HAL
open science

Réactions du 1,4-dioxanne gazeux en présence d'oxygène ou de chlore

Frédérique Battin-Leclerc

To cite this version:

Frédérique Battin-Leclerc. Réactions du 1,4-dioxanne gazeux en présence d'oxygène ou de chlore. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL004N . tel-01776202

HAL Id: tel-01776202

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776202v1

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

1960005555

91 INPL 004 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

E.N.S.I.C. - NANCY

[M] 1991 BATTIN-LECLERC, F

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR de l'I.N.P.L.

par

Frédérique BATTIN-LECLERC
Ingénieur E.N.S.I.C.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

Sujet :

REACTIONS DU 1,4-DIOXANNE GAZEUX EN PRESENCE D'OXYGENE OU DE CHLORE

Soutenue publiquement le 15 JANVIER 1991 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM.	R. LESCLAUX	Président
	J. OLBREGTS	
	C. SELVE	Rapporteurs
	J.L. GUSTIN	
	G.M. COME	
	F. BARONNET	
	P.M. MARQUAIRE	Examinateurs

Avant-Propos

Ce travail a été financé partiellement par Rhône-Poulenc Industrialisation dans le cadre d'un programme de recherche sur la sécurité des procédés. Il a été réalisé sous la responsabilité de Messieurs F. Baronnet Directeur de Recherche au CNRS, et G.M. Côme, Professeur à l'Université de Nancy I, au Département de Chimie Physique des Réactions (URA n° 328 CNRS).

J'exprime à Messieurs François Baronnet et Guy-Marie Côme ma sincère et profonde gratitude pour l'intérêt qu'ils ont constamment porté à mes recherches, pour le soutien qu'ils m'ont toujours accordé et pour la formation qu'ils m'ont permis d'acquérir. Leur disponibilité et leur compétence m'ont été d'un appui inestimable et ont contribué à augmenter mon goût pour la Recherche.

Je remercie tout particulièrement Monsieur J.L. Gustin, Ingénieur de Recherche à Rhône-Poulenc Industrialisation (Centre de Décines), qui, lors de nos nombreuses discussions, a fait profiter ce travail d'avis toujours très pertinents et constructifs.

Toute ma reconnaissance s'adresse aux membres du jury qui, malgré leurs obligations, ont accepté de s'intéresser à mes travaux en tant que rapporteurs.

Que Monsieur R. Lesclaux, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire de Photochimie et Photophysique Moléculaire, Université de Bordeaux I),
Monsieur J. Olbregts, Professeur à l'Université libre de Bruxelles,
Monsieur C. Selve, Professeur à l'Université de Nancy I,

soient remerciés de m'avoir fait l'honneur d'avoir participé à ce jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur G. Scacchi, Professeur à l'INPL-ENSIC, qui m'a beaucoup aidée dans la partie théorique de ce travail. Nos discussions sur la Cinétique ont contribué à élucider de nombreux points et je lui dois d'avoir pu utiliser la Cinétique thermochimique grâce à sa compétence en la matière.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. Dzierzynski, Ingénieur de recherche au CNRS, qui a constamment suivi mon travail avec intérêt et m'a apporté une aide importante pour toute la partie analytique de cette étude.

Je remercie également Monsieur P.M. Marquaire, Chargé de Recherche au CNRS pour l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à l'ENSIC-INPL, au CNRS, à l'Association des Amis des Universités de Lorraine et à l'Université de Nancy I, qui m'ont fait bénéficier de différentes facilités.

Ces remerciements seraient incomplets si la Société Rhône-Poulenc Industrialisation n'y était pas associée, d'abord pour son aide matérielle. La collaboration suivie dans le cadre de ce travail avec le Département Sécurité Environnement du Centre d'Industrialisation de Décines a été particulièrement appréciée.

Je voudrais enfin remercier le personnel technique et administratif du laboratoire (Mesdames D. Hagnier, N. Groos et A. Wallerich pour le secrétariat, Monsieur G. Delaveau pour le soufflage de verre, Monsieur P. Pommier pour les réalisations mécaniques et Monsieur S. Joly pour les problèmes électroniques), ainsi que mes camarades de thèse; chacun, ayant su dans son domaine m'aider à résoudre mes problèmes quotidiens, et ainsi participer à l'aboutissement de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1 - ORIGINE DE LA THESE 2

2 - INTERET INDUSTRIEL DU 1,4-DIOXANNE 2

3 - MOTIVATIONS DE L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU DIOXANNE 3

4 - MOTIVATIONS DE L'ETUDE DES REACTIONS AVEC L'OXYGENE 3

5 - MOTIVATIONS DE L'ETUDE DES REACTIONS SPONTANEES ENTRE LE DIOXANNE ET LE CHLORE 4

1ère Partie : PYROLYSE DU DIOXANNE

1 - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS 8

2 - ETUDE EXPERIMENTALE 8

- 21 - Appareillage et mode opératoire 8
- 22 - Réactifs utilisés 9

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX 9

- 31 - Bilan de matière 9
- 32 - Reproductibilité 11
- 33 - Distribution des produits de réaction 12
- 34 - Evolution de la pression partielle des différents produits en fonction du temps de séjour 12
- 35 - Addition de toluène 12

4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION 13

- 41 - Réaction impliquant le radical μ2• (produit par l'isomérisation n° 2) 14
- 42 - Réactions impliquant le radical μ1• (produit par l'isomérisation n° 1) 15
- 43 - Processus d'initiation 18

5 - CONCLUSION SUR LA PYROLYSE DU 1,4-DIOXANNE 19

2ème Partie : REACTIONS EN PHASE GAZEUSE DU 1,4-DIOXANNE ET DE L'OXYGENE

1 - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS 21

2 - METHODE EXPERIMENTALE 21

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX 22

31 - Etude des phénomènes thermiques 22
311 - Généralités sur les phénomènes thermiques dans les ..... mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène 22
3111 - Les flammes froides 23
3112 - L'inflammation de 2ème stade 24
312 - Phénomènes thermiques dans les mélanges 1,4-dioxanne-oxygène 24
3121 - Description des phénomènes observés 24
a/ la réaction lente 24
b/ les flammes froides 25
c/ L'auto-inflammation de 2ème stade 25
313 - Tracé du diagramme pression-température 26
3131 - Etude analytique des produits d'oxydation du dioxanne 27
a/ Produits de la réaction lente 27
b/ Produits des flammes froides 28
c/ Produits des auto-inflammations 29

4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION 29

41 Rappels théoriques 30
411 - Théorie de l'isomérisation des radicaux alkylperoxy proposée par Fish [33] 30
412 - Théorie oléfinique de Knox [35] 31
413 - Combinaison des deux théories 32
42 - Proposition d'un mécanisme d'oxydation du dioxanne 33
421 - Formation et isomérisations du radical RO2• 33
422 - Formation des époxydes 40
423 - Formation du dioxène 40
424 - Processus de branchement et formation de CO, CO_2 et H_2CO 41

5 - CONCLUSION SUR L'OXYDATION DU DIOXANNE 44

3ème Partie : REACTIONS EN PHASE GAZEUSE DU CHLORE ET DU 1,4-DIOXANNE

1 - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS 47

2 - ETUDE EXPERIMENTALE 47

21 - Etude des phénomènes thermiques 48
211 - Méthode expérimentale 48
212 - Description des phénomènes thermiques observés 48

2121 - L'auto-inflammation 49
a/ Etude des profils de montée en pression 49
α/ Etude des pressions finales après explosion 49
β/ Etude des pressions maximales d'explosion 49
γ/ Etude des vitesses maximales de montée en pression 50
b/ Les auto-inflammations à "haute" température 51
c/ Les produits formés lors des auto-inflammations 51
2122 - La réaction lente 53
a/ Recherche d'un coefficient négatif de température 53
b Produits de la réaction lente juste avant une auto-inflammation 53
213 - Etude du diagramme pression-température 54
2131 - Influence de l'état des parois 54
2132 - Influence de la composition du mélange 55
2133 - Influence de la lumière 55
214 - Résumé et conclusion 56
22 - Etude de la réaction lente 56
221 - Méthode expérimentale 56
2211 - Le réacteur 56
2212 - Régulation et mesure de température 57
2213 -Régulation et mesure des débits gazeux 57
a/ Mise en oeuvre du dioxanne gazeux 57
b/ Régulation des débits massiques 58
c/ Régulation des pressions 59
2214 - Dispositif de prélèvement 59
222 - Analyse des produits de la réaction lente 60
2221 - Identification 60
2222 - Bilan de matière 61
2223 - Distribution des produits 62
223 - Etude de l'influence des conditions opératoires 62
2231 - Influence de la température 62
a/ De 80 à 150 °C 63
b/ De 150 à 220 °C 63
c/ Au-dessus de 220 °C 64
2232 - Influence de la teneur en chlore du mélange 64
2233 - Influence du temps de passage 65
23 - Résumé et conclusion 66

3 - DISCUSSION 66

31 - Processus homogènes de propagation 67
311 - Mécanisme de réaction lente 67
312 - Mécanisme d'auto-inflammation 68
32 - Discussion sur l'intervention d'éventuels processus hétéro-homogènes 70
321 - Analyse de la littérature 70
3211 - Les réactions des hydrocarbures 71
a/ La pyrolyse de l'éthane, du propane et de l'isobutane 71
b/ Influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane en présence de parois traitées PbO 71

c/ Réactions avec l'oxygène 71
3212 - La décomposition du 1,2-dichloroéthane 72
3213 - Les réactions avec le chlore 73
322 - Les processus hétérogènes dans les réactions chlore-dioxanne 73
3221 - Les processus d'amorcage 73
3222 - Hypothèses sur le phénomène de conditionnement du réacteur 74
4 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES 76

CONCLUSION

1 - LA PYROLYSE DU 1,4-DIOXANNE 78

2 - LES REACTIONS EN PHASE GAZEUSE ENTRE LE DIOXANNE ET L'OXYGENE 78

3 - LES REACTIONS EN PHASE GAZEUSE ENTRE LE DIOXANNE ET LE CHLORE 79

31 - Les montages expérimentaux 79
32 - Les résultats expérimentaux 80
33 - Les interprétations mécanistiques 80

