le passage de la première flamme, montre que le formaldéhyde est en concentration importante dans le mi-

lieu réactionnel, et la faible luminosité bleue observée est sans doute due au formaldéhyde excité (60).

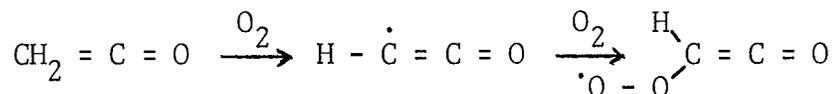
- a4) La zone de détonation observée pour les températures voisines de 300°C et des pressions de l'ordre de 200 mm Hg, se situe au-dessous du domaine de flammes froides, et correspond à de longues périodes d'induction. Cependant, notre diagramme est beaucoup plus simple que celui du pentane, et ceux de la plupart des hydrocarbures et de leurs dérivés (59, 61, 62), les limites d'explosions et de flammes froides présentent le plus souvent des discontinuités ou lobes. WALSH (63) a essayé de relier l'apparition des flammes froides à la structure de la molécule, en étudiant la combustion de nombreux cétones et esters. D'après cet auteur, la flamme froide est liée à un mécanisme d'oxydation impliquant l'isomérisation du radical  $RO_2\cdot$  en  $\cdot R'OOH$ , conduisant à la ramification, isomérisation qui n'est possible que si la molécule contient au moins deux carbones portant au moins chacun un atome d'hydrogène: ainsi dans le cas de l'acétone  $CH_3COCH_3$ , le radical  $\cdot OOH_2C - CO - CH_3$  s'isomérisse en  $HOCH_2C - CO - \dot{C}H_2$ , ce qui nécessite la présence au moins d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en position  $\alpha$  par rapport à la liaison  $C = O$ ; dans le cas de la méthyléthylcétone, le radical  $CH_3 - CH - CO - CH_3$
- $$\begin{array}{c} | \\ O \cdot \end{array}$$

se décompose suivant la réaction:

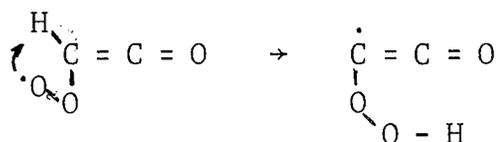


ce qui implique la présence d'au moins un atome d'hydrogène sur deux atomes de carbone adjacents.

Dans le cas du cétène, les deux atomes d'hydrogène étant portés par le même carbone, l'isomérisation invoquée par WALSH est impossible. La suite de réactions s'écrirait:



et le seul type de transfert d'hydrogène possible serait:



conduisant vraisemblablement à  $2\text{CO} + \cdot\text{OH}$ . Dans une publication récente, LUCQUIN (64) tente de relier les différents lobes observés sur les limites de flammes froides de différents composés hydrocarbonés à des mécanismes d'isomérisation de peroxydes radicalaires, sans spécifier les réactions mises en jeu. Nous pouvons cependant rattacher certains résultats de notre étude cinétique à des remarques faites par cet auteur. L'étude des différents paramètres  $\Delta P_\infty$ ,  $t_{\text{max}}$ ,  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$  et  $\phi$  nous a montré dans le cas du cétène qu'il n'y a pas de discontinuité entre la combustion lente et la combustion avec flamme froide, la flamme froide apparaissant très progressivement. Cette limite d'explosion froide peu marquée est donc de "deuxième catégorie" et s'apparente à un mécanisme mettant en jeu une ramification due surtout à l'oxydation du formaldéhyde, produit que nous avons trouvé effectivement en concentration importante dans les produits de combustion lente à 420°C et 330°C.

Récemment, YANG et GRAY (65) ont associé dans une théorie l'observation simultanée de trois phénomènes: les flammes froides, la

présence de lobes sur la limite d'explosion et le coefficient négatif de température. Pour le cétène, nous n'observons pas de lobes sur la limite d'explosion, nous n'avons pas mis en évidence de coefficient négatif de température en étudiant les variations de la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  en fonction de la température, et nous observons cependant des oscillations. Le cas du cétène s'apparente fortement à celui du méthane que YANG et GRAY traitent comme une exception à leur théorie. Notre diagramme de la figure no 9 a une morphologie identique à celui du méthane publié par VANPEE (66): dans le cas du méthane nous remarquons sur la limite d'explosion un changement caractéristique de pente vers 475°C, température inférieure à celle de la température limite d'apparition de la flamme froide qui est 525°C; dans le cas du cétène, ce changement de pente s'observe vers 320°C, alors que la température minimum d'apparition de l'explosion froide est de 370°C. D'après YANG et GRAY, ces changements de pente peuvent être considérés comme une discontinuité, et leur théorie prévoit que le diagramme d'explosion aura la morphologie suivante observée effectivement pour le cétène et le méthane (fig. no 69).

b) Limite de combustion lente:

Cette limite, appelée aussi limite réactionnelle, a été décrite pour la première fois par LUCQUIN dans le cas de la combustion du pentane normal (59). CHERNESKEY et BARDWELL indiquent une limite réactionnelle pour la combustion du butane normal (62). Cette limite est le plus souvent déterminée arbitrairement, et la définition la plus claire en a été donnée par LUCQUIN (67): elle correspond à la disparition de la luminescence émise au

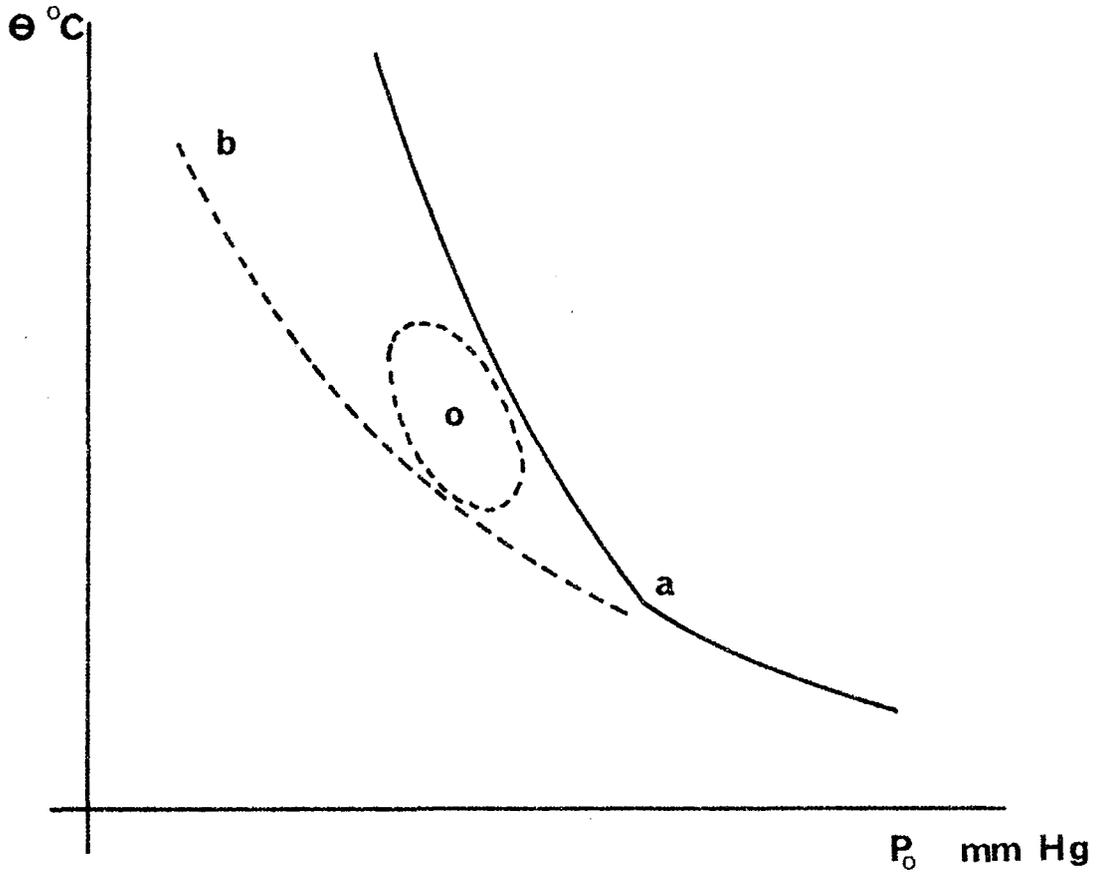


Fig. no 69 : graphique extrait de la publication de YANG et GRAY (65): morphologie du diagramme dans le cas limite où il n'y a pas de lobes sur la limite d'explosion.

- limite d'explosion avec "discontinuité" en a
- limite de luminescence de la combustion lente
- o région de flammes froides.

cours de la combustion lente, et est associée à la condition limite  $\phi = 0$ ,  $\phi$  étant la constante d'accélération que nous avons défini antérieurement. Cette définition rejoint d'ailleurs celle de MALHERBE et WALSH (44) qui, pour expliquer la disparition de la combustion lente à une certaine pression, postulent que  $\phi$  doit être de la forme  $\phi = f(P) - A$  où  $f(P)$  est une fonction de la pression du mélange combustible,  $f(P)$  [X] représente la vitesse de formation du produit intermédiaire X dans la réaction en chaînes, et  $A[X]$  représente la vitesse de consommation de cet intermédiaire: la réaction en chaînes ramifiées ne peut s'installer à une température donnée que si  $\phi$  devient positif, c'est-à-dire pour une valeur de P telle que  $f(P) > A$ .

#### 4.A.2 LIMITE D'EXPLOSION: MODELES D'EXPLOSIONS THERMIQUE ET EN CHAINES

Nous avons vu que la pression  $P_e$  et la température  $T_e$  sur la limite d'explosion obéissent à des relations du type

$$(I) \quad \ln \frac{P_e}{T_e} = \frac{A}{T_e} + B$$

$$\text{ou (II)} \quad \ln P_e = \frac{A}{T_e} + B ,$$

suivant que l'on développe un modèle thermique ou en chaînes de l'explosion: la limite d'explosion des mélanges stoechiométriques cétène-oxygène est représentée, suivant que l'on applique I ou II par des couples de droites qui se coupent à une température de 375°C (figure no 13).

##### a) Modèle thermique:

Le développement théorique dû à SEMENOV (45) compare le rendement de chaleur fournie par la réaction chimique, avec le rendement de chaleur perdue entre les gaz réagissants et la paroi du réacteur. Si le rendement de la

réaction obéit à  $W = C (P_{O_A})^{n_A} \cdot (P_{O_B})^{n_B} e^{-E/RT}$ , la limite d'explosion obéit à (I)  $\ln \frac{P_e}{T_e} = \frac{A}{T_e} + B$ , avec  $A = \frac{E}{R(n_A + n_B)}$ .

On relie ainsi l'énergie globale d'activation  $E$  au facteur de température  $A$ , connaissant les ordres partiels  $n_A$  et  $n_B$  par rapport au combustible et à l'oxygène: cette méthode a servi à de nombreux auteurs pour calculer l'énergie globale  $E$  à partir de la limite d'explosion (48).

Pour les mélanges stoechiométriques cétène-oxygène, nous avons trouvé pour les températures supérieures à 370°C (domaine des "hautes températures"), un excellent accord entre l'énergie d'activation déterminée directement comme la variation de la vitesse maximum  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  en fonction de la température, et celle déduite des valeurs expérimentales de  $A$ ,  $n_{CH_2CO}$  et  $n_{O_2}$ . Ainsi pour  $\theta > 370^\circ C$ , nous avons trouvé que  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  est proportionnel à :

$$(P_{O_2})^{1.22 \pm 0.09} \cdot (P_{O_{CH_2CO}})^{1.44 \pm 0.06} \cdot e^{-\frac{4300 \pm 300}{RT}}$$

La valeur de  $A = 800 \pm 24^\circ K$  conduit à une énergie globale d'activation de  $4250 \pm 550$  calories/mole en bon accord avec la valeur de  $4300 \pm 300$  calories/mole.

b) Modèle "en chaînes":

Cette théorie, due aussi à SEMENOV (45), fait intervenir la constante d'accélération  $\phi$ . Si  $\phi$  obéit à la relation:

$$\phi \propto (P_{O_A})^{q_A} \cdot (P_{O_B})^{q_B} \cdot e^{-E/RT},$$

la limite d'explosion obéit à:

$$II \quad \ln P_e = \frac{A}{T_e} + B \quad \text{avec } A = \frac{E}{R(q_A + q_B + 1)}.$$

Comme dans le chapitre précédent, nous obtenons un bon accord entre l'énergie d'activation déterminée directement et celle déduite des valeurs de  $A$ ,  $q_A$ , et  $q_B$  pour  $\theta > 370^\circ\text{C}$ , nous avons trouvé:

$$\phi \propto (P_{\text{OCH}_2\text{CO}})^{0.97 \pm 0.03} \cdot (P_{\text{O}_2})^{1.21 \pm 0.04} \cdot e^{-\frac{10800 \pm 600}{RT}}$$

$A = 1470 \pm 20^\circ\text{K}$  conduit à une énergie globale d'activation de  $9.5 \pm 0.5$  kcal/mole en bon accord avec la valeur de  $10.8 \pm 0.6$  kcal/mole.

c) Commentaires:

La concordance que nous trouvons entre les énergies d'activation déduites des études de la combustion lente et de la limite d'explosion, ne permet pas cependant d'affirmer si l'explosion est de nature thermique ou en chaînes. La théorie conduit à des relations I et II qui sont équivalentes et qui peuvent raisonnablement s'appliquer à la limite d'explosion. La difficulté pour les auteurs qui déterminent l'énergie d'activation globale à partir du facteur de température  $A$ , réside dans la détermination des ordres près de la limite d'explosion où la réaction est très rapide. Les ordres que nous avons employés ont été déterminés pour des combustions lentes: cependant, comme nous l'avons remarqué, il n'y a pas de discontinuité dans les ordres partiels par rapport au cétène et à l'oxygène si nous passons du régime de combustion lente au régime d'explosion froide, et il nous semble légal d'utiliser près de la limite d'explosion les ordres relatifs à la combustion lente.

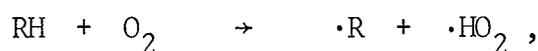
#### 4.A.3 CONCLUSION

L'étude des limites d'explosion et de flammes froides nous indique avec beaucoup de certitude que la combustion du cétène est une réaction

en chaînes ramifiées, probablement dégénérée. Il existe un domaine de combustion lente "de hautes températures" au-dessus de 400°C, un domaine de combustion lente "de basses températures" au-dessous de 350°C, séparés par la région des flammes froides. Cette transition a d'ailleurs été confirmée par l'étude de la combustion lente: à 420°C, le formaldéhyde joue le rôle d'intermédiaire dans la ramification dégénérée, alors qu'à 330°C, ce sont les peroxydes. A chacun de ces domaines correspondent des énergies globales d'activation différentes, des ordres par rapport à la pression totale et aux pressions partielles de cétène et d'oxygène différents.