Annexe I : METHODES ANALYTIQUES

1 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 83

11 - Appareillages 83
111- Analyse de CO et de O2 83
112 - Analyse de H2 83
113 - Analyse de CO2 83
114 - Analyse de CH4, C2H2, C2H4, C2H6 84
115 - Analyse des hydrocarbures et des composés oxygénés de C1 à C4 (pyrolyse) 84
116 - Analyse du cyclohexane, dioxanne, dioxène, chloroacétone en ..... solution dans l'acétone (réactions avec le chlore) 84
117 - Analyse du dioxanne et de ses dérivés chlorés en solution dans l'acétone (chloration) 85
12 - Etalonnage 85
121 - Intégration des pics chromatographiques 85
122 - Etalonnage des produits gazeux 85
123 - Etalonnage des produits liquides en solution dans l'acétone 86

2 - COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE - SPECTROMETRIE DE MASSE 86

3 - POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE 88

4 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DU CHLORE 88

41 - Méthode de dosage 89

42 - Etalonnage 89

Annexe II : CALCULS DE CINETIQUE THERMOCHIMIQUE

1 - CALCULS CONCERNANT LA PYROLYSE DU DIOXANNE 91

11 - Calculs des constantes thermochimiques 91
111 - Cas du radical $m_1\cdot$ dans l'isomérisation 1 92
12 - Estimations des constantes cinétiques 93
121 - Isomérisation 1 93
122 - Isomérisation 2 94
123 - Isomérisation n° 3 95
124 - Isomérisation 4 96

2 - CALCULS CONCERNANT L'OXYDATION DU DIOXANNE 98

21 - Calculs des constantes thermochimiques (tableau n° 7) 98
211 - Estimation de l'enthalpie de formation de la dioxanone par la méthode de Joback [63] 98
212 - Cas des composés polycycliques 99
22 - Estimation des constantes de vitesses à 500 K (tableau n° 8) 101
221 - Processus 1-1, 3-1, 4-1 et 5-1 (addition d'oxygène) 101
222 - Processus 1-2 101
223 - Processus 2-1 101
224 - Processus 2-2 102
225 - Processus 2-3 103
226 - Processus 2-4 104
227 - Processus 2-5 104
228 - Processus 3-2 105
229 - Processus 3-3 109
2210- Processus 4-2 110
2211- Processus 5-2 111
2212- Processus 6-1 111
23 - Calculs des concentrations radicalaires à l'état quasi-stationnaire servant au calcul des rapports de vitesse de formation 114

3 - CALCULS CONCERNANT LES REACTIONS CHLORE-DIOXANNE 115

31 - Calculs des enthalpies de réaction 115

BIBLIOGRAPHIE

FIGURES

INTRODUCTION

1 ORIGINE DE LA THESE

Le présent travail a été proposé et financé, sous forme d'un contrat de thèse, par la Société Rhône-Poulenc Industrialisation; il a été conduit en collaboration avec le Département Sécurité-Environnement du centre d'Industrialisation de Décines. Ces recherches ont été effectuées sous la direction de Messieurs François Baronnet et Guy-Marie Côme, au sein du Département de Chimie Physique des Réactions de l'INPL-ENSIC, Unité de Recherche Associée au CNRS n°328.

Le principal but de ce travail était l'étude des réactions spontanées, particulièrement des auto-inflammations en phase gazeuse entre le 1,4-dioxanne et le chlore dans le cadre d'une étude de sécurité sur un procédé industriel.

Néanmoins, comme il était difficile de savoir, a priori, si les réactions du dioxanne avec le chlore étaient complètement découplées des réactions thermiques ou si elles avaient des analogies ou des mécanismes réactionnels communs avec les réactions avec l'oxygène, ce travail comprend trois parties consacrées respectivement aux études de la décomposition thermique, des réactions avec l'oxygène et des réactions avec le chlore du 1,4-dioxanne.

2 INTERET INDUSTRIEL DU 1,4-DIOXANNE

La capacité mondiale de production de 1,4-dioxanne est estimée actuellement entre 11000t/an et 14000t/an. Le 1,4-dioxanne est produit industriellement par déshydratation et cyclisation à partir du diéthylène glycol en présence d'acide sulfurique concentré [1].

A cause de problèmes de toxicité, l'utilisation du 1,4-dioxanne reste limitée à certaines applications particulières pour lesquelles il se révèle indispensable par ses propriétés chimiques. La plus importante utilisation du 1,4-dioxanne concerne la stabilisation du 1,1,1-trichloroéthane contre les attaques chimiques provoquées par l'aluminium. Le 1,4-dioxanne est aussi utilisé comme solvant dans la formulation des encres et des peintures et pour l'extraction des huiles végétales et animales. De plus, des produits issus du 1,4-dioxanne sont utiles comme insecticides, herbicides et monomères [1].

Le dioxanne est utilisé comme solvant lors d'un procédé de chloration mis en oeuvre lors de la production d'un insecticide.

3 MOTIVATIONS DE L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU DIOXANNE

Les réactions d'oxydation des produits organiques comportant fréquemment des processus élémentaires communs avec les réactions de pyrolyse, il nous a semblé nécessaire, avant de débuter toute étude des réactions du dioxanne avec l'oxygène ou le chlore, d'étudier préalablement les principales caractéristiques de la décomposition thermique de ce diéther; ceci d'autant plus, qu'à notre connaissance, les seuls travaux concernant cette décomposition ont été effectués en 1937 [2].

4 MOTIVATIONS DE L'ETUDE DES REACTIONS AVEC L'OXYGENE

Pour pouvoir déterminer s'il existe des analogies entre les réactions avec l'oxygène et celles avec le chlore, il est nécesaire d'effectuer une étude des réactions dans les mélanges oxygène-dioxanne puisqu'il n'existe aucune étude de ce type dans la littérature.

Cette étude, qui permettra de classer la réactivité avec l'oxygène du dioxanne par rapport à celle des autres composés organiques, est d'autant plus intéressante que cette réactivité semble, a priori, être importante; en effet, le 1,4-dioxanne présente des auto-inflammations dans l'air dès 180°C.

De plus, un des axes de recherche importants dans notre laboratoire concerne l'étude des réactions entre l'oxygène et divers composés organiques: les alcanes (propane [3], isobutane [3], cyclohexane [4]...), les cétones (méthyl éthyl cétone [5]) et les composants de carburants à indice d'octane élevé (méthyl tert butyl éther [6], tert amyl méthyl éther [7] et éthyl tert butyl éther [7]).

En effet, l'intérêt pour ce type de réactions complexes est sans cesse relancé par une demande soutenue émanant de l'industrie et du secteur socio-économique, tant en France qu'à l'étranger, qui résulte de plusieurs causes convergentes, en particulier de la nécessité d'améliorer les carburants et un souci d'améliorer la sécurité des procédés d'oxydation.

L'objectif commun de ces études, ainsi que d'autres à travers le monde, est une meilleure compréhension des mécanismes qui gouvernent les réactions en phase gazeuse des composés organiques avec l'oxygène dans le but de pouvoir modéliser ces réactions complexes.

Or, l'étude de l'oxydation du 1,4-dioxanne, un diéther qui semble présenter une réactivité particulière avec l'oxygène, peut permettre de corroborer ou non certaines règles mécanistiques relatives à l'oxydation précédemment établies et, éventuellement de proposer des processus nouveaux.

5 MOTIVATIONS DE L'ETUDE DES REACTIONS ENTRE LE DIOXANNE ET LE CHLORE

Le chlore gazeux est mis en oeuvre en chimie organique pour la synthèse de dérivés chlorés par chloration directe. Il existe ainsi une grande variété de procédés dans lesquels le chlore est injecté à l'état gazeux dans un mélange réactionnel liquide contenant des solvants organiques.

Comme la plupart des vapeurs organiques brûlent avec le chlore ou sont suceptibles de former avec ce gaz des mélanges explosifs, on rencontre un problème de sécurité particulier lié au passage intentionnel ou accidentel du chlore dans la phase gazeuse des réacteurs. Cette phase gazeuse contient en effet, le plus souvent, des vapeurs organiques en raison de la tension de vapeur des solvants employés ou de la tension de vapeur d'un réactif ou d'un produit volatil se trouvant dans le mélange réactionnel [8].

Le mélange de cette vapeur organique avec le chlore constitue un risque important pour la sécurité du procédé; en effet si l'inflammation d'un tel mélange se produit dans le ciel d'un réacteur, dans un condenseur ou dans toute enceinte constituant un espace confiné, elle conduira à une explosion s'accompagnant d'un effet de pression important.

Le risque lié aux effets mécaniques de l'explosion se trouve augmenté par la présence d'un gaz toxique qui peut se trouver répandu à l'extérieur en cas de rupture du confinement.

Des méthodes ont été mises au point pour étudier ce risque et éviter les situations dangereuses dans les procédés. Ces méthodes conduisent à la détermination expérimentale des compositions inflammables dans des mélanges de vapeurs organiques, de chlore et d'un gaz inerte [8].

Ces études des limites d'inflammabilité des mélanges gazeux de chlore et d'une vapeur organique sont compliquées par l'apparition de phénomènes d'auto-inflammation à des températures qui peuvent être voisines de l'ambiante et de l'ordre de grandeur des températures rencontrées dans les procédés.

Cette possibilité d'inflammation spontanée de ces mélanges gazeux est un élément de risque supplémentaire. En effet, une explosion peut se produire dès que le mélange présente une composition inflammable et des auto-inflammations ont été observées pour des compositions qui ne sont pas inflammables par une étincelle ou un filament chauffé au rouge.

De plus, les réactions de combution dans le chlore présentent de nombreuses caractéristiques inhabituelles:

- La combution produit une quantité très importante de suies

-Les apparitions d'auto-inflammations sembleraient être influencées par la lumière, l'état et la nature des parois, la suie formée lors des manipulations précédentes et par la qualité du chlore employé [8].

En outre d'un point de vue plus fondamental, il est intéressant de comparer les réactions des composés organiques avec le chlore et avec l'oxygène.

En effet, la nature des phénomènes thermiques observés lors des combustions dans le chlore est encore mal définie; on ignore, par exemple, si des phénomènes de flammes froides peuvent être observés.

De plus, comme le montre le tableau 1, les températures d'auto-inflammation dans le chlore d'un certain nombre de produits organiques sont sensiblement plus basses que les valeurs correspondantes dans l'air.

Composé	Température d'auto-inflammation dans l'air (°C)	Température d'auto-inflammation dans le chlore (°C)
H_2	400	207
CH_4	537	318
CH_3Cl	618	215
CH_2Cl_2	556	262
C_2H_6	472	205
C_3H_6	455	150
1,2-$C_3H_6Cl_2$	555	180

Tableau n° 1

Comparaison entre les températures d'auto-inflammation dans le chlore et dans l'air pour divers composés organiques [9].

Il serait donc intéressant de connaître les processus chimiques qui gouvernent les réactions des produits organiques avec le chlore et permettent l'apparition d'auto-inflammations à des températures relativement basses.

Des travaux antérieurs ayant révélé une grande réactivité du dioxanne avec le chlore et la symétrie de la molécule laissant espérer une interprétation théorique plus aisée, ce solvant, utilisé dans l'industrie, semblait tout à fait approprié pour une étude exploratoire des réactions

d'auto-inflammations du chlore gazeux avec les vapeurs organiques.

Nous avons voulu que cette étude soit essentiellement expérimentale car les phénomènes en cause sont peu connus, et la littérature dans ce domaine peu abondante. Il convient donc d'observer d'abord ces phénomènes inhabituels avec des techniques de laboratoires éprouvées.

1ère Partie

PYROLYSE DU DIOXANNE

Les réactions des corps organiques avec l'oxygène ou le chlore comportent fréquemment des processus mécanistiques communs avec les réactions thermiques en l'absence d'oxygène ou de chlore. Nous avons donc commencé par étudier expérimentalement la décomposition du dioxanne en l'absence de toute trace de chlore ou d'oxygène, dans le but de comprendre par la suite plus aisément ces réactions plus complexes.

1 - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

A notre connaissance, les seuls travaux entrepris jusqu'à maintenant sur la pyrolyse du dioxanne sont ceux de Kuchler et Lambert [2] en 1937. Ils ont travaillé à des températures de 450, 504 et 535 °C pour des pressions variant entre 30 et 800 Torr. Ils ont représenté la réaction par l'équation :

$$C_4H_8O_2 \longrightarrow 2CO + H_2 + C_2H_6$$

et ont montré le rôle prépondérant d'un mécanisme radicalaire en chaînes dans ce processus de décomposition. En outre, la décomposition d'un autre di-éther cyclique, le 1-3 dioxolane, a été étudiée en 1950 par Guenther et Walters [10] et en 1987 par Cutler et al.[11]. Ces derniers ont proposé un mécanisme radicalaire en chaînes détaillé pour rendre compte de leurs résultats expérimentaux.

2 - ETUDE EXPERIMENTALE

21 - Appareillage et mode opératoire

Cette étude a été réalisée dans un réacteur fermé sphérique en quartz de volume égal à 250 ml.

Le chauffage du réacteur est assuré par des résistances "Thermocoax" comportant des gaines en Inconel qui sont enroulées sous forme de coquilles sur la paroi même du réacteur. L'utilisation de ce type de résistance permet de dissiper sur les parois du réacteur plusieurs centaines de Watt et assure, ainsi, le chauffage du réacteur avec la plus faible inertie possible. L'ensemble est calorifugé avec de la laine de quartz. La régulation de température est assurée par un régulateur électronique à thyristors de très faible temps de réponse. Un thermocouple de régulation et de mesure, chromel-alumel, est positionné entre la paroi du réacteur et les coquilles de résistances [12].

Le dioxanne est introduit dans le réacteur en phase gazeuse de sorte que sa faible tension de vapeur ne permet pas d'atteindre des pressions initiales (P_i) supérieures à 20 Torr à la température ambiante. Après réaction, le mélange obtenu est détendu dans une colonne de compression d'environ 500 cm^3 à niveau de mercure variable (fig. 1) et dans une ampoule de chromatographie. Ce dispositif permet d'obtenir des échantillons avec une pression suffisamment importante pour l'analyse chromatographique.

La pression initiale dans le réacteur et la pression des gaz introduits dans l'ampoule chromatographique sont mesurées à l'aide d'un capteur de pression SEDEME PR (0-50 Torr). La station de vide, pompes à palettes et à diffusion, permet d'atteindre un vide de 10^{-4} Torr.

22 - Réactifs utilisés

Le 1,4-dioxanne a été fourni par la Société Fluka (qualité puriss., pureté > 99,5 %, Teneur en eau < 0,5%, Teneur en acides < 0,001%, Teneur en peroxydes < 0,005%, Teneur en formaldéhyde < 0,01%, Teneur en acétaldéhyde < 0,01%). Il ne contient pas d'impuretés organiques détectables par chromatographie avec détection par ionisation de flamme. La figure 2 présente un chromatogramme du dioxanne utilisé et obtenu par GC-MS montrant la présence de traces de dioxène et d'hydroperoxyde.

Le toluène est fourni par la Société Aldrich (pureté > 99 %).

Les dosages chromatographiques ou polarographiques (pour le formol) des produits de la réaction sont présentés en Annexe I.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cette étude a été commencée à haute température (552 °C) de manière à pouvoir effectuer un bilan de matière avec une conversion suffisamment importante, puis a été poursuivie à température plus faible (510 °C) avec un avancement plus petit pour suivre la formation des différents produits en fonction du temps de séjour (t_S) et ainsi obtenir des informations sur le schéma cinétique de la réaction à l'instant initial.

31 - Bilan de matière

Dans le but de vérifier que tous les produits importants de la pyrolyse du dioxanne sont bien identifiés, nous avons réalisé une étude du bilan de matière à fort avancement . Les résultats des analyses correspondantes sont présentés dans le tableau n° 1.

Cette étude a été effectuée avec les conditions initiales suivantes:

-Température (T) : 552°C

-Pression de dioxanne pur (P_i): 19,5 Torr

-Temps de séjour : 4 min

La pression finale dans le réacteur étant de 33Torr, on en déduit que la conversion est égale à 24 %. (Cette conversion est estimée en considérant que tous les produits gazeux issus du réacteur, à l'exception du dioxanne, ont été analysés). On constate que les rapports entre les quantités totales de carbone, d'oxygène et d'hydrogène présentes dans ces produits concordent à moins de 1 % près avec les rapports déduits de la formule brute du dioxanne $C_4H_8O_2$.

On peut donc ainsi considérer que tous les produits importants formés lors de la pyrolyse du dioxanne ont été détectés et identifiés correctement.

Produit	Pression partielle finale dans le réacteur (Torr)	Quantité de carbone	Quantité d'oxy-gène atomique	Quantité d'hydro-gène atomique
C_2H_4	3,43	6,86	0	13,72
CO	5,70	5,70	5,70	0
CH_2O	2,30	2,30	2,30	4,60
H_2	5,39	0	0	10,78
C_2H_6	0,44	0,88	0	2,64
CH_4	0,07	0,07	0	0,29
C_3H_6 (propène)	0,01	0,03	0	0,08
C_4H_8 (butène-1)	0,01	0,04	0	0,08
C_2H_4O (acétaldéhyde)	0,1	0,34	0,17	0,68
C_3H_4O (acroléïne)	0,57	1,41	0,57	2,28
Total	18,09	17,63	8,74	35,15

Tableau n° 1

Etude du bilan de matière lors de la pyrolyse du dioxanne

(T = 552 °C ; P_i = 19,5 Torr ; t_s = 4 min).

32 - Reproductibilité

Cette étude a débuté dans un réacteur en quartz préalablement lavé à l'acide nitrique, rincé à l'eau et à l'alcool, séché puis conditionné par plusieurs essais préliminaires. Afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats, nous avons répété plusieurs fois durant 10 jours la même réaction, dans les mêmes conditions. Nous avons mesuré 2 paramètres représentatifs de la réaction : la pression finale totale dans le réacteur et la pression partielle de monoxyde de carbone. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau n° 2.

On constate que l'écart maximum sur les deux paramètres mesurés par rapport à leurs valeurs moyennes respectives est de 4,5 %, ce qui est de l'ordre de grandeur de la précision de la mesure de pression avec le capteur utilisé. Ainsi, à 552 °C, la reproductibilité des mesures semblait satisfaisante.

Par contre à 510 °C, vraisemblablement à cause d'effets de parois dont l'influence est d'autant plus sensible que la température diminue, il fut difficile d'obtenir une reproductibilité à moins de 10 %.

De plus, il semblerait que le moindre changement dans les teneurs en impuretés du dioxanne employé puisse entraîner d'importantes modifications du taux de conversion.

Date de la mesure	Pression finale dans le réacteur	P_{CO} dans le réacteur	Ecart (%) par rapport à la valeur moyenne de P_{CO}
15-2	28,4	4,02	+0,7
15-2	27,9	3,97	-0,5
15-2	—	3,82	-4,2
16-2	27,4	3,91	-2,0
17-2	28,4	4,17	+4,5
18-2	28,9	4,19	+3,9
22-2	29,4	3,82	-4,2
22-2	28,4	4,03	+1,0
24-2	27,4	3,86	-3,2
24-2	28,4	4,07	+1,9
25-2	27,4	4,07	+1,9

Tableau n°2

Etude de la reproductibilité des résultats lors de la pyrolyse du dioxanne

($T = 552$ °C ; $P_i = 19$ Torr ; $t_s = 3$ min).

33 - Distribution des produits de réaction

Le tableau n° 3 montre la composition d'échantillons après réaction à 552 °C (conversion 24 %) ou à 510 °C (conversion 2 %) pour un même temps de séjour.