#### 4.B RECHERCHE D'UN MECANISME

Il est utile avant de rechercher un mécanisme de combustion de connaître la force des différentes liaisons de la molécule oxydée. Ainsi dans un processus d'initiation des chaînes d'abstraction d'un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure par l'oxygène,

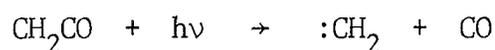


la probabilité d'attaque croît du carbone primaire au carbone tertiaire puisque la force de la liaison C - H décroît dans le même sens. Les données concernant les forces de liaison dans la molécule de cétène sont contradictoires ou inexistantes, et nous avons essayé de les évaluer.

##### 4.B.1 ENERGIES DES DIFFERENTES LIAISONS DU CETENE

###### a) Double liaison C = C:

L'énergie minimum pour briser la double liaison C = C en photolyse correspond à une énergie de 80 kcal/mole (68).



En prenant les enthalpies standard de formation de  $\text{CH}_2\text{CO}$ , de  $:\text{CH}_2$ , et de  $\text{CO}$  respectivement égales à  $-15.0$ ,  $88 \pm 3$  et  $-26.4$  kcal/mole (69), nous obtenons

$$D^\circ (\text{CH}_2 = \text{CO}) = 77 \pm 3 \text{ kcal/mole.}$$

La valeur de cette liaison peut aussi être calculée par spectrométrie de masse:



Le potentiel d'apparition de  $\text{CH}_2^+$  à partir de  $\text{CH}_2\text{CO}$  est P.A.  $(\text{CH}_2^+) = 13.8$  e.V., le potentiel d'ionisation de  $:\text{CH}_2$  est P.I.  $(:\text{CH}_2) = 10.3$  e.V. (69).

Nous pouvons en déduire la valeur de la liaison  $\pi$  du cétène:

$$\begin{aligned} H_\pi (\text{C} = \text{C}) &\leq \text{P.A.} (\text{CH}_2^+) - \text{P.I.} (:\text{CH}_2) \\ &\leq 3.5 \text{ e.V.} = 80.5 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

Nous pouvons raisonnablement prendre comme valeur:

$$D^\circ (\text{C} = \text{C}) = 77 \pm 3 \text{ kcal/mole.}$$

#### b) Energie des liaisons C - H:

Pour calculer ces liaisons, il est nécessaire de connaître l'enthalpie standard de formation du radical  $\cdot\text{CHCO}$  qui n'est pas donnée dans la littérature. Si nous écrivons l'équation:



nous en déduisons:

$$D^\circ (\cdot\text{CH} = \text{CO}) = \Delta H_f^\circ (:\text{CH}) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}) - \Delta H_f^\circ (\cdot\text{CHCO}) .$$

Nous pouvons faire l'approximation que  $D^\circ (\cdot\text{CH} = \text{CO}) = D^\circ (\text{CH}_2 = \text{CO})$ , et en prenant  $\Delta H_f^\circ (\cdot\text{CH}) = 142 \text{ kcal/mole}$  (69), nous en déduisons:

$\Delta H_f^\circ (\cdot\text{CHCO}) = 39 \pm 3 \text{ kcal/mole}$ , valeur qui semble raisonnable. A partir de  $\Delta H_f^\circ (\cdot\text{CHCO})$ , nous pouvons tirer la valeur de la première liaison C - H,  $D^\circ (\text{H} - \text{CHCO})$  dans le cétène:

$$D^\circ (\text{H} - \text{CHCO}) = \Delta H_f^\circ (\cdot\text{H}) + \Delta H_f^\circ (\cdot\text{CHCO}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_2\text{CO})$$

soit:  $D^\circ (\text{H} - \text{CHCO}) = 106 \pm 3 \text{ kcal/mole}$ .

De la même façon, nous calculons:

$$D^\circ (\text{H} - \dot{\text{C}}_2\text{O}) = \Delta H_f^\circ (:\text{C}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ (\cdot\text{H}) - \Delta H_f^\circ (\cdot\text{CHCO}) .$$

La valeur la plus récente de la chaleur de formation standard du radical  $:\text{C}_2\text{O}$  est celle de BECKER et BAYES (70) soit  $88 \pm 5 \text{ kcal/mole}$ . Nous en déduisons:

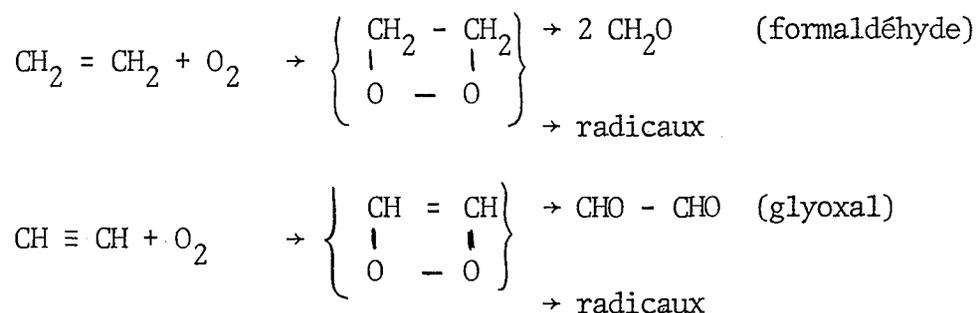
$$D^\circ (\text{H} - \dot{\text{C}}_2\text{O}) = 101 \pm 8 \text{ kcal/mole}.$$

Ces valeurs sont conformes à celles employées récemment par BECKER et ses collaborateurs (35) qui prennent pour énergie de la première liaison C - H dans le cétène, celle de l'éthylène, soit  $106 \text{ kcal/mole}$ . D'autre part, la force que nous avons calculée est en bon accord avec la valeur de la liaison  $\text{H} - \dot{\text{C}}\text{H}$  de  $106 \text{ kcal/mole}$  donnée par BENSON (69).

### c) Conclusion:

La liaison la plus faible dans le cétène est la double liaison C = C. Nous pouvons penser qu'un mécanisme d'initiation qui procède par une attaque de cette double liaison aura une probabilité plus grande que l'abstraction d'un atome d'hydrogène par l'oxygène. Cette hypothèse rejoint d'ailleurs celle fréquemment avancée pour l'oxydation des composés saturés: dans le

cas de l'éthylène et de l'acétylène, l'initiation est une addition de l'oxygène sur la double ou la triple liaison, suivant les réactions:



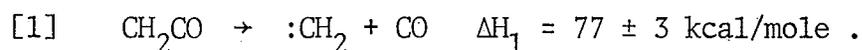
Les radicaux formés dans ces réactions d'initiation peuvent ensuite dans des réactions de propagation, attaquer la double ou la triple liaison, ou abstraire un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure.

#### 4.B.2 MECANISME DE COMBUSTION DU CETENE

Dans les chapitres précédents, nous avons établi la nature en chaînes de la combustion du cétène par des critères cinétiques et analytiques. Il est important en premier lieu de discuter du mode d'initiation des chaînes.

##### a) Initiation:

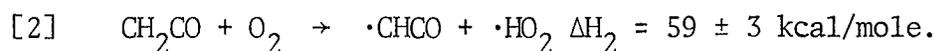
Trois modes d'initiation des chaînes semblent a priori possibles. Le premier processus est celui invoqué dans la photolyse et la pyrolyse du cétène:



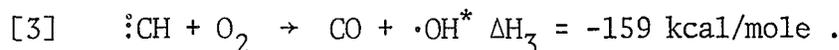
La photolyse du cétène à des longueurs d'onde comprises entre 2500 et 3800 Å produit des radicaux méthylènes dans les états triplets  $^3\text{CH}_2$  et singulet  $^1\text{CH}_2$ . RUSSEL et ROWLAND (71) ont montré que  $^3\text{CH}_2$  réagit plus rapidement avec l'oxygène qu'avec le cétène, alors que le contraire se produit avec

$^1\text{CH}_2$ . Cependant, l'oxygène même en grande concentration, ne réduit pas à zéro le rendement quantique de l'éthylène (72 - 73). Nous devrions donc nous attendre dans l'hypothèse de l'initiation [1] à trouver de l'éthylène dans les produits de réaction, alors qu'il n'a pas été détecté même à l'état de traces dans l'intervalle de température 290°C - 500°C.

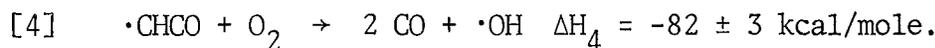
Le second mode d'initiation est l'abstraction d'un atome d'hydrogène par l'oxygène, initiation la plus fréquemment invoquée pour l'oxydation des hydrocarbures saturés:



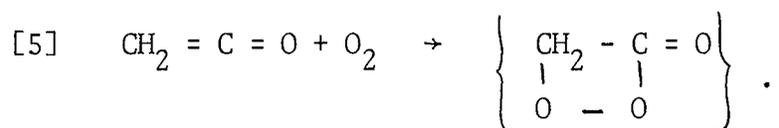
Le radical  $\cdot\text{CHCO}$  a été postulé par YOUNG (21) dans l'étude de la pyrolyse du cétène et plus récemment par BECKER et ses collaborateurs (35) dans l'étude spectroscopique des flammes de cétène en présence d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. Le spectre des produits de la réaction  $\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CO}$  révèle la présence du radical hydroxyle excité  $\cdot\text{OH}^*$  qui doit se former par une réaction très exothermique libérant au moins 107 kcal/mole, et BECKER postule la réaction [3] :



Cette étude nous suggère que le radical cétyle  $\cdot\text{CHCO}$  doit s'oxyder très rapidement en présence d'oxygène suivant la réaction [4] :



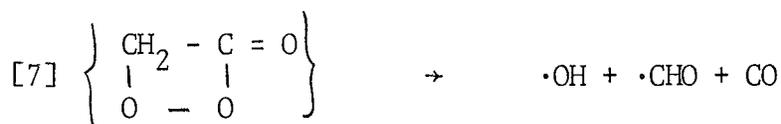
La troisième initiation possible est l'addition d'oxygène sur la double liaison du cétène, processus qui est invoqué pour la combustion des hydrocarbures éthyléniques, comme par exemple l'éthylène (74), soit:



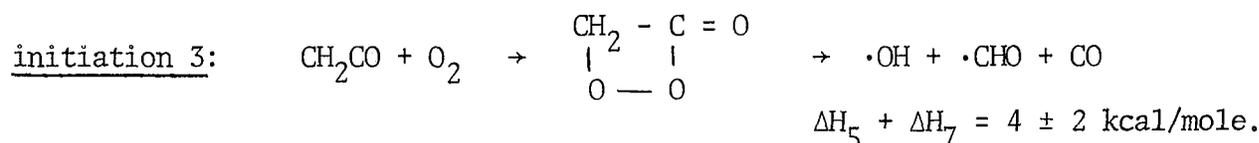
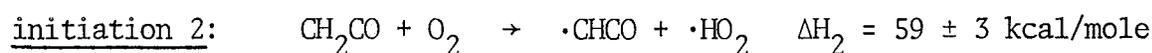
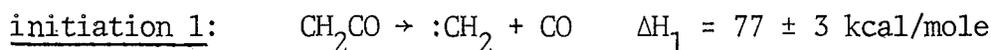
La formation de ce superoxyde est probablement exothermique. Le superoxyde peut se décomposer suivant la réaction [6] :



ou conduire aux radicaux  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{CHO}$ , et au monoxyde de carbone suivant la réaction [7] :

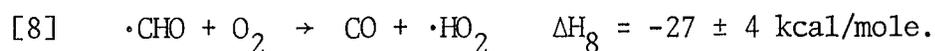


Finalement, nous pouvons résumer les trois initiations possibles par les réactions suivantes:



Notons que la réaction  $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2$  est suffisamment exothermique ( $\Delta H = -107 \text{ kcal/mole}$ ), pour produire le formaldéhyde à l'état excité (75), et que cette réaction pourrait intervenir dans le phénomène des flammes froides. Nous rejetons l'initiation 1 pour des raisons énergétiques ( $\Delta H_1 = 77 \pm 3 \text{ kcal/mole}$ ), et parce que nous ne trouvons pas d'éthylène dans les produits de combustion. Nous préférons l'initiation 3 à l'initiation 2 compte tenu des enthalpies de ces deux réactions, et du fait que

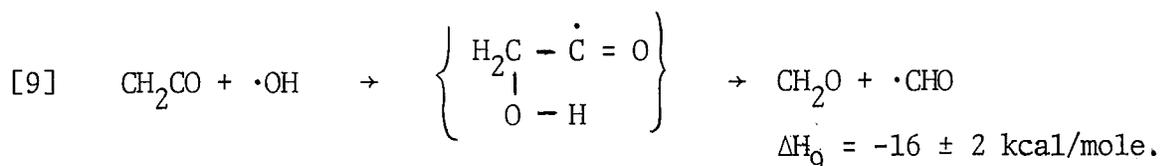
dans le cas des composés éthyléniques, l'oxygène s'additionne sur la double liaison plutôt qu'il n'abstrait un atome d'hydrogène. L'initiation 3 produit des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{CHO}$ . En présence d'oxygène, les radicaux  $\cdot\text{CHO}$  réagissent rapidement suivant la réaction [8] :



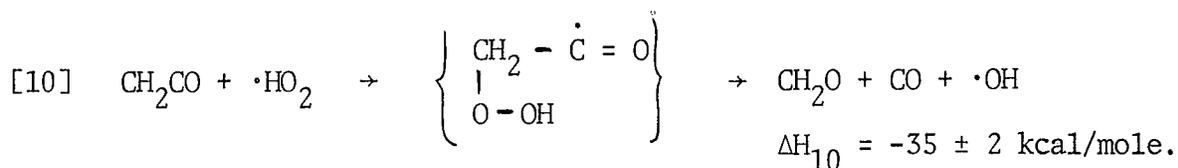
b) Propagation des chaînes:

La première étape dans la propagation est sans doute l'attaque du cétène par les radicaux  $\cdot\text{OH}$ .

b1) Formation des produits principaux de combustion: le formaldéhyde se forme dans les premiers instants de la combustion aux deux températures de 330°C et 420°C : il provient sans doute de la réaction [9] :

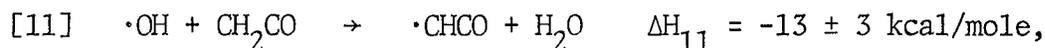


Les radicaux  $\cdot\text{CHO}$  s'oxydent suivant la réaction [8] en donnant les radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  qui sont capables de réagir avec le cétène suivant la réaction [10] :

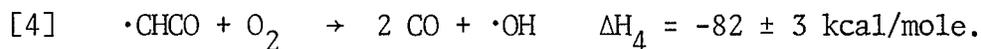


La suite de réaction [9] [8] et [10] explique les taux de formation élevés de formaldéhyde et de monoxyde de carbone. L'eau provient sans aucun doute de l'attaque des radicaux  $\cdot\text{OH}$ , d'abord

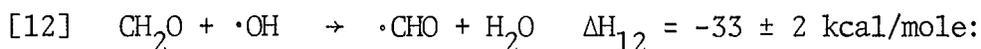
sur le cétène suivant la réaction [11] :



le radical  $\cdot\text{CHCO}$  s'oxydant très rapidement suivant [4] :



Cependant, à mesure que la concentration en formaldéhyde augmente, la réaction [11] va être concurrencée par la réaction [12] :



il est en effet plus facile pour le radical  $\cdot\text{OH}$  d'abstraire un atome d'hydrogène du formaldéhyde que du cétène, puisque

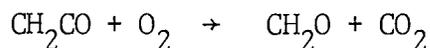
$$D^\circ (\text{H} - \text{CHO}) = 88 \text{ kcal/mole} \quad (76)$$

alors que nous avons calculé:

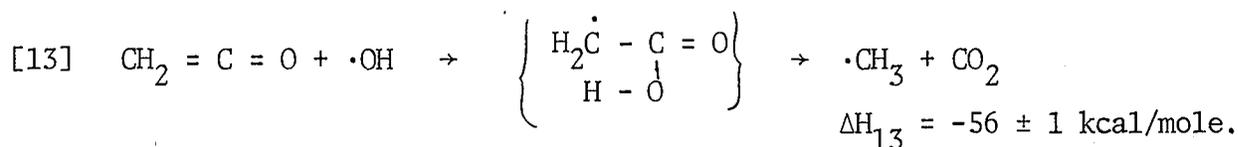
$$D^\circ (\text{H} - \text{CHCO}) = 106 \pm 3 \text{ kcal/mole}.$$

La réaction [12] est probablement la réaction principale de consommation du formaldéhyde, ce qui explique que sa concentration passe par un maximum à 420°C, ou atteint très vite une valeur stationnaire à 330°C.