Produit	C_2H_4	CO	H_2	CH_2O	C_2H_6	C_3H_4O	C_2H_4O	C_3H_6	CH_4
% molaire du produit dans le mélange à 510 °C	25,75	23,09	19,52	24,50	2,70	2,73	1,37	0,25	0,19
% molaire du produit dans le mélange à 552 °C	18,91	31,62	29,81	12,75	2,40	3,14	0,94	0,05	0,38

Tableau n° 3

Distribution des produits (à l'exclusion du dioxanne) de la pyrolyse à 510 °C et 552 °C (P_i = 19 Torr , t_s = 4 min)

Les analyses montrent aussi des traces de 1-butène.

34 - Evolution de la pression partielle des différents produits en fonction du temps de séjour

Dans le but d'obtenir des informations sur les vitesses initiales de formation des différents produits, et en particulier de déterminer leur caractère primaire ou secondaire, nous avons étudié l'évolution de leur pression partielle en fonction du temps de séjour (de 1 à 10 min) dans le réacteur. Dans chaque échantillon prélevé, les rapports entre les quantités de carbone, d'oxygène et d'hydrogène concordent à moins de 10 % près avec les rapports déduits de la formule brute du dioxanne (à faible avancement, les analyses de monoxyde de carbone et d'hydrogène étaient proches de leurs limites de sensibilité).

La figure n° 3 montre l'évolution des pressions partielles de monoxyde de carbone, d'hydrogène, d'éthylène et de formaldéhyde en fonction du temps de réaction.

On constate sur cette figure que les quatre produits principaux de la pyrolyse sont des produits primaires.En effet, les tangentes à l'origine de ces courbes ne sont pas horizontales, ce qui

montre que les vitesses initiales de formation de ces produits sont non nulles.

Il apparaît de plus que ces vitesses initiales de formation peuvent être considérées comme sensiblement égales.

Les figures 4 et 5 présentent l'évolution des pourcentages de chaque produit mineur (C_2H_6, C_2H_4O, C_3H_4O, CH_4 et C_3H_6) dans le total des produits formés en fonction du temps de réaction. Etant donné que ces courbes s'extrapolent à l'origine à des valeurs non nulles, on peut considèrer que ces produits sont tous des produits primaires de la réaction.

35 - Addition de toluène

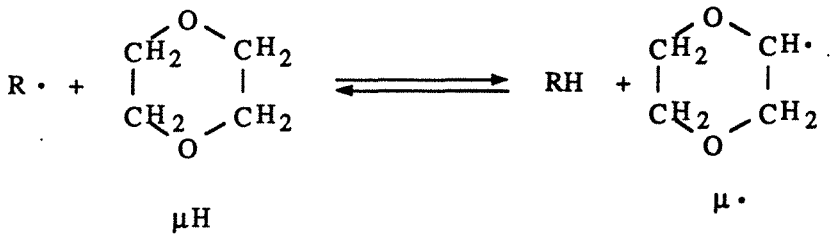
Dans le but de mettre en évidence un éventuel caractère radicalaire en chaînes de cette réaction, nous avons étudié l'effet de l'addition de toluène. En effet, des études de l'effet inhibiteur de ce composé sur d'autres réactions radicalaires en chaînes [13, 14, 15] ont montré que le radical benzyle stabilisé par résonance piège, par des réactions de terminaisons, les radicaux porteurs de chaîne et arrête ainsi les processus de propagation.

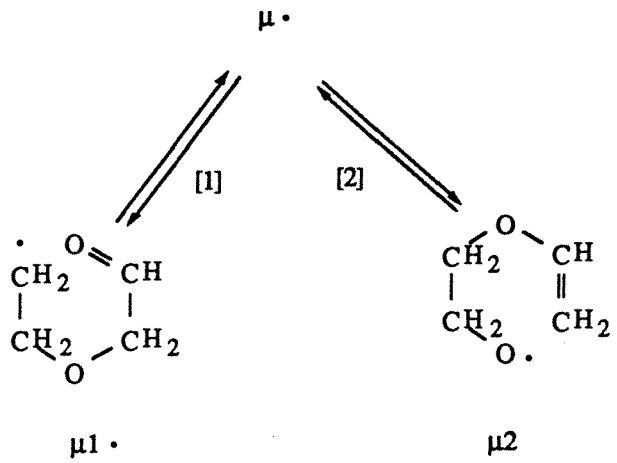
A 510 °C, une addition de 10 Torr de toluène provoque une inhibition de 85 % de la réaction. Les rapports entre les différents produits de la réaction restaient similaires à ceux mesurés en l'absence de toluène, à l'exception de la proportion de méthane qui augmente sensiblement.

4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION

Les travaux de Kuchler et Lambert [2] ont montré que la pyrolyse du dioxanne est inhibée par addition de petites quantités de NO. Cela concorde tout-à-fait avec les résultats décrits précédemment en présence de toluène et permet donc de proposer un mécanisme radicalaire en chaînes pour rendre compte de cette décomposition.

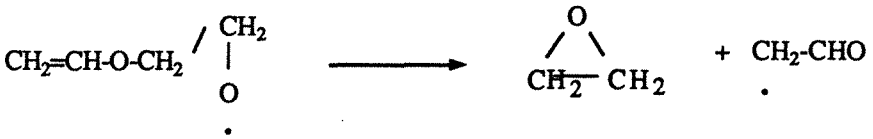
Une étude détaillée des étapes de propagation qui peuvent avoir lieu est suggérée ci-après. La figure 6 présente un schéma récapitulatif des différents processus proposés.Ces étapes de propagation sont probablement engendrées par l'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir d'une molécule de 1,4-dioxanne dans laquelle tous les groupements CH_2 sont équivalents (ceci à cause de la symétrie de la molécule); le radical libre obtenu, de type $\mu^\bullet$, est suceptible de s'isomériser selon deux voies, pour former respectivement les radicaux $\mu_1^\bullet$ et $\mu_2^\bullet$:





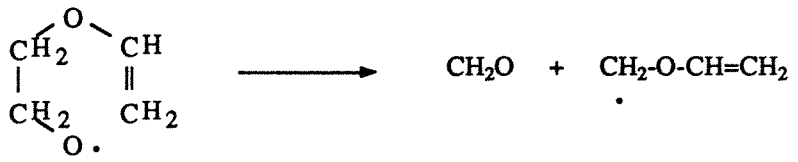
41 - Réaction impliquant le radical $\mu_2^{\bullet}$ (produit par l'isomérisation n° 2)

Le radical libre $\mu_2^{\bullet}$ peut se décomposer selon le processus élémentaire suivant :



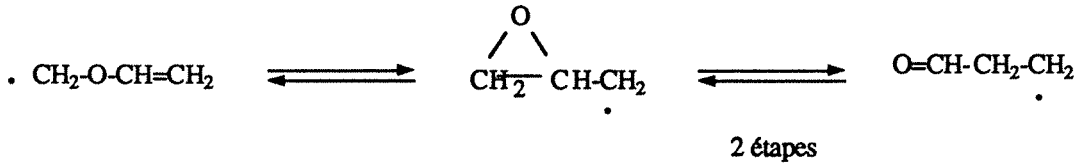
Le radical $^{\bullet}CH_2$—CHO peut conduire à la formation d'acétaldéhyde ou à celle de cétène, réactif qui n'est vraisemblablement pas suffisamment stable pour être détecté lors des analyses chromatographiques. L'oxyde d'éthylène ainsi formé peut aussi facilement s'isomériser en acétaldéhyde, sa concentration stationnaire est donc faible ce qui explique qu'il ne soit pas détecté dans les produits de la pyrolyse.

Parallèlement, le radical $\mu_2^{\bullet}$ peut conduire au processus élémentaire suivant :



Le radical $^{\bullet}CH_2—O—CH = CH_2$ ainsi obtenu pourrait se décomposer pour donner du formaldéhyde et le radical vinyle C_2H_3. Mais, comme aucune trace d'acétylène n'a été trouvée lors des analyses chromatographiques (qui étaient très loin de leur limite de sensibilité pour ce qui concerne l'analyse de C_2), la formation de ce radical vinyle semble assez improbable.

Ainsi, le radical $^{\bullet}CH_2—O—CH = CH_2$ doit réagir plus vraisemblablement selon les processus suivants :

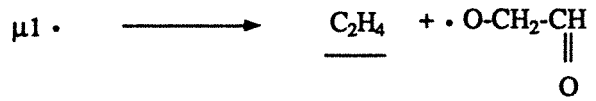


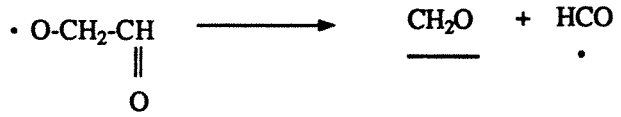
qui permettent d'expliquer la formation du 1-propénal (ou acroléine) C_3H_4O. Cette isomérisation du 1,2-oxyde de propylène en 1-propénal vers 500 °C est mentionnée dans la littérature [16], mais cette interprétation ne doit être considérée néanmoins que comme une première approche.

42 - Réactions impliquant le radical $\mu_1^{\bullet}$ (produit par l'isomérisation n° 1)

Le radical $\mu_1^{\bullet}$ peut se décomposer de manière analogue au radical $\mu_2^{\bullet}$ pour donner de l'oxyde d'éthylène et le radical $^{\bullet}CH_2—CH = O$ et finalement former de l'acétaldéhyde.

Mais ce radical peut, principalement, donner naissance aux processus élémentaires suivants:





$$\underset{\bullet}{HCO} \longrightarrow \bullet H + \underline{CO}$$

$$H\bullet + \mu H \longrightarrow \underline{H_2} + \mu\bullet$$

et finalement conduire à l'équation stoechiométrique suivante :

$$C_4H_8O_2 \longrightarrow C_2H_4 + CH_2O + CO + H_2$$

Cette équation, proche de celle proposée par Kuchler et Lambert [2], concorde avec les résultats à 510 °C exposés précédemment qui montraient que les vitesses initiales de formation de l'éthylène, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et du formaldéhyde, pouvaient être considérées comme égales.

Le fait que le radical $\mu_1^\bullet$ conduise aux processus qui permettent d'expliquer la formation des produits principaux de la pyrolyse est corroboré par les estimations thermochimiques des constantes de vitesse (tableau n° 4).

Isomérisation	$\Delta rH°$ (800 K) (kcal/mol)	$\Delta rS°$ (800 K) (cal/mol.K)	K_c (800 K)	A (s^{-1})	E (kcal/mol)	k (800 K) (s^{-1})
1	- 4,9	8,5	$1,5.10^3$	$3,5.10^{13}$ x αv	8,4	$1,8.10^{11}$ x αv
2	15,5	17,9	0,5	$3,5.10^{13}$ x αv	20,8	$7,3.10^7$ x αv
3	- 6,5	- 3,0	13,7	$2,6.10^{12}$	11,9	$1,4.10^9$
4	- 0,1	0,5	0,5	$2,3.10^{11}$	8,5	$1,1.10^9$

Tableau n°4

Données thermochimiques et constantes cinétiques estimées par les méthodes de la cinétique thermochimique [17-20]. (Le détail des calculs correspondants est présenté en Annexe II). (Les isomérisations 3 et 4 seront décrites ci-après).

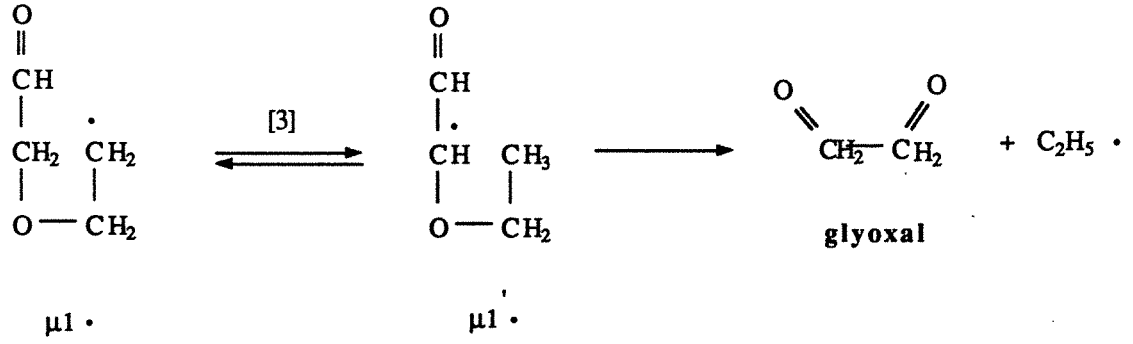
Note : αv correspond à un facteur correctif qui a la même valeur pour les isomérisations 1 et 2.

Remarque 1: A 552 °C, la décomposition du formaldéhyde en hydrogène et en monoxyde de carbone, qui débute dès 400 °C, devient suffisamment importante pour que l'égalité des vitesses de formation ne semble plus être vérifiée.

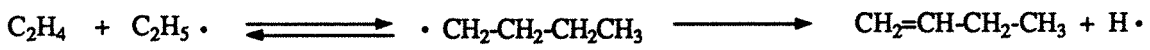
Remarque 2: Le radical .O-CH_2-CH=O peut conduire à la formation de glyoxal ; mais celui-ci se décompose facilement à 500°C en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène [18] de sorte qu'il n'est pas détecté lors des analyses chromatographiques.

Parallèlement à ces réactions, des isomérisations du radical $\mu_1^{\bullet}$ peuvent être aussi envisagées.

Une première isomérisation possible (l'isomérisation 3), passant par un cycle à 5 centres comme état de transition, peut produire des radicaux $C_2H_5^{\bullet}$ qui pourraient expliquer la formation observée d'éthane.

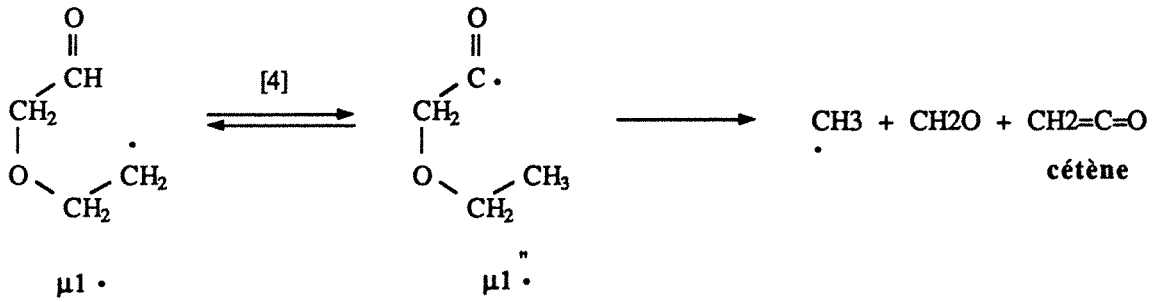


La formation du butène-1 pourrait se déduire de l'addition du radical C_2H_5 sur une molécule d'éthylène [19].



Au-dessus de 500 °C, le glyoxal se décompose facilement en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène [18] de sorte qu'il n'est pas détecté lors des analyses chromatographiques.

Une seconde isomérisation (l'isomérisation 4) passant par un cycle à 6 centres peut produire le radical $CH_3^{\bullet}$:



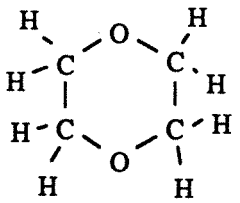
La présence de radicaux $CH_3^{\bullet}$ permettrait d'expliquer la formation de méthane et de propène (par addition sur une molécule d'éthylène suivie par l'élimination d'un atome d'hydrogène)

ainsi que la présence d'acétaldéhyde (par un processus de terminaison avec un radical HCO•).

Les estimations thermochimiques montrent que les constantes de vitesses des isomérisations 3 et 4 sont du même ordre de grandeur, ce qui concorde avec les résultats expérimentaux où on observait à 510 °C un rapport de 1,5 entre la somme des quantités de méthane, de propène et d'acétaldéhyde et la quantité d'éthane présente dans le mélange réactionnel.

43 - Processus d'initiation

La décomposition à 510 °C semble être générée par la rupture d'une liaison C—C :



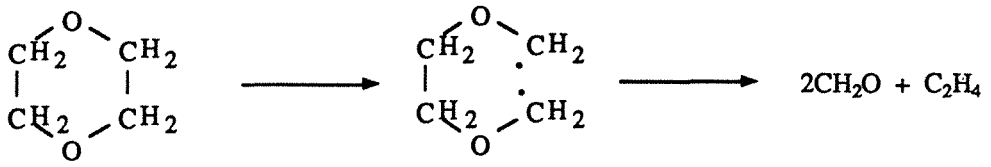
En effet, l'énergie de dissociation (B.D.E.) d'une liaison C—H du dioxanne est approximativement 93 kcal/mol [17, 20]. Pour une liaison C—O, cette énergie est approximativement égale à la B.D.E. pour la réaction :

$$C_2H_5—O—C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5^{\bullet} + C_2H_5O^{\bullet}$$ c'est-à-dire à 85 kcal/mol [17, 20].

La B.D.E. pour la scission d'une liaison C—C de cette molécule est voisine de celle nécessaire pour la réaction :

$$CH_3—O—C_2H_4—O—CH_3 \longrightarrow 2CH_3—O—CH_2^{\bullet}$$ soit 79 kcal/mol [17, 20]

Ainsi, la décomposition du dioxanne est probablement initiée par le processus suivant :



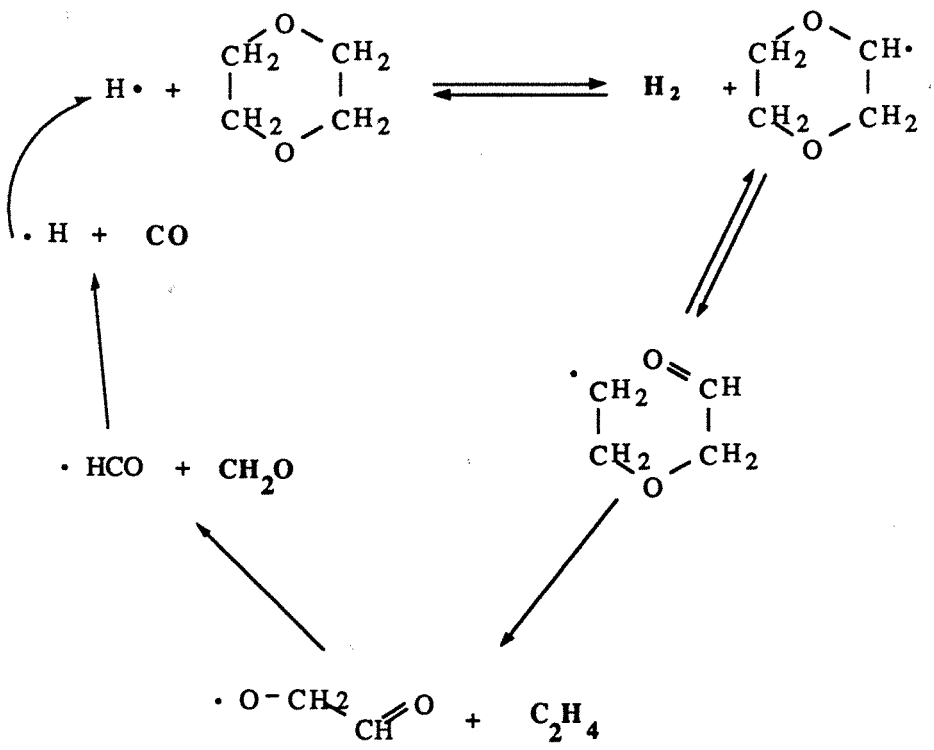
Une rupture homolytique de la molécule de formaldéhyde conduit au porteur de chaînes H•.

5 - CONCLUSION SUR LA PYROLYSE DU 1,4-DIOXANNE

La pyrolyse du 1,4-dioxanne commence à avoir lieu avec une vitesse appréciable à partir de 500°C.

Les principaux produits de cette décomposition sont CO, H_2CO, C_2H_4 et H_2 ; les produits mineurs comprennent C_2H_6, CH_4, C_3H_6, l'acétaldéhyde (C_2H_4O) et l'acroléine (C_3H_4O).