L'anhydride carbonique est formé en relativement petite quantité aux deux températures de 330°C et 420°C. Une réaction possible de formation est la réaction bimoléculaire:

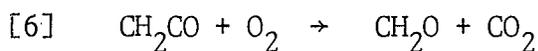
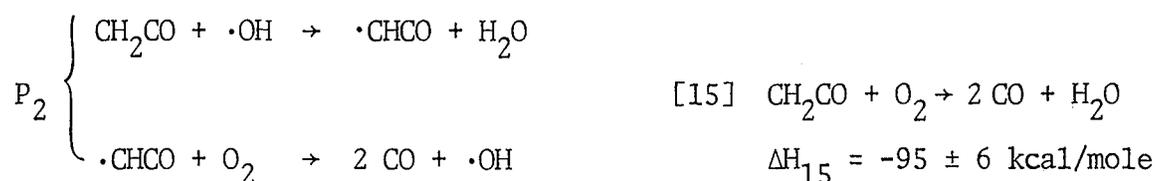
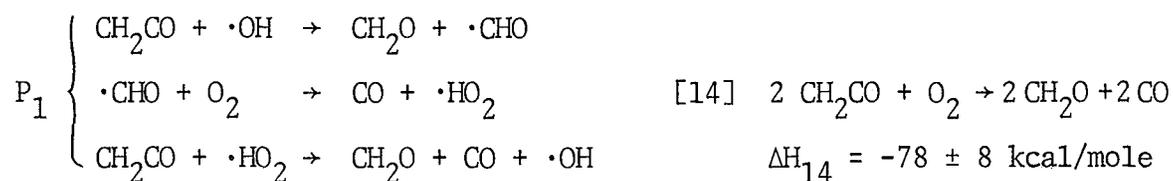


Une autre source probable est l'attaque du cétène par le radical  $\cdot\text{OH}$ , mais sur le groupement carbonyle = CO suivant [13] :

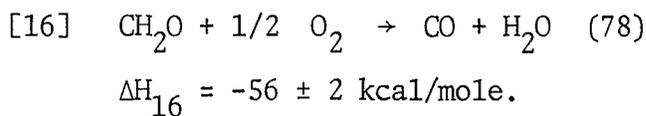


Remarquons aussi que l'oxydation du monoxyde de carbone en anhydride carbonique est fortement inhibée par le formaldéhyde même en présence d'eau (77).

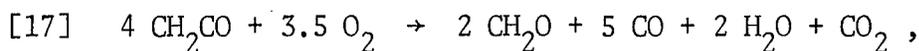
Nous pouvons résumer les différentes réactions que nous avons écrites dans deux propagations  $P_1$  et  $P_2$  auxquelles nous ajoutons la réaction moléculaire [6] :



Le formaldéhyde s'oxyde principalement suivant la réaction [16] :



La somme des réactions [14] [15] [6] et [16] est très compatible avec nos résultats analytiques:



puisque cette réaction globale conduit à:

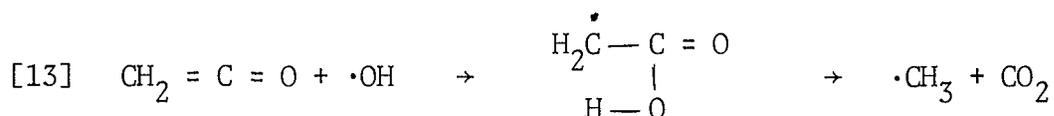
$$P_{\text{CO}} = 2 \Delta P, \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8 \Delta P \text{ et } P_{\text{CO}_2} = 0.4 \Delta P,$$

alors que les analyses nous ont donné respectivement:

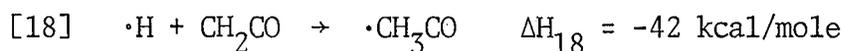
$$P_{\text{CO}} = 2 \Delta P, \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta P \text{ et } P_{\text{CO}_2} = 0.4 \Delta P.$$

b2) Formation des produits mineurs: parmi les produits mineurs, nous avons trouvé à 420°C du méthane, du méthanol, de l'hydrogène, des traces d'acide acétique, d'acétaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène. A 330°C, le méthane est absent, et nous trouvons en revanche des peroxydes (surtout des hydroperoxydes) et de l'acétone.

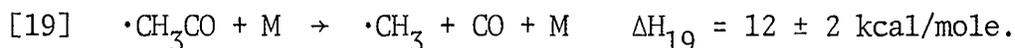
- Les radicaux  $\cdot\text{CH}_3$  précurseurs du méthane peuvent provenir de deux sources principales. Nous avons déjà mentionné la réaction:



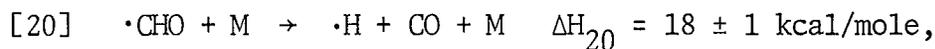
L'autre source possible est la réaction des atomes d'hydrogène avec le cétène suivant la réaction [18] :



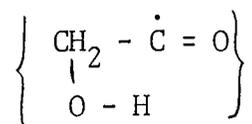
postulée par AVERY et CVETANOVIC dans la photolyse du cétène sensibilisée par le mercure (79). Le radical  $\cdot\text{CH}_3\text{CO}$  est instable à des températures élevées, et en particulier à 400°C, il se décompose suivant la réaction [19] :



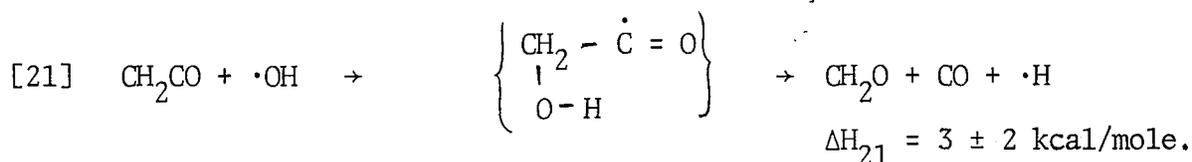
Les atomes d'hydrogène que nous faisons intervenir dans la réaction [18] peuvent provenir de la décomposition du radical  $\cdot\text{CHO}$  suivant [20] :



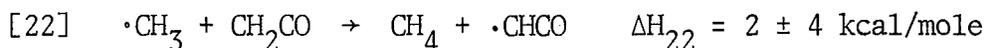
ou provenir de la décomposition du radical intermédiaire



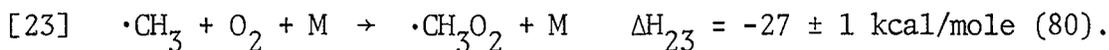
suivant la réaction [21] :



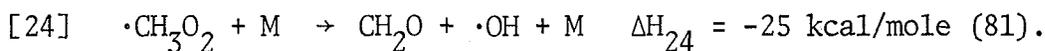
A 420°C, la vitesse d'abstraction d'un atome d'hydrogène par le radical méthyle est compétitive avec sa vitesse d'oxydation (80). Nous pouvons donc obtenir soit le méthane par la réaction [22] :



ou le radical  $\cdot\text{CH}_3\text{O}_2$  par la réaction [23] :

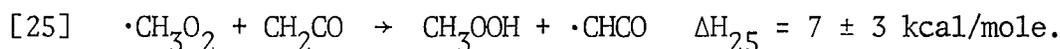


A 420°C, le radical  $\cdot\text{CH}_3\text{O}_2$  se décompose suivant la réaction [24] :



A 330°C, la vitesse d'oxydation de  $\cdot\text{CH}_3$  est beaucoup plus élevée que la vitesse de la réaction d'abstraction (80), et le radical  $\cdot\text{CH}_3\text{O}_2$  a un temps de vie suffisamment long pour abstraire un

atome d'hydrogène et conduire à l'hydroperoxyde de méthyle  $\text{CH}_3\text{OOH}$  suivant la réaction [25] :



Nous expliquons ainsi l'absence de méthane à 330°C et la formation d'un hydroperoxyde à cette température, qui peut raisonnablement être l'hydroperoxyde de méthyle  $\text{CH}_3\text{OOH}$ . Deux remarques analytiques viennent à l'appui de cette hypothèse. Si l'hydroperoxyde que nous avons trouvé est l'hydroperoxyde de méthyle, donc provient de l'oxydation des radicaux  $\cdot\text{CH}_3$ , nous pouvons nous attendre à ce que les concentrations de méthane à 420°C, et d'hydroperoxyde à 330°C soient du même ordre de grandeur: nous trouvons effectivement qu'aux maximums de vitesse,

$$P_{\text{CH}_4} = 0.4 \text{ mm Hg à } 420^\circ\text{C, et}$$

$$P_{\text{peroxydes}} = 0.6 \text{ mm Hg à } 330^\circ\text{C.}$$

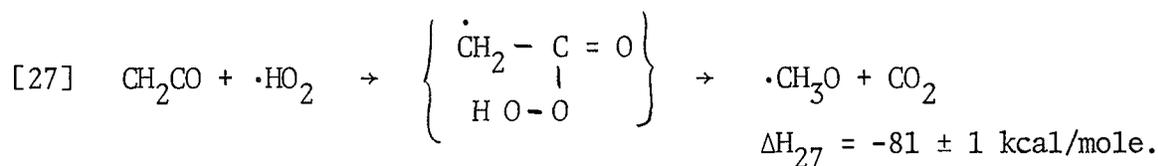
D'autre part, nous remarquons que le taux de formation du méthanol est plus élevé à 330°C qu'à 420°C, ce qui s'explique par la décomposition de  $\text{CH}_3\text{OOH}$  en radicaux  $\cdot\text{CH}_3\text{O} + \cdot\text{OH}$ .

- Le radical  $\cdot\text{H}$  formé par les réactions [20] et [21] peut abstraire un atome d'hydrogène du cétène pour donner de l'hydrogène moléculaire suivant [26] :

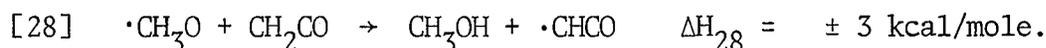


L'hydrogène a été décelé aux deux températures de 330°C et 420°C.

- Les radicaux  $\cdot\text{CH}_3\text{O}$  peuvent provenir à "basse" température de la décomposition de l'hydroperoxyde de méthyle, ou de la réaction des radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  avec le cétène:



Ces radicaux par abstraction d'un atome d'hydrogène conduisent au méthanol:

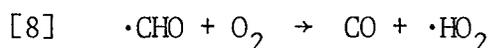


- Nous avons vu que l'acide acétique est produit par réaction du cétène et de l'eau en phase gazeuse à 360°C :

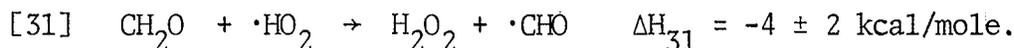
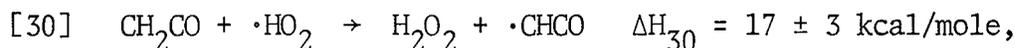


Une autre possibilité de formation est le radical  $\cdot\text{CH}_3\text{CO}_2$  qui peut se former par la réaction [13].

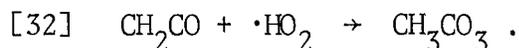
- Le peroxyde d'hydrogène se forme à partir des radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  produits en particulier par la réaction [8]:



suivie des réaction [30] et [31] :

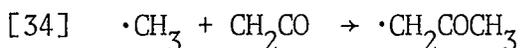
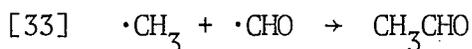


Les radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  peuvent conduire aussi à la formation d'acide peracétique par réaction sur le cétène:



Le cétène peut aussi réagir directement avec le peroxyde d'hydrogène pour donner l'acide peracétique (82).

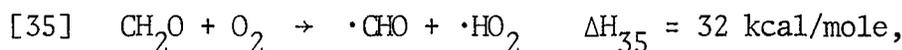
- La présence de traces d'acétaldéhyde, d'acétone peut s'expliquer par des recombinaisons radicalaires sur la paroi telles que:



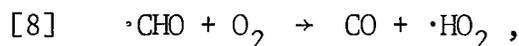
La formation d'oxyde de propylène à 330°C est difficile à expliquer: remarquons cependant qu'il est produit à l'état de traces dans l'oxydation de la méthyléthylcétone (83).

c) Réactions de ramification:

c1) à 420°C: l'étude du formaldéhyde indique qu'il est l'intermédiaire donnant lieu à un branchement dégénéré. La réaction [35] :



suivie de [8] :



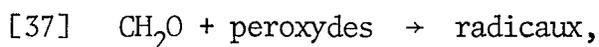
sont les réactions généralement invoquées dans les oxydations où le formaldéhyde joue le rôle d'intermédiaire (84).

c2) à 330°C: à cette température, les peroxydes jouent le rôle d'intermédiaire, le formaldéhyde atteignant une concentration stationnaire.

L'hydroperoxyde de méthyle peut donner par dissociation:



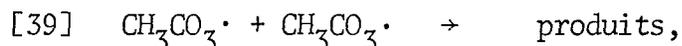
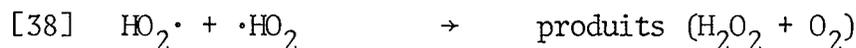
Les associations formaldéhyde-peroxyde ont été fréquemment postulées, pouvant conduire à la ramification:



et en particulier la réaction entre le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène peut produire les peroxydes  $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH})$  et  $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$  (85). Nous n'avons cependant aucune évidence cinétique ou analytique de telles associations, qui d'ailleurs n'interviennent qu'à des températures inférieures à 250°C.

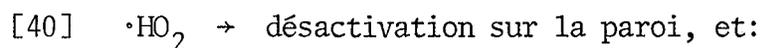
d) Terminaison des chaînes:

Les effets de surface que nous avons observés suggèrent que la terminaison des chaînes implique des processus hétérogènes, mettant en jeu la destruction des radicaux ou des espèces intermédiaires sur les parois du réacteur. En particulier, les surfaces recouvertes de KCl et de PbO détruisent très efficacement les radicaux peroxydiques tels que  $\cdot\text{HO}_2$ ,  $\cdot\text{CH}_3\text{CO}_3$  et les peroxydes (86), alors que le revêtement de KCl a peu d'influence sur la désactivation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  (87). Les processus homogènes de terminaison peuvent être les réactions:



si les concentrations en radicaux  $\text{HO}_2\cdot$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$  sont suffisamment élevées.

Les processus hétérogènes de rupture, si les concentrations en radicaux  $\text{HO}_2\cdot$  et  $\cdot\text{CH}_3\text{CO}_3$  sont très faibles, sont:



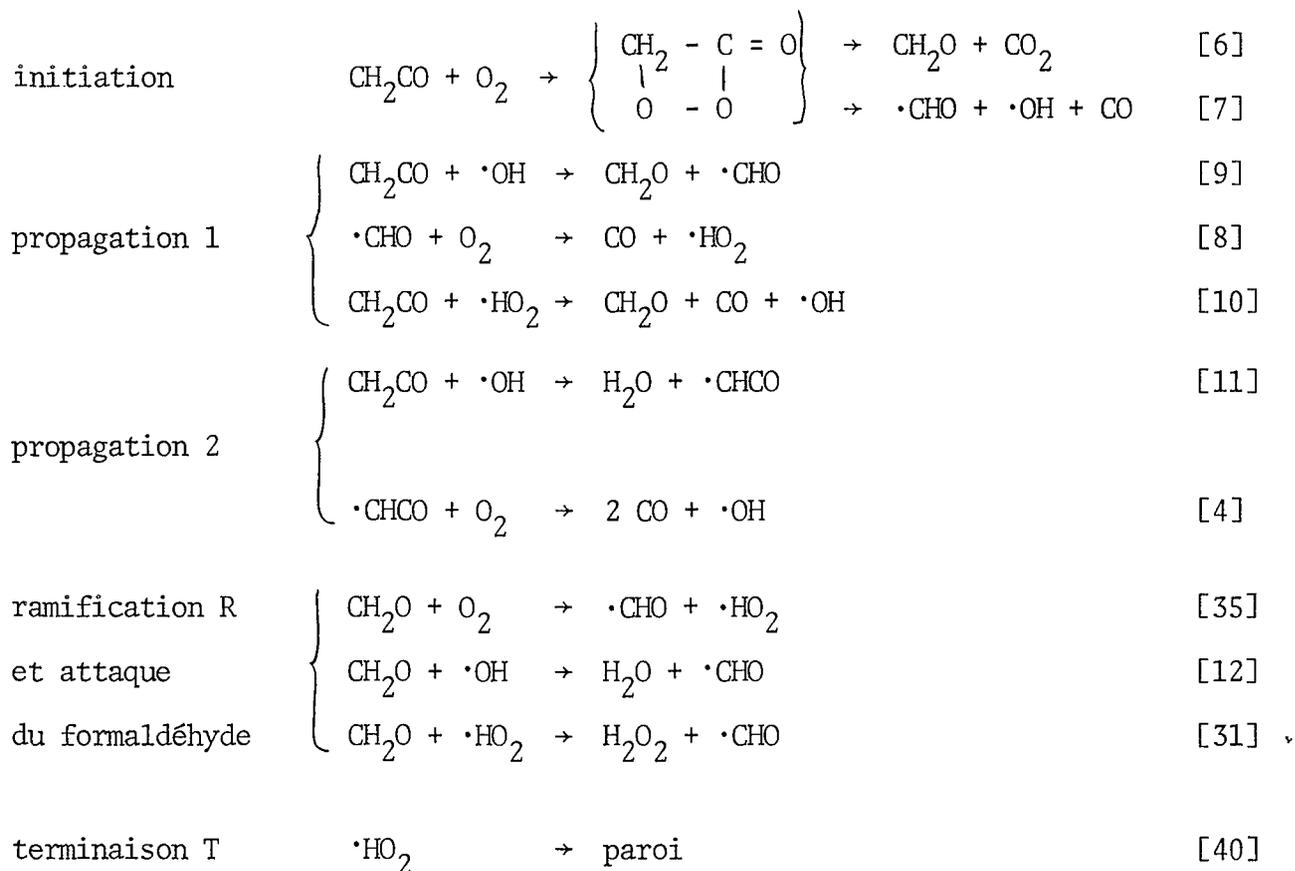
[41]  $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_3 \rightarrow$  paroi. Les peroxydes peuvent eux aussi se détruire de façon hétérogène sur la surface du réacteur

[42] peroxydes  $\rightarrow$  paroi.

Nous avons résumé à l'annexe 6, les réactions que nous avons fait intervenir au cours de ce chapitre, ainsi que les chaleurs de formation standard de molécules et radicaux qui nous ont permis de calculer les enthalpies  $\Delta H^\circ$  de ces réactions.

#### 4.B.3 MECANISME DE REACTION A 'HAUTE TEMPERATURE' (420°C)

Nous proposons le mécanisme d'une réaction en chaînes avec branchement dégénéré dû au formaldéhyde (réaction [35]) soit:



Nous avons choisi la terminaison [40] pour tenir compte des effets de revêtements de chlorure de potassium et d'oxyde de plomb, et du fait que le radical

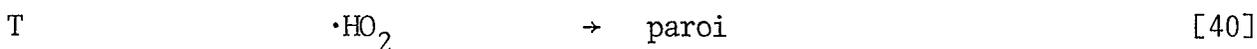
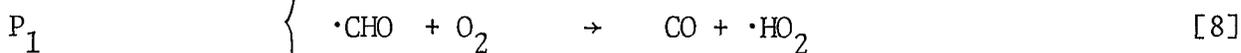
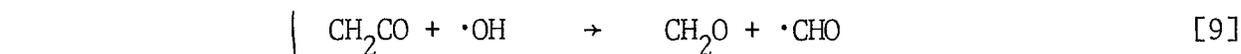
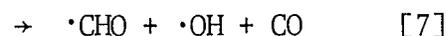
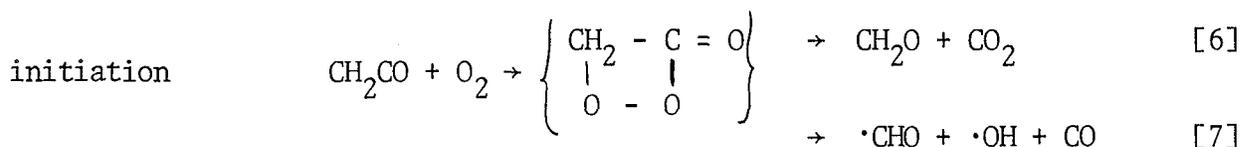
$\cdot\text{HO}_2$  est le moins réactif des radicaux présents dans le milieu réactionnel. Les radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  sont sans doute en faible concentration, puisque nous ne trouvons que des traces d'eau oxygénée, si bien que nous ne tenons pas compte de la rupture homogène [38].

Le système est assez complexe, puisque le formaldéhyde se forme en quantité importante. En particulier, au maximum de vitesse, les concentrations en formaldéhyde et en cétène sont pratiquement égales, et nous avons affaire alors à la combustion d'un mélange équimolaire  $\text{CH}_2\text{CO}:\text{CH}_2\text{O}$  par l'oxygène en excès. D'autre part, la plupart des énergies d'activation des réactions mises en jeu ne sont pas connues ou sont très incertaines.

Nous avons tenté d'analyser notre schéma réactionnel, et de voir s'il permet d'expliquer quelques-uns de nos résultats expérimentaux.

Les additions de formaldéhyde et d'oxyde nitrique à différents temps de la combustion, ainsi que les analyses nous ont permis de constater que la réaction se déroule en deux étapes assez distinctes: une première étape qui correspond à la période d'induction pendant laquelle le cétène et l'oxygène sont faiblement consommés pour donner principalement du formaldéhyde et du monoxyde de carbone, et une seconde étape qui correspond à la vitesse maximum de réaction, donc par définition pour  $t = t_{\text{max}}$ .

a) Première étape de la combustion: (période d'induction):



Nous supposons que la consommation du formaldéhyde intervient surtout par la réaction [35] en remarquant que l'eau ne s'accumule que lorsque la concentration formaldéhyde est élevée, donc par la réaction [12].

Le paramètre cinétique qui décrit le mieux cette première étape est la constante d'accélération  $\phi$ , et nous allons essayer de la calculer en appliquant la méthode des états quasi-stationnaires, soit:

$$\frac{d}{dt} [\cdot\text{OH}] = \frac{d}{dt} [\cdot\text{CHO}] = \frac{d}{dt} [\cdot\text{HO}_2] = 0$$

$$\text{avec } \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{O}] \neq 0 ,$$

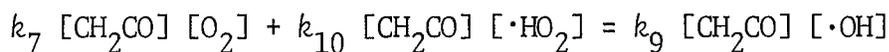
puisque le formaldéhyde s'accumule au début de la combustion.

Nous en tirons les relations suivantes:

radical  $\cdot\text{CHO}$

$$k_7 [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2] + k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{OH}] + k_{35} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2] = k_8 [\cdot\text{CHO}] [\text{O}_2]$$

radical  $\cdot\text{OH}$



radical  $\cdot\text{HO}_2$



$$[\cdot\text{HO}_2] = \frac{2 k_7 [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2] + 2 k_{35} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2]}{k_{40}}$$

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{k_{10} [\cdot\text{HO}_2] + k_7 [\text{O}_2]}{k_9}$$

En posant:  $n_o = k_7 [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2]$

$$k_{35} [\text{O}_2] = a_{35}$$

$$k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] = a_9$$

$$k_{10} [\text{CH}_2\text{CO}] = a_{10}$$

$$k_{40} = a_{40} \quad ,$$

$n_o$  étant le taux de la réaction d'initiation,  $a_{35}$ ,  $a_9$ ,  $a_{10}$  et  $a_4$  ayant les dimensions inverses d'un temps, nous obtenons finalement:

$$[\text{HO}_2\cdot] = \frac{2 n_o + 2 a_{35} [\text{CH}_2\text{O}]}{a_{40}}$$

$$\text{et } [\cdot\text{OH}] = \frac{2 n_o + 2 a_{35} [\text{CH}_2\text{O}]}{a_{40}} \cdot \frac{a_{10}}{a_9} + \frac{n_o}{a_9}$$

La formation de formaldéhyde en fonction du temps est donnée par l'équation:

$$\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{O}] = a_9 [\cdot\text{OH}] + a_{10} [\cdot\text{HO}_2] - a_{35} [\text{CH}_2\text{O}]$$

$$\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{O}] = n_o + 2 a_{10} [\cdot\text{HO}_2] - a_{35} [\text{CH}_2\text{O}]$$

$$\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{O}] = n_o \left( 1 + \frac{4 a_{10}}{a_{40}} \right) + a_{35} \left( \frac{4 a_{10}}{a_{40}} - 1 \right) [\text{CH}_2\text{O}]$$

Si nous supposons que  $a_{10}$  et  $a_{35}$  sont constants, c'est-à-dire que l'oxygène et le cétène sont faiblement consommés, l'intégration de cette équation, compte tenu des conditions initiales ( $[\text{CH}_2\text{O}] = 0$  au temps  $t = 0$ ), donne:

$$[\text{CH}_2\text{O}] = \frac{n_o \left( 1 + \frac{4 a_{10}}{a_{40}} \right)}{a_{35} \left( \frac{4 a_{10}}{a_{40}} - 1 \right)} \left\{ e^{a_{35} \left( \frac{4 a_{10}}{a_{40}} - 1 \right) t} - 1 \right\} .$$

Si nous posons  $\phi = a_{35} \left( \frac{4 a_{10}}{a_{40}} - 1 \right)$ , nous obtenons :

$$\text{VII } [\text{CH}_2\text{O}] \equiv \frac{n_o \left( 1 + \frac{4 a_{10}}{a_{40}} \right)}{\phi} \left( e^{\phi t} - 1 \right) .$$

Cette expression VII indique que la formation du formaldéhyde suit une loi exponentielle, comme nous l'avons trouvé expérimentalement. Nous pouvons tirer de ce résultat les renseignements suivants:

- a1) Le rapport  $\frac{a_{10}}{a_{40}}$  exprime le rapport de la vitesse de la réaction de propagation [10]  $v_{10} = a_{10} [\cdot\text{HO}_2]$  à la vitesse de la réaction de terminaison [40]  $v_{40} = a_{40} [\cdot\text{HO}_2]$  il est donc égal à la longueur de la chaîne  $\lambda$ .

a2) La condition  $\phi = 0$  détermine les conditions pour lesquelles s'établit la réaction de combustion lente: celle-ci n'atteint en effet une vitesse appréciable que lorsque la concentration en formaldéhyde atteint une valeur critique.

Nous pouvons relier cette condition à la limite réactionnelle que nous avons déterminée, et dire que cette limite correspond à  $\phi = 0$

$$\text{soit: } a_{35} \left( \frac{4 a_{10}}{a_{40}} - 1 \right) = 0,$$

$$\text{et puisque } a_{35} \neq 0, \quad \frac{4 a_{10}}{a_{40}} - 1 = 0.$$

Si nous explicitons cette relation, nous obtenons:

$$4 k_{10} [\text{CH}_2\text{CO}] = k_{40}, \quad \text{et en posant } k_{10} = A_{10} e^{-E_{10}/RT}$$

$$\text{et } k_{40} = A_{40} e^{-E_{40}/RT}, \quad 4 A_{10} [\text{CH}_2\text{CO}] \cdot e^{-E_{10}/RT} = A_{40} \cdot e^{-E_{40}/RT},$$

$$\text{soit VIII } \ln [\text{CH}_2\text{CO}] = \frac{E_{10} - E_{40}}{RT} + \ln \frac{A_{40}}{4 A_{10}}.$$

Nous avons constaté effectivement que la limite réactionnelle obéit à une relation du type  $\ln P = \frac{A}{T} + B$  avec

$$A = 2000^\circ\text{K} \quad (\text{tableau no 7}).$$

Le facteur de température A est donc égal à  $\frac{E_{10} - E_{40}}{R}$

$$\text{d'où } \underline{E_{10} - E_{40} = 4 \text{ kcal/mole}}.$$

$E_{10}$  est l'énergie d'activation de la réaction [10], dont l'enthalpie  $\Delta H_{10}$  est égale à  $-35 \pm 2$  kcal/mole.  $E_{40}$  est l'énergie

d'activation de la rupture des chaînes sur les parois du réacteur, donc  $E_{40}$  est pratiquement nul: ceci entraîne:  $E_{10} = 4$  kcal/mole.