Cette pyrolyse peut être interprétée par un mécanisme radicalaire en chaînes, dont la chaîne de propagation principale serait :



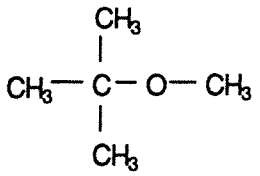
2ème Partie

REACTIONS EN PHASE GAZEUSE DU 1,4-DIOXANNE ET DE L'OXYGENE

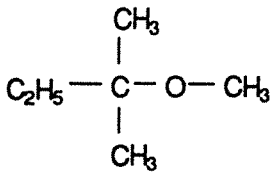
1 - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

En raison de leur rôle fondamental dans la production d'énergie et dans l'industrie chimique, les réactions d'oxydation ont fait l'objet d'un grand nombre d'études à orientation tant fondamentale qu'appliquée, qui, comme le soulignait récemment Benson [21], ont permis de résoudre beaucoup de problèmes dans ce domaine durant les 20 dernières années. Néanmoins, il reste encore beaucoup de questions sans réponse qui motivent les efforts constants des cinéticiens concernant les problèmes de combustion.

En particulier, au laboratoire, des travaux ont été poursuivis sur l'étude de l'oxydation de plusieurs éthers, le Méthyl Tertio Butyl Ether [6] :



et tout récemment le Tertio Amyl Méthyl Ether [7] :



Des études cinétiques concernant l'oxydation du dioxanne en phase liquide ont déjà été effectuées précédemment [22], par contre il n'existe, à notre connaissance, aucun travail fondamental publié sur l'oxydation du 1,4-dioxanne en phase gazeuse.

En outre, Molera et al. [23] ont déterminé les limites de flammes froides et d'explosion dans le plan pression-température et ont proposé un mécanisme pour expliquer ces phénomènes thermiques dans le cas de mélanges oxygène-dioxolanne (un diéther de structure voisine de celle du dioxanne).

2 - METHODE EXPERIMENTALE

Cette étude de l'oxydation du dioxanne a été réalisée suivant une méthode expérimentale introduite au laboratoire par Brocard [6], qui découle de montages déjà proposés antérieurement par Lucquin et al. [24] à Lille dès 1971 et adoptés aussi par Cullis et al. [25].

Ainsi, ces essais sont effectués dans un réacteur statique en verre "Pyrex" de forme cylindrique de volume 350 cc (fig. 7) préalablement lavé, rincé et séché.

Ce réacteur est placé dans un four et maintenu à une température de consigne qui est mesurée par un thermocouple situé à l'extérieur du réacteur.

Les réactifs peuvent être introduits de deux façons :

— sous forme gazeuse dans le cas de l'oxygène et du dioxanne pour des pressions inférieures à sa tension de vapeur saturante (environ 20 Torr à la température ambiante) ;

— sous forme liquide par injection, grâce à une seringue Hamilton étanche aux gaz. L'injecteur du réacteur est fermé par un septum de chromatographie de 4 mm d'épaisseur qui assure une étanchéité convenable jusqu'à une quinzaine d'injections et qui est alors facilement remplaçable. Le volume d'éther à introduire est calculé en fonction de la température, du volume du réacteur et de la pression désirée.

Les variations de température sont mesurées grâce à un thermocouple en nickel-chrome/nickel allié de 0,08 mm de diamètre, sans gaine pour minimiser son inertie thermique et placé au centre du réacteur. Les variations de pression dans le réacteur sont suivies à l'aide d'un capteur de pression différentiel SEDEME PR (0-500 Torr) dont le signal est enregistré en même temps que la variation de température. Ce réacteur est relié à une station de vide comprenant une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercure en série.

Les méthodes analytiques utilisées sont décrites en Annexe I.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

31 - Etude des phénomènes thermiques

311 - Généralités sur les phénomènes thermiques dans les mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène

Les réactions d'oxydation sont le plus souvent des réactions non-isothermes, ce qui veut dire qu'il se produit au sein de la phase gazeuse des élévations de température par rapport à la température de consigne du réacteur.

L'étude expérimentale de la réaction d'oxydation d'hydrocarbures ou de molécules organiques en fonction de la température et de la pression initiales, entre 250 °C et 450 °C généralement, et en-dessous d'une atmosphère, donne lieu à un diagramme pression/température assez complexe du type de celui présenté sur la figure 8. Ce diagramme, déterminé par Newitt et Thornes [26] dans le cas de mélanges propane-oxygène, est constitué de plusieurs régions bien distinctes avec des transitions bien marquées expérimentalement et très accentuées en passant d'une

région à l'autre. Nous allons entreprendre une description de ces régions à partir du diagramme précédent.

A relativement faible pression (< 500 Torr) et basse température (300 °C) (zone c), on observe une réaction lente classique; l'enregistrement de la pression en fonction du temps ne fait apparaître aucune singularité et possède la forme en "S" habituelle ce qui veut dire que la vitesse globale de la réaction après une accélération initiale, atteint un maximum pour diminuer ensuite en raison de l'épuisement des réactifs. A plus haute pression (vers 500 Torr), le mélange s'enflamme spontanément (zone a) en donnant une inflammation dite de 2ème stade que nous décrirons plus loin. Entre la zone de réaction lente et la zone d'inflammation de 2ème stade, se situe un domaine bien défini (zone b) où se produisent des flammes froides.

A plus haute température, en augmentant la pression, on passe directement de la réaction lente dite de haute température à l'inflammation vraie (normale ou encore de 1er stade) (zone e). Dans un domaine intermédiaire, séparant la réaction lente dite de basse température (zone c) de la réaction lente de haute température (zone d), se place le domaine des flammes froides, qui correspond à une zone de coefficient négatif de température, où la vitesse maximale de la réaction lente diminue lorsque la température augmente.

3111 - Les flammes froides

Une flamme froide est une élévation transitoire de température d'une durée de quelques secondes qui se produit au sein du milieu réactionnel et qui peut atteindre 100 à 200 °C au-dessus de la température initiale de la phase gazeuse, d'où le terme froide par comparaison avec les flammes proprement dites. Cette augmentation transitoire de la température est accompagnée d'une pulsation de la pression se superposant à la courbe en "S" de l'oxydation lente. A ce phénomène est associée une faible émission lumineuse dont le spectre correspondrait à celui du formaldéhyde excité. La flamme peut être unique (une seule pulsation) ou se répéter plusieurs fois (flammes multiples) à des intervalles plus ou moins réguliers, jusqu'à une consommation suffisante des réactifs. On a observé, avec le propane par exemple, jusqu'à cinq pulsations successives [27, 28].

Sur les figure 8" et 8"', on a représenté les enregistrements de température et de pression obtenus lors de l'observation de trois flammes froides pour un mélange propane-oxygène [27].

3112 - L'inflammation de 2ème stade

Si l'on reprend le diagramme pression-température donné auparavant, on s'aperçoit qu'au domaine des flammes froides correspond, pour des pressions plus élevées, le domaine des inflammations de 2ème stade. Si au cours d'une telle inflammation, on enregistre la pression ou la température en fonction du temps, on observe, au cours de la montée en pression ou en température, une singularité qui n'est rien d'autre qu'une flamme froide. L'inflammation ne se produit donc pas directement mais après formation d'une flamme froide [29]. Donnons à titre d'exemple le profil représenté par la figure 8' extraite des travaux de Halstead et co-auteurs [30].

Qualitativement, les observations d'un certain nombre d'auteurs semblent prouver que l'inflammation est due à l'accumulation de produits intermédiaires peu stables formés au cours de la flamme froide. Lorsque leurs concentrations se trouvent supérieures à une certaine valeur critique, calculable en supposant l'équilibre thermodynamique atteint, la flamme froide se transforme en inflammation vraie. Ceci se traduit par l'accélération brusque de la vitesse réactionnelle pour atteindre une valeur théoriquement infinie qui décroit en raison de la consommation des réactifs. Cet emballement de la vitesse de réaction est la caractéristique propre de l'inflammation proprement dite [31].

312 -Phénomènes thermiques dans les mélanges 1,4-dioxanne-oxygène équimolaires

Nous avons étudié les phénomènes thermiques dans des mélanges dioxanne-oxygène équimolaires entre 200 et 390°C pour des pressions de 5 à 400 Torr.

3121 - Description des phénomènes observés

Dans le cas des mélanges dioxanne-oxygène, on peut, comme décrit précédemment dans le cas des mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène, délimiter dans le plan pression-température, 3 zones où se produisent respectivement une réaction lente, des flammes froides et des auto-inflammations de 2ème stade.

a) la réaction lente

On observe un profil de température plat et une très légère augmentation de la pression dans le réacteur.

b) les flammes froides

Les figures 9 et 10 montrent les profils de température et de pression que nous avons obtenus respectivement pour une flamme froide simple et une flamme froide double dans le cas de mélanges équimolaires de dioxanne et d'oxygène. (La variation de température ΔT observée est plus faible que la variation réelle mais il aurait été difficile d'employer un fil de thermocouple plus fin qui supporte les inflammations).

On n'a jamais pu observer d'émission lumineuse durant les pulsations ; il aurait fallu pour cela, disposer d'un montage dans une pièce obscure avec un système de focalisation sur un tube photomultiplicateur. A des températures relativement faibles (215 °C), les flammes froides sont précédées par un temps d'induction qui peut atteindre 2 minutes, mais qui diminue lorsque la température et la pression augmentent et pendant lequel la pression croît légèrement. Par contre, à haute température (dès 280 °C), la flamme froide se produit avant que tout le dioxanne soit vaporisé, ce qui perturbe le phénomène, et fausserait des tentatives d'utilisation plus quantitative de ces résultats (utilisation des périodes d'induction ou des ΔT dans des modèles). Après la flamme froide, la pression se stabilise à une valeur qui peut atteindre jusqu'à 1,4 fois la pression initiale; ceci est dû à l'augmentation du nombre de moles résultant de la réaction.

c/ L'auto-inflammation de 2ème stade

La figure 11 montre les profils de température et de pression obtenus durant une auto-inflammation. On voit nettement que ces auto-inflammations commencent comme des flammes froides qui, au lieu de s'éteindre, provoquent une forte montée de température et de pression.

Lors de ces inflammations, on observe une forte émission lumineuse de couleur orange (parce qu'il s'agit de mélanges riches en carburant), une élévation de température d'environ 300 °C au-dessus de la température initiale (la valeur réelle est certainement plus élevée mais il intervient ici aussi l'inertie du thermocouple) et un dépôt de noir de carbone sur les parois du réacteur (à nouveau parce qu'il s'agit de mélanges riches). Les inflammations sont précédées par des temps d'induction légèrement plus courts que ceux que l'on mesure avant les flammes froides à une même température ; ceci résulte vraisemblablement de l'effet de pression. Après l'inflammation, la pression se stabilise à une valeur environ 2,3 fois plus importante que la pression initiale dans le réacteur, la transformation des réactifs initiaux étant plus poussée que dans le cas des flammes froides.

Au cours des premiers essais, à 220 °C et 400 Torr de pression initiale, la montée en pression a été si violente que le tube en verre à la sortie du réacteur a éclaté et que le thermocouple intérieur a été sectionné. Pour la suite, nous n'avons plus introduit de pressions initiales supérieures à 260 Torr.

313 -Tracé du diagramme pression-température

La figure 12 présente les limites, dans le plan pression-température, qui séparent les zones de réaction lente, de flamme froide et d'auto-inflammation dans le cas de mélanges équimolaires de dioxanne et d'oxygène. Ce diagramme a été obtenu en procédant de la façon suivante:

A une température fixée, on fait varier la pression jusqu'à trouver la limite entre 2 zones. Cette limite est déterminée avec une précision d'une dizaine de Torr, elle-même liée à la précision sur le volume de dioxanne injecté.

Nous avons commencé par tracer ce diagramme entre 220 °C et 210 °C, et nous avons obtenu la limite tracée en pointillés sur le diagramme. Puis nous avons augmenté la température jusqu'à 390 °C pour la diminuer ensuite progressivement en déterminant la limite qui est tracée en trait plein sur le diagramme.

Remarque relative aux effets de parois :

On remarque que les courbes en pointillés et en trait plein (Figure 12) diffèrent légèrement. Ainsi le fait de monter le réacteur en température a suffi pour modifier les limites ; ceci est certainement dû aux effets de paroi. Des effets semblables ont été observés récemment avec le n-heptane.

On a pu constater durant l'étude en-dessous de 220 °C, une reproductibilité difficile suivant les moments de la journée. En effet, le fait de laisser dégazer le réacteur quelques heures changeait les limites, ce qui était certainement dû aussi à une modification des effets de parois. Ainsi, pour obtenir une certaine reproductibilité, on commençait, après chaque interruption dans les manipulations, par faire une inflammation afin de "reconditionner" les parois du réacteur. Pour des températures supérieures, on observe une plus grande reproductibilité dans le temps et donc une diminution des effets de parois.

Il est à noter que de tels effets de parois ont fréquemment été observés dans des réactions de pyrolyse, d'oxydation et de chloration. Les espèces radicalaires oxygénées et chlorées y semblent plus particulièrement sensibles.

Ce diagramme met en évidence une très grande réactivité des mélanges dioxanne-oxygène. En effet, le dioxanne en mélange avec l'oxygène présente des auto-inflammations ou des flammes froides dans des domaines de pression (à partir de 10 Torr) et de température (dès 200 °C) qui se situent nettement en-dessous de ceux où se produisent ces phénomènes dans le cas de la

plupart des hydrocarbures pour lesquels ils apparaissent pour des températures à partir de 250 °C et des pressions de 50 Torr.

Le diagramme pression-température est à peu près similaire à celui établi par Halstead et al. [32] (fig. 13) dans le cas de mélanges équimolaires d'oxygène et d'acétaldéhyde, une molécule qui est généralement considérée comme particulièrement réactive.

3131 - Etude analytique des produits d'oxydation du dioxanne

Nous avons mené une étude analytique de la réaction lente, des flammes froides et des auto-inflammations dans des mélanges équimolaires de dioxanne et d'oxygène à une température initiale de 220 °C, à des pressions totales initiales de 50 à 150 Torr et pour des temps de séjour pouvant varier de 1 jusqu'à 10 minutes.

a) Produits de la réaction lente

Les principaux produits de la réaction lente d'oxydation du dioxanne sont:

- le monoxyde de carbone
- le dioxyde de carbone
- le formaldéhyde
- l'eau.

Les produits mineurs qui ont été détectés sont:

- l'éthylène
- l'hydrogène.

L'eau oxygénée n'a pas été dosée. Par contre, une étude utilisant le couplage chromatographique en phase gazeuse — spectrométrie de masse (GC-MS) décrit en Annexe I, n'a permis de détecter aucune trace de produits de la réaction lente ayant une masse molaire plus élevée que celle du dioxyde de carbone. Pour nous assurer que le 1,4-dioxanyl hydroperoxyde était réellement détecté par notre couplage GC-MS, nous l'avons analysé avec succès dans du dioxanne liquide dans lequel il se forme par oxydation par l'air.

Les courbes de consommation d'oxygène et de formation des produits au cours du temps sont présentées sur la figure 14. La consommation de dioxanne n'a pas pu être mesurée, car l'analyse chromatographique du dioxanne en phase gazeuse est beaucoup trop peu reproductible, ceci certainement à cause d'absorption dans les graisses des robinets ou de

condensations partielles lors de l'injection dans le chromatographe. Néanmoins, pour les temps de séjour de 1 et 3 min, pour lesquels tous les produits ont été analysés, les rapports entre les quantités de carbone, d'oxygène (après soustraction de l'oxygène moléculaire consommé) et d'hydrogène présents dans ces produits de réaction lente concordent à moins de 10 % près avec les proportions qui sont déduites de la formule du dioxanne ($C_4H_8O_2$). On peut ainsi considérer que tous les produits importants de la réaction lente d'oxydation du dioxanne sont correctement identifiés et analysés.

Dans le but de conclure sur le caractère primaire ou secondaire des différents produits, nous avons établi un diagramme "horizontal" (fig. 15) où nous avons représenté l'évolution au cours du temps du rapport de la quantité de chaque produit à la somme des produits dosés (sauf l'eau) de façon à obtenir, par extrapolation à l'origine des temps, le pourcentage de chaque produit à l'instant initial de la réaction.

On constate ainsi que CO, H_2CO, CO_2, H_2 et H_2O semblent être des produits primaires ; par contre, le cas de C_2H_4 reste ambigu, car il est difficile de conclure si la courbe du rapport de la quantité de ce produit à la somme des produits dosés s'extrapole ou non à l'origine, compte-tenu du faible pourcentage qu'il représente dans le total des produits formés.

La figure 14 met en évidence un effet d'auto-inhibition de la réaction lente qui devient de plus en plus important quand le temps de séjour croît.

b) Produits des flammes froides

Pour obtenir quelques indications sur d'éventuels produits plus "lourds" de l'oxydation du 1,4-dioxanne, nous avons tenté de détecter et d'identifier les composés obtenus après une flamme froide.

Les analyses par GC-MS ont montré la formation de 1,4-dioxène pour une quantité correspondant à environ 1 % du dioxanne initialement introduit. L'identification de ce produit a été obtenue par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse avec ceux d'un échantillon de 1,4-dioxène fourni par le Laboratoire de Synthèse Organique (DCSO) de l'Ecole Polytechnique de Paris. Ces analyses semble traduire la formation de 1,4-dioxannol pour une quantité équivalente à environ 0,5 % du dioxanne initialement introduit. L'identification de ce composé possédant une structure hémiacétale habituellement peu stable est déduite du spectre de masse de la figure16. La présence de traces d'acétaldéhyde, d'acroléine, de glyoxal, de CH_3-O-CH_2-CH=O et de CH_3-CH_2-O-CH_2-CH=O a pu être aussi observée.

Le tableau n° 5 présente une analyse quantitative des produits obtenus après une flamme froide; l'eau et le formol n'ont pas été analysés.

Produit	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	O_2
Pression partielle (Torr)	18,5	6,4	0,15	0,01	3,5	0,01	2,4	55,8
$\frac{P_{produit}}{P_{dioxanne\ initiale}}$ (% molaire)	26,4	9,1	0,2	0,01	5,0	0,01	-	-

Tableau n°5

Analyse des produits légers après une flamme froide dans un mélange équimolaire de dioxanne et d'oxygène (T = 220 °C ; P_i = 140 Torr).

c) Produits des auto-inflammations

Après une auto-inflammation dans un mélange dioxanne-oxygène, on obtient des produits légers dont l'analyse quantitative est présentée dans le tableau n° 6 (l'eau et le formol n'ont pas été dosés) ainsi que des traces de propène, butadiène, pentadiène, benzène, toluène, cyclooctatétraène (C_8H_8) et dioxanne.

Produit	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	O_2
Pression partielle (Torr)	237	17,9	17,8	15,93	22,36	1,06	193	27,9
$\frac{P_{produit}}{P_{dioxanne\ initiale}}$ (% molaire)	237	17,9	17,8	15,93	22,36	1,06	-	-

Tableau n°6

Analyse des produits légers après une auto-inflammation dans un mélange équimolaire de dioxanne et d'oxygène (T = 220 °C ; P_i = 200 Torr).

4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons tenter de présenter un mécanisme de l'oxydation homogène du dioxanne qui permette de rendre compte de nos résultats expérimentaux et qui soit cohérent, tant avec ces résultats qu'avec les connaissances déjà acquises sur la cinétique d'oxydation de substances organiques rappelées dans ce qui suit.

41 - Rappels théoriques

Deux théories ont généralement été proposées pour rendre compte de la réaction d'oxydation lente des hydrocarbures.