En utilisant la formule empirique de POLANYI, nous obtenons:

$$E_{10} = 11.5 - 0.25 | \Delta H_{10} |$$

$$\text{soit } 2.5 < E_{10} < 3.5 \text{ kcal/mole,}$$

qui est compatible avec la valeur de 4 kcal/mole.

a3) Nous pouvons calculer la consommation du cétène en fonction du temps:

$$- \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] = a_9 [\cdot\text{OH}] + a_{10} [\cdot\text{HO}_2]$$

$$\begin{aligned} - \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] &= 2 a_{10} [\cdot\text{HO}_2] + n_o \\ &= 2 a_{10} \cdot \frac{2 n_o + 2 a_{35} [\text{CH}_2\text{O}]}{a_{40}} + n_o \end{aligned}$$

et en remplaçant  $[\text{CH}_2\text{O}]$  par sa valeur VII, nous obtenons:

$$\text{IX} \quad - \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] = n_o \left( 1 + \frac{4 a_{10}}{a_{40}} \right) \left( 1 + \frac{4 a_{10} \cdot a_{35}}{a_{40} \cdot \phi} \right) e^{-\phi t}$$

$$\text{avec } \phi = a_{35} \left( \frac{4 a_{10}}{a_{40}} - 1 \right)$$

Lorsque la combustion est bien avancée, donc lorsque  $\phi$  est positif, nous pouvons faire l'approximation que les chaînes sont suffisamment longues pour que le terme  $4 a_{10}/a_{40}$  soit supérieur à 1 (pour une valeur de  $\lambda$  égale à 10, nous négligerions 1 devant 40). Dans cette hypothèse, les expressions VII et IX

deviennent:

$$X \quad [\text{CH}_2\text{O}] = \frac{n_o}{a_{35}} \left( e^{\phi t} - 1 \right)$$

$$XI \quad - \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] = 4 n_o \cdot \lambda \cdot e^{\phi t} \quad \text{avec } \phi = 4 \lambda \cdot a_{35} .$$

Par intégration de XI nous obtenons la quantité de cétène consommé au temps  $t$  :

$$XII \quad [\text{CH}_2\text{CO}]_o - [\text{CH}_2\text{CO}]_t = \frac{n_o}{a_{35}} \left( e^{\phi t} - 1 \right) ,$$

loi identique à celle de la formation du formaldéhyde. A 420°C, nous avons trouvé que l'accroissement de pression  $\Delta P$ , que la consommation de cétène et la formation du formaldéhyde en fonction du temps suivent la même loi exponentielle (figure no 46) et nous en avons tiré la valeur de la constante d'accélération:

$$\phi = 3.4 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{tableau no 19a}) \quad \text{pour } t = 10 \text{ secondes,}$$

$e^{\phi t} = 30$  et nous pouvons négliger 1 devant  $e^{\phi t}$ , si bien que :

$$[\text{CH}_2\text{CO}]_o - [\text{CH}_2\text{CO}]_t \sim \frac{n_o}{a_{35}} \cdot e^{\phi t}$$

$$[\text{CH}_2\text{O}] \sim \frac{n_o}{a_{35}} \cdot e^{\phi t} .$$

Le facteur théorique  $\phi$  que nous avons introduit doit donc s'identifier à la constante d'accélération  $\phi$  expérimentale, et comme nous avons établi la dépendance de  $\phi$  vis-à-vis des pressions partielles de cétène et d'oxygène et de la température, il est intéressant de comparer  $\phi$  expérimentale à  $\phi$  théorique:

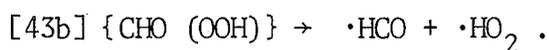
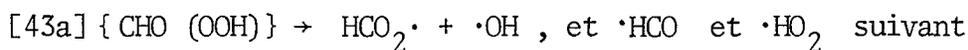
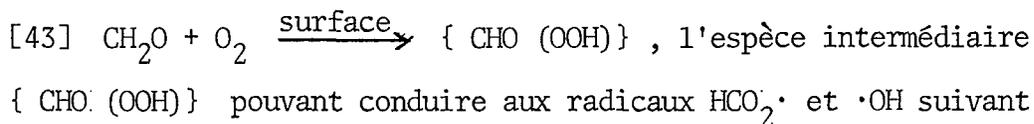
$$\phi = \frac{4 a_{10} \cdot a_{35}}{a_{40}} = \frac{4 k_{10} \cdot k_{35}}{k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}] \cdot [\text{O}_2].$$

A 420°C, nous avons trouvé que les ordres de  $\phi$  par rapport au cétène et à l'oxygène sont respectivement 1.0 et 1.2 (tableau no 15): nous trouvons donc un bon accord quant aux ordres partiels.

Le facteur de température relatif à  $\phi$  est 11 kcal/mole (tableau no 19b) d'où  $E_{10} + E_{35} - E_{40} = 11$  kcal/mole. Si nous prenons  $E_{10} - E_{40} = 4$  kcal/mole, nous obtenons la valeur de  $E_{35}$ , soit 7 kcal/mole.  $E_{35}$  est l'énergie d'activation de la réaction de ramification, que nous pouvons calculer par la limite d'explosion. Dans l'hypothèse d'une explosion en chaînes, la limite inférieure d'explosion, dans le cas d'une rupture hétérogène sur une paroi efficace, dépend de la température suivant la loi  $P_e \propto e^{E_R/2RT}$ ,  $E_R$  étant l'énergie d'activation de la ramification (52 p. 141): en traçant  $\ln P_e$  vs  $1/T$ , nous avons trouvé qu'une telle loi est effectivement suivie et nous avons déterminé un facteur de température  $A = 1500^\circ\text{K}$  (tableau no 7), d'où  $E_R = 2 R.A = 6$  kcal/mole =  $E_{35}$  en bon accord avec la valeur de 7 kcal/mole déduite de l'expression de  $\phi$ .

Cependant, si la réaction de ramification [35] est celle que nous avons écrite  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{CHO} + \cdot\text{HO}_2$ , et a lieu en phase homogène,  $E_{35}$  devrait être de l'ordre de  $\Delta H_{35} = 32$  kcal/mole, puisque la réaction inverse est la recombinaison de deux radicaux qui se produit sans importante barrière de potentiel. HOARE et WALSH (88), en étudiant la combustion du méthane dans différentes chambres de réaction, en ont déduit que l'énergie d'activation  $E_{35}$  de la réaction homogène est comprise entre 21 et 39 kcal/mole qui

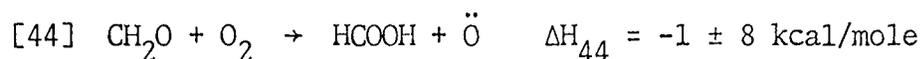
est incompatible avec la valeur de 6-7 kcal calculée précédemment. LEWIS et von ELBE (89) en étudiant la combustion du méthane, font intervenir une réaction de ramification de nature hétérogène



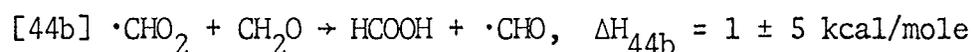
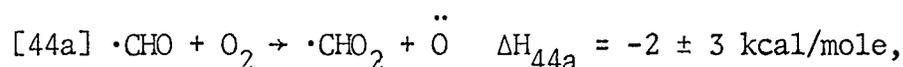
Parmi ces deux possibilités, la réaction [43b] est la plus probable, car elle permet d'expliquer l'effet de l'oxyde de plomb sur la combustion du cétène. En effet, les radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  sont détruits très efficacement dans les réacteurs revêtus de  $\text{PbO}$ , et nous pouvons en conclure que l'oxyde de plomb doit inhiber l'effet catalytique du formaldéhyde. D'autre part, les radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  interviennent dans la propagation  $P_1$  par la réaction [10], si bien qu'en présence de  $\text{PbO}$ , la vitesse de la rupture des radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  sur la surface peut être suffisamment grande par rapport à [10], pour empêcher la propagation des chaînes.

Nous avons remarqué effectivement que la combustion du cétène dans les réacteur revêtus de  $\text{PbO}$  a un comportement très singulier, puisque la réaction commence par une chute initiale de pression qui n'est pas du tout caractéristique d'une réaction autocatalytique. Dans cette première hypothèse, la réaction [35] serait remplacée par la suite de réactions [43] - [43b], et la vitesse de la ramification serait contrôlée par la formation en surface de l'espèce intermédiaire  $\{ \text{CHO} (\text{OOH}) \}$  avec une énergie d'activation de l'ordre de 6-7 kcal/mole.

Une seconde hypothèse de ramification est la réaction [44] :

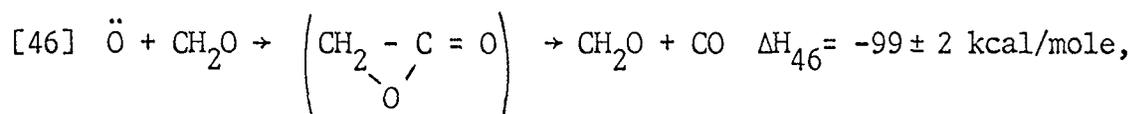
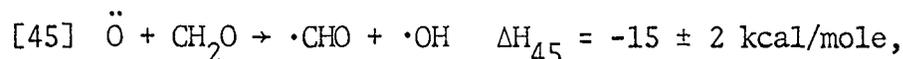


proposée par NORRISH (90): une énergie d'activation de 6-7 kcal/mole est compatible avec une telle valeur de l'enthalpie. D'autre part, une telle réaction est en accord avec la théorie de YANG et GRAY (65) sur les phénomènes d'explosion et de flammes froides, la ramification pouvant se produire en deux étapes,



et les radicaux  $\cdot\text{CHO}$  étant les porteurs de chaînes de la ramification.

De ces deux hypothèses, la seconde est la plus probable, car elle permet de comprendre le phénomène d'explosion en chaînes et de flammes froides par une réaction de ramification homogène mettant en jeu l'oxydation du formaldéhyde: les radicaux  $\ddot{\text{O}}$  peuvent en effet, lorsqu'ils sont en concentration suffisante, attaquer le formaldéhyde et le cétène suivant les réactions:



la réaction [46] étant assez exothermique pour donner le formaldéhyde à l'état excité.

Le traitement mathématique que nous venons de faire n'est pas modifié si nous remplaçons la réaction de ramification [35] par la réaction [44] : en particulier, le facteur  $\Phi$  devient proportionnel à :

$$\frac{k_{10} \cdot k_{44}}{k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2]$$

et son facteur de température devient :

$$(E_{10} - E_{40}) + E_{44} = 10-11 \text{ kcal/mole,}$$

en supposant que  $E_{44} = 6-7 \text{ kcal/mole}$ .

La ramification déterminant la vitesse de la combustion, il faut s'attendre à ce que l'énergie globale d'activation soit du même ordre : nous trouvons effectivement que l'énergie globale d'activation  $B_2$ , déterminée comme la variation de  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\text{max}}$ , est comprise entre 4 et 8 kcal/mole (tableau no 18).

b) Seconde étape de la combustion :

La plupart de nos informations portent sur le maximum de vitesse. Nous savons qu'au temps  $t = t_{\text{max}}$  la pression de formaldéhyde est maximum, ainsi que la vitesse de consommation de cétène. A ce moment, nous ne pouvons plus négliger la propagation  $P_2$  ni l'attaque du formaldéhyde par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{HO}_2$  (réactions [12] et [31]).

Le schéma réactionnel est celui que nous proposons au début du paragraphe 3 ; la réaction de ramification [35] étant remplacée par [44].

b1) Calcul de la concentration maximum de formaldéhyde: L'application des états quasi-stationnaires conduit à la relation:

$$k_{40} [\cdot\text{HO}_2] = n_0 + k_{44} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2]$$

Au maximum de vitesse, nous pouvons faire l'approximation que les centres actifs sont produits par la ramification plutôt que par l'initiation, ce qui suppose  $n_0 \ll k_4 [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2]$ .

Nous obtenons:

$$[\cdot\text{HO}_2] = \frac{k_{44} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2]}{k_{40}}$$

$$\text{et } [\cdot\text{OH}] = \frac{k_{10} k_{44} [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2] [\text{CH}_2\text{O}]}{k_{40} (k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] + k_{12} [\text{CH}_2\text{O}])}$$

La vitesse de formation du formaldéhyde est donnée par la relation:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{O}] &= k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{OH}] + k_{10} [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{HO}_2] \\ &\quad - k_{44} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2] - k_{12} [\text{CH}_2\text{O}] [\cdot\text{OH}] - k_{31} [\text{CH}_2\text{O}] [\cdot\text{HO}_2] \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{O}] = 2 k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{OH}] - k_{44} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2] - k_{31} [\text{CH}_2\text{O}] [\cdot\text{HO}_2]$$

La concentration maximum de formaldéhyde,  $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{max}} = X$  est donnée par la relation  $\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{O}] = 0$ , soit:

$$2 k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{OH}] = k_{44} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2] + k_{31} [\text{CH}_2\text{O}] [\cdot\text{HO}_2]$$

et en tenant compte des expressions de  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{HO}_2$ , nous obtenons:

$$\frac{2 k_9 k_{10} k_{44} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2] X}{k_{40} (k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] + k_{12} X)} = k_{44} X [\text{O}_2] + \frac{k_{31} k_{44} X^2 [\text{O}_2]}{k_{40}} .$$

En simplifiant par  $k_{44} X [\text{O}_2] = 0$ , nous obtenons:

$$\frac{2 k_9 k_{10} [\text{CH}_2\text{CO}]^2}{k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] + k_{12} X} = k_{40} + k_{31} X$$

Nous pouvons négliger la vitesse de terminaison [40] devant la vitesse d'attaque du formaldéhyde par les radicaux  $\cdot\text{HO}_2$

( $k_{40} \ll k_{31} X$ ) et nous obtenons l'expression du second degré en X suivante:

$$\text{XIII } k_{12} k_{31} X^2 + k_9 k_{31} X [\text{CH}_2\text{CO}] - 2 k_9 k_{10} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 = 0$$

dont la racine positive donne la valeur de X:

$$X = \frac{(\Delta - k_9 k_{31}) [\text{CH}_2\text{CO}]}{2 k_{12} k_{31}}$$

$$\text{avec } \Delta = (k_9 k_{31})^2 + 8 k_9 k_{10} k_{12} k_{31} .$$

Nous retrouvons ainsi le fait que  $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{max}} = X$  dépend linéairement de la pression de cétène et est indépendant de celle de l'oxygène (figure no 48). X dépend d'une fonction compliquée des constantes  $k_9$ ,  $k_{10}$ ,  $k_{12}$  et  $k_{31}$ , alors qu'expérimentalement nous avons trouvé une relation d'Arrhénius entre X et  $\frac{1}{T}$ , le facteur de température étant de  $4.6 \pm 0.3$  kcal/mole: ceci nous suggère un examen plus approfondi de l'expression de X.

Premier cas:

$$\text{si } \underline{k_9 k_{10} k_{12} k_{31} \ll (k_9 k_{31})^2, k_{10} k_{12} \ll k_9 k_{31}}$$

$$\Delta \sim k_9 k_{31} + 4 k_{10} k_{12} \text{ et}$$

$$\text{XIV } X = 2 \frac{k_{10}}{k_{31}} [\text{CH}_2\text{CO}]$$

Deuxième cas:

$$\text{si } \underline{k_9 k_{10} k_{12} k_{31} = (k_9 k_{31})^2, k_{10} k_{12} = k_9 k_{31}}$$

$$\Delta = 9 (k_9 k_{31})^2 \text{ et}$$

$$\text{XV } X = \frac{k_9}{k_{12}} [\text{CH}_2\text{CO}] = \frac{k_{10}}{k_{31}} [\text{CH}_2\text{CO}]$$

Troisième cas:

$$\text{si } \underline{k_9 k_{10} k_{12} k_{31} \gg (k_9 k_{31})^2, k_{10} k_{12} \gg k_9 k_{31}}$$

$$\Delta \sim 2 \sqrt{2} (k_9 k_{10} k_{12} k_{31})^{\frac{1}{2}} \text{ et}$$

$$X = \sqrt{2} \left( \frac{k_9 k_{10}}{k_{12} k_{31}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_2\text{CO}]$$

Nous pouvons en déduire la vitesse de consommation de cétène au temps  $t = t_{\text{max}}$ , dans les trois cas:

$$-\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] = (k_9 + k_{11}) [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{OH}] + k_{10} [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{HO}_2]$$

$$\left( -\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\text{max}} = (k_9 + k_{11}) [\text{CH}_2\text{CO}]_{\text{max}} [\cdot\text{OH}]_{\text{max}} + k_{10} [\text{CH}_2\text{CO}]_{\text{max}} [\cdot\text{HO}_2]_{\text{max}},$$

$[\cdot\text{OH}]_{\text{max}}$  et  $[\cdot\text{HO}_2]_{\text{max}}$  étant calculées pour  $[\text{CH}_2\text{O}] = X$ .

Premier cas:  $\frac{k_{10} k_{12} \ll k_9 k_{31}}$

$$X = 2 \frac{k_{10}}{k_{31}} [\text{CH}_2\text{CO}]$$

$$[\cdot\text{HO}_2]_{\max} = \frac{2 k_{10} k_{44} [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2]}{k_{31} k_{40}}$$

$$[\cdot\text{OH}]_{\max} \sim \frac{k_{10} [\cdot\text{HO}_2]_{\max}}{k_9}$$

$$\text{XVII} \left( - \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\max} = 2(k_{10})^2 \left( 1 + \frac{k_9 + k_{11}}{k_9} \right) \frac{k_{44}}{k_{31} k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$$

Deuxième cas:  $\frac{k_{10} k_{12} = k_9 k_{31}}$

$$X = \frac{k_{10}}{k_{31}} [\text{CH}_2\text{CO}]$$

$$[\cdot\text{HO}_2]_{\max} = \frac{k_{10} k_{44} [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2]}{k_{31} k_{40}}$$

$$[\cdot\text{OH}]_{\max} = \frac{k_{10}}{2 k_9} [\text{HO}_2\cdot]_{\max}$$

$$\text{XVIII} \left( - \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\max} = (k_{10})^2 \left( 1 + \frac{k_9 + k_{11}}{2 k_9} \right) \frac{k_{44}}{k_{31} k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$$

Troisième cas:  $k_{10} k_{12} \gg k_9 k_{31}$

$$X = \sqrt{2} \left( \frac{k_9 k_{10}}{k_{12} k_{31}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_2\text{CO}]$$

$$[\text{HO}_2\cdot]_{\text{max}} = \sqrt{2} \left( \frac{k_9 k_{10}}{k_{12} k_{31}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_{44}}{k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{O}_2]$$

$$[\cdot\text{OH}]_{\text{max}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{k_{10} k_{31}}{k_9 k_{12}} \right)^{\frac{1}{2}} [\cdot\text{HO}_2]_{\text{max}}$$

$$\begin{aligned} \text{XIX} \quad \left( -\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\text{max}} &= \sqrt{2} \left( \frac{k_9 k_{10}}{k_{12} k_{31}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_{10} \cdot k_{44}}{k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2] \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} (k_9 + k_{11}) \cdot \frac{k_{10} \cdot k_{44}}{k_{12} \cdot k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2] \end{aligned}$$

Ces expressions se simplifient si nous supposons que la vitesse de la réaction [9] est supérieure à celle de la réaction [11] : remarquons que l'eau ne s'accumule dans le milieu réactionnel que lorsque le formaldéhyde est en quantité importante : c'est-à-dire que l'eau provient de l'attaque du formaldéhyde par les radicaux  $[\cdot\text{OH}]$ , plutôt que de l'attaque du cétène par ces mêmes radicaux.

Si  $k_9 [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{OH}] > k_{11} [\text{CH}_2\text{CO}] [\cdot\text{OH}]$   
nous obtenons :

Premier cas:  $k_9 k_{31} \gg k_{10} k_{12}$

$$\text{XX} \quad \left( -\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\text{max}} = \frac{4 (k_{10})^2 k_{44} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{31} \cdot k_{40}}$$

Deuxième cas:  $k_9 k_{31} = k_{10} k_{12}$

$$\text{XXI} \quad \left( - \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\text{max}} = \frac{3}{2} \frac{(k_{10})^2 k_{44} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{31} \cdot k_{40}}$$

Troisième cas:  $k_9 k_{31} \ll k_{10} k_{12}$

$$\text{XXII} \quad \left( - \frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\text{max}} = \sqrt{2} \frac{k_9 \cdot k_{10}}{k_{12} \cdot k_{31}} \frac{k_{10} \cdot k_{44}}{k_{40}} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$$

Nous sommes conduits dans les trois cas à des expressions identiques quant aux termes de concentration. A 420°C, nous avons trouvé un ordre global égal à 3, et des ordres partiels égaux à 1.5 et 1.2 relativement au cétène et à l'oxygène (tableau no 15): l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est donc relativement satisfaisant. L'ordre de 1.5 par rapport au cétène peut en particulier être expliqué par l'adsorption du cétène à la surface du réacteur. Les énergies d'activation  $E_{12}$  et  $E_{31}$  peuvent être évaluées par la relation empirique de POLANYI (91),

$$E_0 = 11.5 - 0.25 | \Delta H_0 | \cdot \Delta H_{12} = -33 \text{ kcal/mole et}$$

$$\Delta H_{31} = -4 \text{ kcal/mole, et donnent respectivement:}$$

$$E_{12} = 3.5 \text{ kcal/mole et } E_{31} = 10.5 \text{ kcal/mole.}$$

Compte tenu des valeurs de  $E_4 = 4 \text{ kcal/mole}$ ,  $E_{40} \sim 0 \text{ kcal/mole}$  et  $E_{44} = 6-7 \text{ kcal/mole}$ , que nous avons déduites dans le paragraphe a), nous pouvons calculer dans chacun des cas les facteurs

de températures  $E_X$  et  $E_a$  relatifs à  $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{max}}$  et  $\left(-\frac{d}{dt}[\text{CH}_2\text{CO}]\right)_{\text{max}}$ .

Premier et deuxième cas:

$$E_X = E_{10} - E_{31} = -6.5 \text{ kcal/mole}$$

est incompatible avec la valeur expérimentale de  $4.6 \pm 0.3$  kcal/mole (figure no 50).

Troisième cas:

$$E_X = \frac{1}{2} (E_9 - E_{12}) + \frac{1}{2} (E_{10} - E_{31}) \text{ conduit à:}$$

$$E_9 = 19 \text{ kcal/mole, valeur qui est acceptable.}$$

$$E_a = E_{10} + E_{44} + E_X - E_{40} = 15.5 \text{ kcal/mole,}$$

valeur comprise dans l'intervalle des énergies globales d'activation que nous avons déterminées expérimentalement (tableau no 19b).

Remarquons que le système de valeurs suivantes:

$$E_9 = 19 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{12} = 3.5 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{10} = 4 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{31} = 10.5 \text{ kcal/mole,}$$

est le seul compatible avec la condition du troisième cas,

$$\underline{k_9 k_{31} \ll k_{10} k_{12} .}$$

En supposant que tous les termes préexponentiels sont du même ordre de grandeur, nous avons en effet:

$$\frac{k_9 k_{31}}{k_{10} k_{12}} = e^{- (E_9 + E_{31} - E_{10} - E_{12})/RT}$$

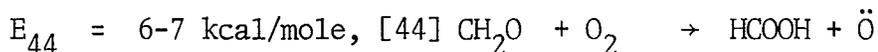
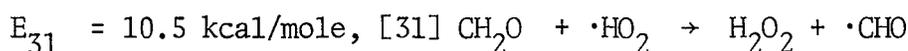
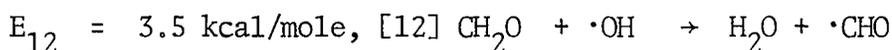
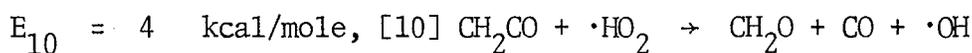
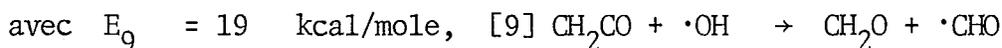
$$" = e^{- 22000/RT} = 15 \times 10^{-8} \text{ à } 420^\circ\text{C.}$$

c) Conclusion:

Le traitement du schéma réactionnel en faisant l'approximation des états quasi-stationnaires, nous conduit finalement à choisir le troisième cas, qui est le seul compatible avec les résultats expérimentaux:

$$\text{XVI} \quad [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{max}} = \sqrt{2} \left( \frac{k_9 k_{10}}{k_{12} k_{31}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_2\text{CO}]$$

$$\text{XXII} \quad \left( -\frac{d}{dt} [\text{CH}_2\text{CO}] \right)_{\text{max}} = \sqrt{2} \frac{k_{10} \cdot k_{44}}{k_{40}} \left( \frac{k_9 \cdot k_{10}}{k_{12} \cdot k_{31}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_2\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$$



Ces expressions, ainsi que le système de valeurs des énergies d'activation que nous proposons, satisfont raisonnablement bien à nos résultats expérimentaux.

#### 4.B.4 MECANISME DE REACTION A "BASSE TEMPERATURE" (330°C)

Les faits que nous avons observés à cette température sont ceux d'une réaction en chaînes avec branchement dégénéré. L'intermédiaire responsable de la ramification ne semble pas être le formaldéhyde, puisque sa concen-

tration atteint très vite une valeur stationnaire, et que l'addition de formaldéhyde n'a pas d'effet sur la combustion et en particulier ne supprime pas la période d'induction. En revanche, les peroxydes atteignent une concentration maximum au temps  $t = t_{\max}$ , et nous pouvons penser qu'un ou des peroxydes sont les intermédiaires actifs. Parmi les peroxydes, nous avons identifié le peroxyde d'hydrogène, des peracides et des hydroperoxydes. La décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2 + M \rightarrow 2 \cdot OH + M$  à des températures inférieures à  $400^\circ C$ , est surtout hétérogène, et la vitesse de décomposition homogène est faible à des températures de l'ordre de  $300^\circ C$  (92). Les peracides pouvant être présents sont les acides performique et peracétique: à la température de  $330^\circ C$ , les temps de vie de ces peracides sont très courts, de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  secondes (93). Ces valeurs ne sont pas du tout compatibles avec le temps de vie que nous pouvons calculer par nos résultats cinétiques et analytiques. Le temps de vie de l'intermédiaire est approximativement égal à  $1/\phi$ ,  $\phi$  étant la constante d'accélération: à  $330^\circ C$ , nous trouvons  $\phi = 0.048 \text{ sec}^{-1}$  (tableau no 19a), d'où  $1/\phi = 21$  secondes. Une autre façon de calculer le temps de vie moyen de l'intermédiaire a été donnée par NORRISH (94),

$$\text{temps de vie moyen} = \frac{\text{concentration stationnaire de l'intermédiaire}}{\text{vitesse de formation de l'intermédiaire}} :$$

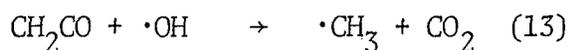
au temps  $t = t_{\max}$ , nous trouvons d'après les résultats analytiques, que la concentration stationnaire des peroxydes vaut  $0.6 \text{ mm Hg}$  et que leur vitesse de formation est de  $0.023 \text{ mm Hg/sec}$ , d'où le temps de vie moyen:

$$\frac{0.6}{0.023} = 26 \text{ secondes, qui est en bon accord avec la valeur déterminée comme } 1/\phi.$$

Ce temps de vie est de l'ordre de celui d'un hydroperoxyde (95). Dans la discussion des réactions du radical  $\cdot CH_3$ , nous avons postulé que l'hydroperoxyde pouvait être l'hydroperoxyde de méthyle  $CH_3OOH$ . FISHER et TIPPER (96) ont trouvé que le temps de vie de ce peroxyde est de 30 secondes à

395°C, BARNARD et HONEYMAN, en étudiant la combustion de l'acétone à basse température, trouvent que le temps de vie est de 75 secondes à 284°C (53). D'autre part, la longue période d'induction ( $\sim 100$  secondes) que nous observons à 330°C, est associée à la formation d'un peroxyde qui a une vie suffisamment longue.

Nous pouvons écrire une suite de réactions qui conduit à la formation d'hydroperoxyde de méthyle  $\text{CH}_3\text{OOH}$  à basse température:



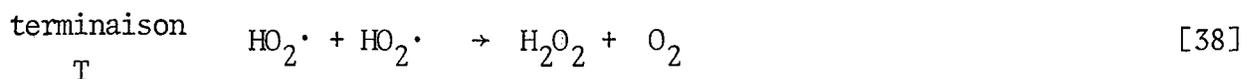
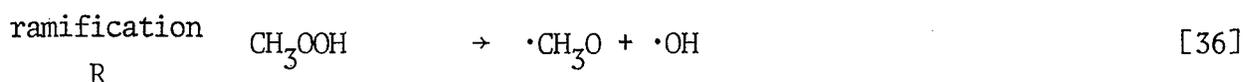
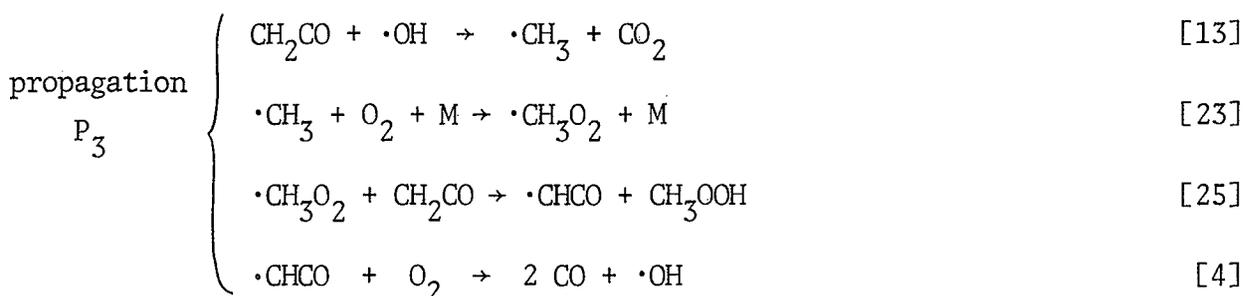
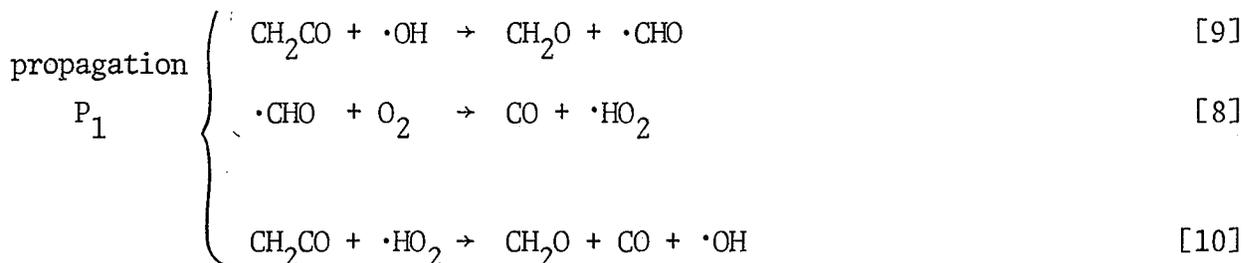
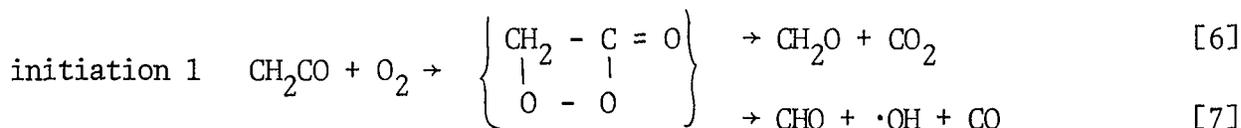
et dans cette hypothèse, la vitesse de la réaction serait contrôlée par la ramification [36] .

L'analyse du schéma réactionnel complet est très compliquée, cependant, nous pouvons faire les remarques suivantes:

a) Les produits principaux de combustion sont le formaldéhyde, le monoxyde de carbone et les peroxydes, au début de la combustion, l'eau s'accumule relativement tard: nous pouvons négliger en première approximation la propagation  $\text{P}_2$ , et l'attaque du formaldéhyde par les radicaux.

b) La quantité de peroxyde d'hydrogène est beaucoup plus importante qu'à 420°C: la concentration des radicaux  $\text{HO}_2\cdot$  est donc plus forte, et la terminaison homogène [38]  $\cdot\text{HO}_2 + \cdot\text{HO}_2 \rightarrow$  produits, a une probabilité plus grande que la rupture hétérogène sur la paroi.

Le schéma simplifié s'écrit:



L'approximation des états quasi-stationnaires conduit aux relations:

$$k_{38} [\cdot\text{HO}_2]^2 = k_{36} [\text{CH}_3\text{OOH}]$$

$$[\text{HO}_2\cdot] = \left( \frac{k_{36}}{k_{38}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{OOH}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{et} \quad [\text{OH}\cdot] \sim \frac{k_{10}}{k_9} [\cdot\text{HO}_2],$$

en ne tenant compte que de la propagation P<sub>1</sub>.

La formation du peroxyde en fonction du temps s'obtient par la relation:

$$\frac{d}{dt} [\text{CH}_3\text{OOH}] = k_{13} [\cdot\text{OH}] [\text{CH}_2\text{CO}] - k_{36} [\text{CH}_3\text{OOH}]$$

$$\text{XXIII } \frac{d}{dt} [\text{CH}_3\text{OOH}] = \frac{k_{10} \cdot k_{13}}{k_9} \left( \frac{k_{36}}{k_{38}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_2\text{CO}] [\text{CH}_3\text{OOH}]^{\frac{1}{2}} - k_{36} [\text{CH}_3\text{OOH}]$$

Cette équation XXIII s'intègre en supposant que la concentration de cétène est constante, ce qui est valable au début de la combustion et en particulier penant la période d'induction:

$$\text{XXIV } [\text{CH}_3\text{OOH}]^{\frac{1}{2}} = \frac{k_{10} \cdot k_{13} [\text{CH}_2\text{CO}]}{k_9 (k_{36} \cdot k_{38})^{\frac{1}{2}}} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{k_{36} \cdot t}{2}} \right) .$$

Ce résultat présente un intérêt car il prévoit l'allure de la variation de la concentration du peroxyde en fonction du temps, et permet d'évaluer la constante  $k_{36}$  : d'après nos résultats analytiques, il faut un temps de 210 secondes pour que la concentration des peroxydes atteigne les 9/10 de la concentration maximum. Ceci entraîne:

$$\frac{k_{36}}{2} \cdot 210 \sim 2 \quad (e^{-2} = 0.13) ,$$

$$\text{soit } k_{36} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} .$$

Cette valeur est en bon accord avec la détermination de BARNARD et COHEN (80) qui trouvent:

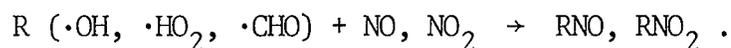
$$k_{36} = 4.3 \times 10^{12} e^{-38500/RT}$$

pour la constante de vitesse de la réaction [36] : à 330°C (603°K), nous trouvons, d'après ces auteurs:

$$k_{36} = 4.3 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} .$$



Le formaldéhyde est formé très tôt et peut catalyser la combustion du cétène à 360°C. Dans les étapes ultérieures de la combustion, et en particulier au temps  $t = t_{\max}$ , NO et NO<sub>2</sub> jouent un rôle inhibiteur comme intercepteur de radicaux (98),



Cependant dans notre cas, l'effet inhibiteur de NO n'est pas très accentué puisque nous avons constaté qu'à 360°C, pour la combustion d'un mélange stoechiométrique de pression  $P_0 = 95.0$  mm Hg, l'addition de 1.5% d'oxyde nitrique ne réduit la vitesse maximum que par un facteur 4 (figure no 64).

#### 4.B.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons discuté la combustion du cétène dans le concept d'une réaction en chaînes avec branchement dégénéré, en discutant les étapes d'initiation, de propagation, de ramification et de terminaison les plus probables. La complexité du système vient du fait que le cétène est très réactif, que la plupart des réactions cétène-radicaux sont fortement exothermiques, et que les énergies d'activation de ces réactions ne sont pas connues ou sont très incertaines. Les réactions expliquent la formation des produits principaux et mineurs, et la stoechiométrie de la réaction. Les schémas réactionnels que nous proposons à 420°C et à 330°C, traités par l'approximation des états quasi-stationnaires, nous ont permis de retrouver quelques résultats expérimentaux et de proposer un système de valeurs d'énergies d'activation compatible avec nos hypothèses.

## Annexe no 1

Spectre infrarouge du cétène: comparaison de notre spectre avec celui publié par DRAYTON et THOMPSON (37). Tableau des fréquences observées ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Notre travail*	DRAYTON et THOMPSON**	notre travail	DRAYTON et THOMPSON
4288		1179 t.f.	1190 ?
4129		1132	1135
3553 } f.	3532 } t.f.	1123 } t.i.	1122 } t.i.
3347 }	3328 }	1115 }	1109 }
3272 f.	3264 f.	1075 } f.	1072 } m.
3194 } t.f.	3180 } t.f.	1049 }	1062 }
3153 }	3130 }		1047 }
3076 } t.i.	3070 } t.i.	1008	1027
3065 }	3045 }		1007
			1002
2925 } t.f.	2965 } t.f.		996
2865 }	2873 } ?		989
2529 } f.	2520 } f.	969	977
2506 }	2495 }		968
2276 } m.	2265 } m.	952	963
2247 }	2240 }		952
2154 } t.i.	2160 } t.i.	936	947
2140 }	2150 }	930	940
2135 }	2140 }		932
		921	927
1972 } m.	1968 } m.	918	922
1952 }	1944 }	907	916
		900	910
1839 t.f.	1833 t.f.		902
1785 } t.f.	1775 } t.f.	895	896
1730 }	1728 }	890	889
		882	884
		872	877
	1654 } t.f.	863	869
	1604 }		858
		854	850
	1590 t.f.	842	840
		828	835
	1456 ?		
1403 } i.	1400 } i.		
1376 }	1375 }		
1220 t.f.			

Annexe no 1 (suite)

- \* Cellule à infrarouge de longueur 10 cm  
Fenêtres en chlorure de sodium (diamètre 50 mm - épaisseur 5 mm)  
Pression du cétène = 100 mm Hg  
Spectrophotomètre BECKMAN modèle I.R. 4 .
- \*\* DRAYTON et THOMPSON = référence 37 .

Intensité des bandes d'absorption:

t.i. = très intense

i. = intense

m. = moyenne

f. = faible

t.f. = très faible

Annexe no 2Dosage spectrophotométrique du formaldéhyde (41)

En milieu acide concentré, une solution d'acide chromotrope donne avec le formaldéhyde un complexe de coloration pourpre, dont l'absorbance est maximum à 570 m $\mu$ .

Méthode expérimentale: nous préparons une solution d'acide chromotrope (BRITISH DRUG HOUSE, "spot reagent"), en dissolvant 2.5 g d'acide dans 50 ml d'eau distillée, et nous la filtrons pour éliminer les produits insolubles. Nous préparons un témoin dans un tube à essais en ajoutant 1 ml d'eau distillée, 1 ml de solution d'acide chromotrope et 5 ml d'acide sulfurique concentré. Dans un second tube à essais, nous ajoutons 1 ml de la solution de formaldéhyde à analyser, 1 ml de solution chromotrope et 5 ml d'acide sulfurique concentré. Les tubes à essais sont agités pour que les solutions soient bien homogènes et portés pendant trente minutes dans un bain à 100°C, pour que la coloration se développe complètement. Après cette période, les solutions sont refroidies à température ambiante, et diluées à 100 ml dans une fiole jaugée. Nous lisons l'absorbance de la solution colorée par rapport à la solution témoin.

Nous avons établi une courbe d'étalonnage avec des solutions de concentration connue de formaldéhyde: celle-ci est linéaire jusqu'à une absorbance de 0.850, et à partir de cette valeur, elle dévie légèrement par rapport à la loi de BEER. Nous avons choisi les dilutions pour travailler avec la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

Remarque: La solution d'acide chromotrope brunit en vieillissant; cependant, la courbe d'étalonnage reste valable si nous prenons la précaution de prendre les absorbances par rapport à une solution témoin. Pour plus de sécurité, nous avons établi une courbe d'étalonnage avec une solution fraîche d'acide chromotrope lors de chaque analyse de formaldéhyde.

Annexe no 3Dosage iodométrique des peroxydes (42)

Les solutions contenant les peroxydes sont soigneusement dégazées, l'oxygène étant chassé par barbottage d'un courant d'azote. Nous ajoutons à la solution acide de peroxydes à analyser 2 ml d'une solution à 50% d'iodure de potassium. Toutes les manipulations se font sous atmosphère d'azote, l'iode libéré étant titré par le thiosulfate de sodium N/500.

- 1) Peracides: ceux-ci libèrent immédiatement l'iode à 0°C.
- 2) Peroxyde d'hydrogène: à 0°C, le peroxyde d'hydrogène réagit lentement. A 5°C, en présence de 2 gouttes d'une solution concentrée de molybdate d'ammonium, ajouté comme catalyseur, le peroxyde d'hydrogène réagit quantitativement en 3 à 5 minutes.
- 3) Hydroperoxydes: ceux-ci ne réagissent pas dans les conditions précédentes. Nous portons la solution à une température de 35 - 40°C pour que les hydroperoxydes réagissent avec KI : la libération d'iode est complète en trente minutes.

Annexe no 4

Traitement mathématique des réactions en chaînes ramifiées dans le cas de la ramification dégénérée simple. Equation mathématique exprimant l'avancement de la réaction au cours du temps (45)

SEMENOV a remarqué que les variations de pression en fonction du temps, dans le cas de la ramification dégénérée simple, peuvent être traitées comme celles de processus autocatalytiques et propose l'équation:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\phi}{(P_{\infty} - P_0)} \cdot x \cdot (P_{\infty} - P_0 - x)$$

x étant l'augmentation de pression au temps t, soit  $x = P - P_0$ .

$P_0$  étant la pression initiale, et  $P_{\infty}$  la valeur maximum de l'augmentation de pression. Si nous désignons par  $t_{\max}$ , le moment où la vitesse de la réaction passe par un maximum, soit pour  $x = \frac{1}{2} (P_{\infty} - P_0)$ , l'intégration de l'équation donne:

$$\frac{\phi}{P_{\infty} - P_0} (t - t_{\max}) = \frac{1}{P_{\infty} - P_0} \text{Ln} \frac{x}{P_{\infty} - P_0 - x}$$

soit  $\text{Ln} \frac{P - P_0}{P_{\infty} - P} = \phi (t - t_{\max})$

Annexe no 5

Traitement mathématique des réactions en chaînes ramifiées dans le cas de la ramification dégénérée simple (52):

Croissance exponentielle du produit intermédiaire en début de réaction

Si nous admettons que la probabilité de rupture d'une chaîne sur la paroi est égale à  $\pi^2 \frac{\bar{D}}{d^2}$ , l'équation différentielle qui donne la concentration des centres actifs à une distance  $x$  de la paroi est:

$$\frac{dn_x}{dt} = n_0 + \left( f - g - \frac{\pi^2 \bar{D}}{d^2} \right) \cdot n_x$$

$n_x$  = concentration des centres actifs à une distance  $x$  de la paroi

$n_0$  = taux d'initiation des chaînes

$f$  = coefficient de ramification linéaire

$g$  = coefficient de terminaison linéaire homogène

$\bar{D}$  = coefficient de diffusion moyen des centres

$d$  = diamètre du réacteur

En général, nous définissons un facteur net de ramification

$$\phi = f - \left( g + \frac{\pi^2 \bar{D}}{d^2} \right)$$

et si nous remplaçons  $n_x$  par la concentration moyenne des centres  $\bar{n}$ , nous obtenons

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = n_0 + \phi \bar{n}$$

Si  $\phi$  est positif, c'est-à-dire si la vitesse de ramification est supérieure à la vitesse de terminaison, l'intégration donne

$$\bar{n} = \frac{n_0}{\phi} (e^{\phi t} - 1)$$

Le produit intermédiaire Pr est formé dans la réaction  $X \cdot + R \rightarrow Y \cdot + Pr$  ( $k_1$ ),  
et le taux de réaction est:

$$\frac{d[Pr]}{dt} = \frac{\bar{n}}{\bar{\tau}} = \frac{n_0}{\phi \bar{\tau}} (e^{\phi t} - 1)$$

où  $\bar{\tau} = (k_1[R])^{-1}$

est égal à 1.443 que multiplie le temps de demi-vie d'un centre actif, dans le cas où le réactif R participe à la propagation avec une constante de vitesse  $k_1$ . Quand  $e^{\phi t}$  devient très supérieur à 1,

$$\frac{d[Pr]}{dt} = \frac{n_0}{\phi \bar{\tau}} e^{\phi t} \quad \text{et} \quad [Pr] = \frac{n_0}{\phi^2 \bar{\tau}} e^{\phi t}$$

c'est-à-dire que la formation du produit intermédiaire Pr suit une loi exponentielle en début de réaction. Remarquons que le facteur net de ramification  $\phi$  a reçu dans notre cas la signification expérimentale de constante d'accélération.

## Annexe no 6

Tableau no 1 = chaleur de formation standard  $\Delta H_f^\circ$   
de quelques molécules (état gazeux).

Molécule	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mole)	Référence
CO	-26.4	(12) - (69)
CO <sub>2</sub>	-94	" "
H <sub>2</sub> O	-58	" "
CH <sub>2</sub> CO	-15	" "
CH <sub>2</sub> O	-28 ± 2	" "
HCOOH	-88 ± 2	" "
CH <sub>4</sub>	-18	" "
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-32.5	" "
CH <sub>3</sub> OH	-48	" "
CH <sub>3</sub> CHO	-40	" "
HCOOH	-88 ± 2	" "
CH <sub>3</sub> COOH	-104	" "
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-52	" "
CH <sub>3</sub> OOH	-31	" "

Annexe no 6Tableau no 2 = chaleur de formation standard  
de quelques radicaux.

Radicaux	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mole)	Référence
$\cdot\text{H}$	52.1	(69)
$\ddot{\text{O}}$	59.6	(69)
$\ddot{\text{C}}\text{H}$	142	(69)
$\text{:CH}_2$	$88 \pm 3$	(12)
$\text{:C}_2\text{O}$	$88 \pm 5$	(70)
$\cdot\text{OH}$	9.3	(69)
$\cdot\text{HO}_2$	5	(12)
$\cdot\text{CHO}$	7.2	(12)
$\cdot\text{CH}_3$	$34 \pm 1$	(69)
$\cdot\text{CH}_3\text{O}$	3.5	(12)
$\cdot\text{CH}_3\text{CO}$	-5.4	(12)
$\cdot\text{CH}_3\text{COO}$	-45	(12)
$\cdot\text{CH}_3\text{OO}$	7 ?	(12)
$\cdot\text{CHCO}$	$39 \pm 3$	calculée au chapitre IV
$\text{HCO}_2\cdot$	$-54 \pm 3 ?$	(12)

## Annexe no 6

Tableau no 3 = tableau des différentes réactions du chapitre IV et de leurs enthalpies standard  $\Delta H^\circ$

no de la réaction	réaction chimique	$\Delta H^\circ$ kcal/mole
1	$\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \cdot\text{CH}_2 + \text{CO}$	$77 \pm 3$
2	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{CHCO} + \cdot\text{HO}_2$	$59 \pm 3$
3	$\cdot\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \cdot\text{OH}^*$	-159
4	$\cdot\text{CHCO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + \cdot\text{OH}$	$-82 \pm 3$
6	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-107
7	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \cdot\text{OH} + \cdot\text{CHO}$	$4 \pm 2$
8	$\cdot\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \cdot\text{HO}_2$	$-27 \pm 4$
9	$\text{CH}_2\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{CHO}$	$-16 \pm 2$
10	$\text{CH}_2\text{CO} + \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \cdot\text{OH}$	$-35 \pm 2$
11	$\text{CH}_2\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CHCO}$	$-13 \pm 3$
12	$\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	$-33 \pm 2$
13	$\text{CH}_2\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{CO}_2$	$-56 \pm 1$
14	$2 \text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{CO}$	$-78 \pm 8$
15	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$-95 \pm 6$

## Annexe no 6

Tableau no 3 (suite)

no de la réaction	réaction chimique	$\Delta H^\circ$ kcal/mole
16	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$-56 \pm 2$
18	$\text{H}\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$	$-42 \pm 1$
19	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} + \text{M} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CO} + \text{M}$	$12 \pm 2$
20	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO} + \text{M}$	$18 \pm 1$
21	$\text{CH}_2\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \cdot\text{H}$	$3 \pm 2$
22	$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \cdot\text{CHCO}$	$2 \pm 4$
23	$\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{M}$	$-27 \pm 1$
24	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH} + \text{M}$	$-25$
25	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \cdot\text{CHCO}$	$7 \pm 3$
26	$\text{H}\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CHCO}$	$2 \pm 3$
27	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2$	$-81 \pm 1$
28	$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{CHCO}$	$\pm 3$
29	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$-31$
30	$\text{HO}_2\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \cdot\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$17 \pm 3$
31	$\text{HO}_2\cdot + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$-4 \pm 2$
35	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO}\cdot + \text{HO}_2\cdot$	$32$
36	$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \cdot\text{OH}$	$40 \pm 1$
44	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \ddot{\text{O}}$	$-1 \pm 8$
45	$\text{CH}_2\text{O} + \ddot{\text{O}} \rightarrow \cdot\text{CHO} + \cdot\text{OH}$	$-15 \pm 2$
46	$\text{CH}_2\text{CO} + \ddot{\text{O}} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$-99 \pm 2$

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Wedekind, Liebigs Ann. Chem., 323, 246 (1902).
2. H. Staudinger, Chem. Ber., 38, 1735 (1905).
3. H. Staudinger, Chem. Ber., 39, 968 (1906).
4. H. Staudinger, Chem. Ber., 39, 3062 (1906).
5. H. Staudinger, Chem. Ber., 40, 1145 (1907).
6. H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem., 356, 51 (1907).
7. H. Staudinger et T.W. Klever, Chem. Ber., 41, 594 (1908).
8. N.T.M. Wilsmore, Nature, 75, 510 (1907).
9. N.T.M. Wilsmore, J. Chem. Soc., 91, 1938 (1907).
10. E.G. Scheibel, Ind. Eng. Chem., 46, 1569 (1954).
11. H.R. Johnson et M.W.P. Strandberg, J. Chem. Phys., 20, 687 (1952).
12. S.W. Benson, Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters. John Wiley and Sons (1968).
13. K.A. Kobe et R.E. Pennington, Petroleum Refiner, 29, 135 (1950).
14. G. Quadbeck, Angew. Chem., 68, 361 (1956).
15. R.N. Lacey, Advan. Org. Chem., 2, 213 (1960).
16. H.B. Kagan, Ann. Chim. Paris, 10, 203 (1965).
17. J.A. Muller et E. Peytral, C. R. Acad. Sci. Paris, 196, 279 (1933).
18. A.T. Williamson, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2216 (1934).
19. E.I. Akeroyd, Ph. D. Thesis, Cambridge (1936).
20. W.B. Gunther et W.D. Walters, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1310 (1959).
21. R.J. Young, J. Chem. Soc., 3, 2909 (1958).
22. H.M. Frey et G. Porter, The Reactions of Methylene and some Simple Carbenes: Progress in Reaction Kinetics (Vol. 2), Ed. Pergamon Press New York (N.J.) p. 131 (1964).

23. J.A. Bell, S.G. Cohen, A. Streitwieser et R.W. Taft, The Properties and Reactivity of methylenes: Progress in Physical Organical Chemistry (Vol. 2), Ed. Interscience Publishers New York (N.J.) p. 1 (1964).
24. W.B. de More, S.W. Benson, W.A. Noyes, G.S. Hammond et J.N. Pitts, Preparation, Properties and Reactivity of Methylenes: Advances in Photochemistry (Vol. 2), Ed. Interscience Publishers New York (N.J.) p. 219 (1964).
25. A. Ledwith, The Chemistry of Carbenes, The Royal Institute of Chemistry: Lecture series no. 5 (1964).
26. K.C. Salooja, Combust. Flame, 10, 17 (1965).
27. J.A. Barnard et T.W. Honeyman, Proc. Roy. Soc., A279, 236 (1964).
28. M.T.H. Liu et K.J. Laidler, Proc. Roy. Soc., A297, 365 (1967).
29. M. Niclause et Coll., Rev. Inst. Fr. Pétrole Ann. Combust. Liquides, 11, 1365 (1968).
30. K.J.Hole et M.F.R. Mulcahy, J. Phys. Chem., 73, 177 (1969).
31. A.N. Strachan et W.A. Noyes Jr., J. Amer. Chem. Soc., 76, 3258 (1954).
32. R.A. Holroyd et W.A. Noyes Jr., J. Amer. Chem. Soc., 78, 4831 (1956).
33. G.B. Porter, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1878 (1957).
34. J.A. Barnard et E. Kirschner, Combust. Flamme, 11, 496 (1967).
35. K.H. Becker, D. Kley et R.J. Norstrom, 12th Symposium on Combustion: The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 405 (1969).
36. G. Fisher, A.F. MacLean et A.W. Schnizer, J. Org. Chem., 18, 1055 (1953).
37. L.G. Drayton et A.W. Thompson, J. Chem. Soc., 2, 1416 (1948).
38. D.H. Whiffen et H.W. Thompson, J. Chem. Soc., 2, 1005 (1946).
39. H.M. Frey, Trans. Faraday Soc., 56, 1201 (1960).
40. Compilation of Gas Chromatographic Data published by the American Society for Testing and Materials. A.S.T.M. special technical publication no. 343 (1963).

41. C.E. Bricker et H.R. Johnson, *Anal. Chem.*, 17, 400 (1945).
42. C.F. Cullis et E.J. Newitt, *Proc. Roy. Soc.*, A237, 531 (1956).
43. L. Ouellet, E. Léger et C. Ouellet, *J. Chem. Phys.*, 18, 383 (1950).
44. F.E. Malherbe et A.D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 824 (1950).
45. N.M. Semenov, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Clarendon Press Oxford (1935).
46. A.V. Zagulin, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 4, 92 (1933).
47. M. Péchard. *Mémoire sur l'énergie d'activation des hydrocarbures et l'indice d'octane*. Publication scientifique et technique du ministère de l'air. Paris (1938).
48. A.S. Sokolik, *Self-ignition, Flame and Detonation in Gases*, published for the U.S. National Aeronautics and Space Administration and the National Science Foundation, (1963).
49. C.F.H. Tipper, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 11, 313 (1957).
50. M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 55, 827 (1958).
51. W. Vanpee, *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 62, 285 (1953).
52. F.S. Dainton, *Chain Reactions: an introduction*, London Methuen and Co. Ltd., Second Edition (1966).
53. J.A. Bernard et T.W. Honeyman, *Proc. Roy. Soc.*, A279, 249 (1964).
54. K.C. Salooja, *Combust. Flame*, 11, 247 (1967).
55. A. Lemay et C. Ouellet, *Can. J. Chem.*, 35, 124 (1957).
56. F.J. Stubbs et C.N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, A200, 458 (1950).
57. P. Michaud, J. Lebel et C. Ouellet, *Combust. Flame*, 12, 395 (1968).
58. M. Niclaude et Coll., *Rev. Inst. Fr. Pétrole Ann. Combust. Liquides*, 12, 627 (1957).
59. M. Lucquin, *Rev. Inst. Fr. Pétrole Ann. Combust. Liquides*, 10, 1079 (1957).

60. W.J. Levedahl et H.P. Broida, *Anal. Chem.*, 24, 1776 (1952).
61. A. Fish, *Ang. Chem.*, 1, 45 (1968).
62. M. Cherneskey et J. Bardwell, *Can. J. Chem.*, 38, 482 (1960).
63. D.E. Hoare, Ting-Man Li et A.D. Walsh, 11th Symposium on Combustion, Pittsburgh, p. 879 (1965).
64. S. Antonik et M. Lucquin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, 4043 (1968).
65. C.H. Yang et B.F. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1614 (1969).
66. M. Vanpee, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 243, 804 (1956).
67. M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 55, 827 (1958).
68. T.L. Cottrel, Butterworths Scientific Publications London (1954).
69. S.W. Benson, *J. Chem. Ed.*, 42, 502 (1965).
70. K.H. Becker et K.D. Bayes, *J. Chem. Phys.*, 48, 653 (1968).
71. R.L. Russel et F.S. Rowland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1671 (1968).
72. G.B. Kistiakowski et T.A. Walter, *J. Phys. Chem.*, 72, 3952 (1968).
73. R.A. Cox et K.F. Preston, *Can. J. Chem.*, 47, 3345 (1969).
74. A.J. Harding et R.G.W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A212, 291 (1952).
75. A.D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 205 (1947).
76. J.A. Kerr, *Chem. Rev.*, 66, 465 (1965).
77. J.H. Burgoyne et H. Hirsch, *Proc. Roy. Soc.*, A227, 73 (1954).
78. J.F. Griffiths et G. Skirrow, *Oxidation and Combustion Reviews* 3, 47 (1968).
79. H.E. Avery et R.J. Cvetanovic, *J. Chem. Phys.*, 48, 380 (1968).
80. J.A. Barnard et A. Cohen, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 396 (1968).
81. S.W. Benson, *Foundations of Chemical Kinetics*, MacGraw Hill New York (1960).
82. J. d'Ans et W. Frey, *Chem. Ber.*, 45, 1845 (1912).
83. M. Akbar et J.A. Barnard, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 3035 (1968).

84. N.S. Enilkolopyan, 7th Symposium on Combustion, London, Butterworth p. 157 (1959).
85. A.C. Egerton, E.J. Harris et G.H.S. Young, Trans. Faraday Soc., 44, 745 (1948).
86. G.H.N. Chamberlain, D.E. Hoare et A.D. Walsh, Disc. Faraday Soc., 14, 89 (1953).
87. D.R. Warren, Trans. Faraday Soc., 53, 199 (1957).
88. D.E. Hoare et A.D. Walsh, Proc. Roy. Soc., A215, 454 (1952).
89. B. Lewis et G. von Elbe, Combustion, Flames and Explosion of Gases, Cambridge University Press (1938).
90. R.G.W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A221, 151 (1954).
91. N.M. Semenov, Some Problems in Chemical Kinetics, Vol. 2, Princeton University Press (1959).
92. D.E. Hoare, J.B. Protheroe et A.D. Walsh, Trans. Faraday Soc., 55, 548 (1959).
93. MacDowell et J.B. Farmer, 5th Symposium on Combustion, Rheinhold Publishing Corporation, New York, p. 453 (1955).
94. R.G.W. Norrish, Disc. Faraday Soc., 10, 269 (1951).
95. A.D. Kirk et J.H. Knox, Trans. Faraday Soc., 56, 1296 (1956).
96. I.P. Fisher et C.F.H. Tipper, Trans. Faraday Soc., 59, 1174 (1963).
97. M.H. Back et K.J. Laidler, Can. J. Chem., 44, 215 (1966).