411 - Théorie de l'isomérisation des radicaux alkylperoxy proposée par Fish [33]

Le mécanisme global peut être représenté par les processus suivants :

amorçage : $RH + O_2 \longrightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$ (1)

oxydation : $R^\bullet + O_2 \rightleftharpoons ROO^\bullet$ (2)

isomérisation : $ROO^\bullet \rightleftharpoons Q^\bullet OOH$ (3)

décomposition : $Q^\bullet OOH \longrightarrow$ produits $+ X^\bullet$ (4)

$RH + X^\bullet \longrightarrow R^\bullet + XH$ (7), (15)...

où $X^\bullet$ peut être $^\bullet OH$, $HO_2^\bullet$ ou encore $^\bullet CH_2OOH$.

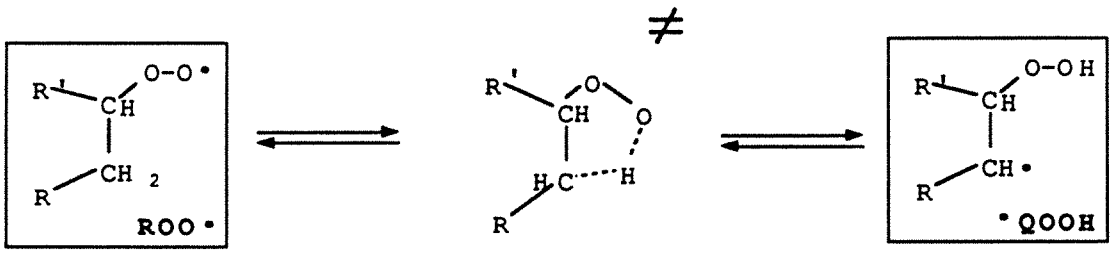
Jusqu'à présent, il était admis que le processus d'amorçage de ces réactions pouvait s'écrire :

$$RH + O_2 \longrightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet \qquad (1)$$

et qu'il était remplacé par la suite par des réactions de branchement dégénéré. En fait, Benson et Nangia [34] pensent que même à 300 °C, de telles réactions sont beaucoup trop lentes.

La sensibilité de ces réactions à la nature et à l'étendue relative des parois et la dispersion des périodes d'induction observées conduisent Benson et Nangia à penser que l'amorçage pourrait se faire plutôt par des processus hétérogènes que par des processus homogènes.

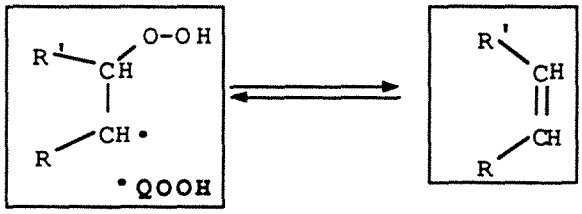
La propagation (2) est engagée par l'addition d'une molécule d'oxygène sur le radical alcoyle pour donner naissance à un radical alcoylperoxy $RO_2^\bullet$. Suivant sa taille et sa structure, ce radical peut s'isomériser en passant par un état de transition cyclique et parvenir à un radical hydroperoxyalcoyle $Q^\bullet OOH$ par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alcoyle initial à l'atome d'oxygène porteur de l'électron célibataire dans le radical alcoylperoxy (réaction 3) :



(3)

Le radical hydroperoxyalcoyle ainsi formé peut alors se décomposer pour donner des produits moléculaires et de nouveaux radicaux (réaction 4).

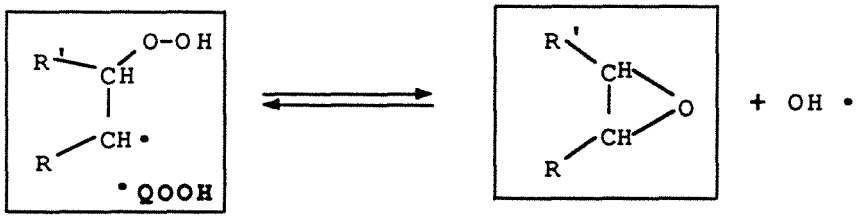
— par perte du radical hydroperoxyle : formation de l'alcène conjugué :



(4.a)

(Cette réaction n'est possible que si le centre radicalaire est en α de l'atome de carbone substitué par le groupe hydroperoxyle).

— par perte du radical hydroxyle : formation d'un hétérocycle :



(4.b)

Les radicaux formés par la réaction (4) peuvent arracher un atome d'hydrogène à la molécule de départ pour former de nouveaux produits et un radical alcoyle :

$$RH + {}^{\bullet}OH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad (15)$$

$$RH + HO_2^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O_2 \qquad (7)$$

Différents radicaux alcoyle, peroxyalcoyle et hydroperoxyalcoyle possibles permettent de prévoir la formation de nombreux produits de réaction.

412 - Théorie oléfinique de Knox [35]

Les résultats des analyses des produits de réaction dans le cas de l'oxydation d'alcanes font apparaître que pendant les premiers instants de la réaction (entre 300 et 500 °C), environ 80 % de l'alcane consommé donnent naissance à l'alcène conjugué. Knox a proposé que ce dernier apparaît lors du processus suivant :

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow \text{alcène} + HO_2^{\bullet} \qquad (6)$$

Il suggère alors que l'oxydation de l'alcène contribue pour une part non négligeable à la formation des produits oxygénés. Les produits mineurs seraient formés de façon hétérogène à partir des radicaux peroxyalcoyle ; on peut ainsi écrire les réactions :

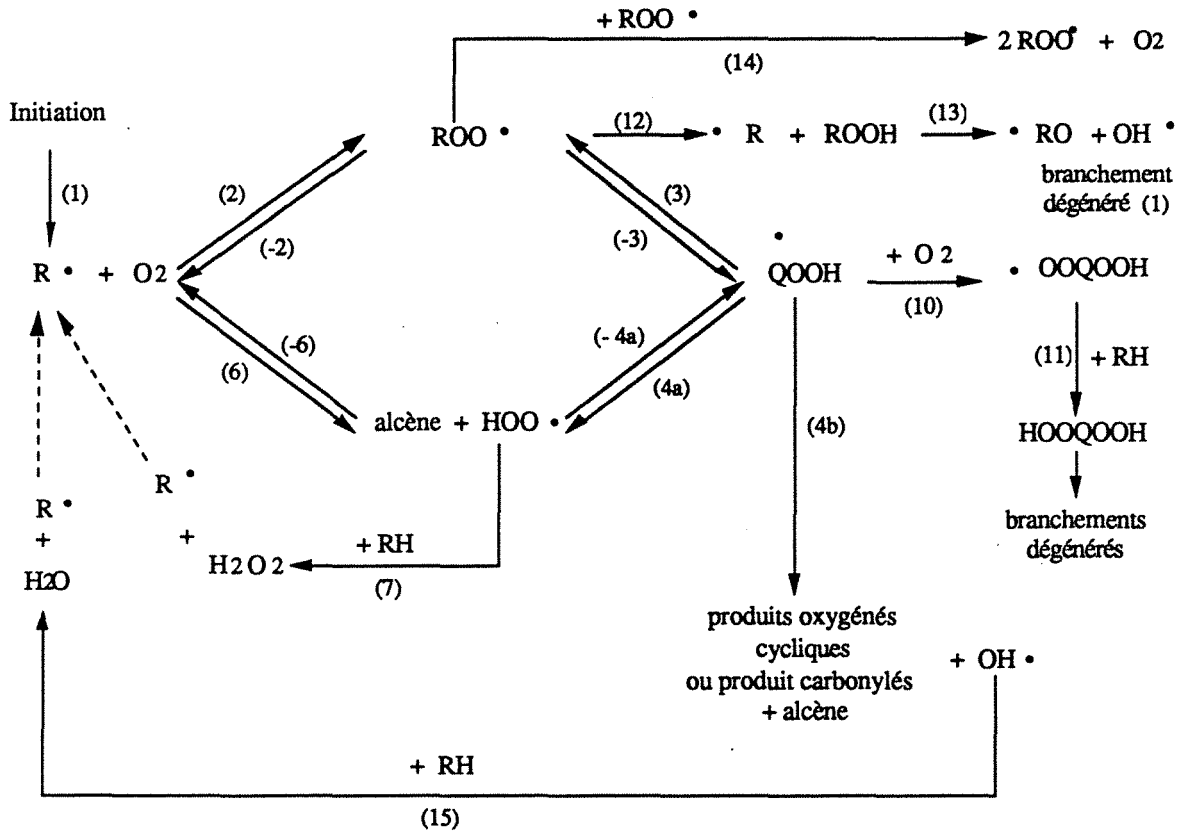
$$\begin{cases} R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{80\ \%} \text{alcène} + HO_2^{\bullet} & (6) \\ RH + HO_2^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O_2 & (7) \end{cases}$$

Knox a montré [35] qu'en début de réaction c'est $HO_2^{\bullet}$, radical sélectif, qui arrache l'atome d'hydrogène à l'alcane, et que par la suite, il est remplacé par le radical $^{\bullet}OH$ qui est plus réactif et moins sélectif. Il faut donc envisager l'existence d'un mécanisme qui puisse convertir $HO_2^{\bullet}$ en $^{\bullet}OH$.

En fait, Knox considère que la théorie oléfinique serait plutôt limitée aux alcanes légers.

413 - Combinaison des deux théories

Fish [33] a tenté de concilier les deux théories de l'oxydation des alcanes puisque les radicaux peroxyalcoyle sont présents dans les deux mécanismes. On peut schématiser le résultat de la façon suivante:



1. Un branchement dégénéré correspond à la formation de radicaux libres à partir d'une espèce intermédiaire élaborée elle-même par les étapes de propagation, engendrant ainsi de nouvelles chaînes réactionnelles.

42 - Proposition d'un mécanisme d'oxydation du dioxanne

La figure 17 fait apparaître une synthèse des principaux processus primaires élémentaires qui peuvent être écrits, a priori, dans le cas de l'oxydation du 1,4-dioxanne, en considérant que les règles d'oxydation des hydrocarbures exposées précédemment peuvent s'appliquer à l'oxydation de ce di-éther.

Les tableaux 7, figurant pages 35 et 36, présentent une récapitulation des processus élémentaires qui sont décrits sur la figure 17 (tableau 7a) ainsi que des réactions qui seront proposées dans la suite de ce texte (La numérotation des processus utilisée pour la figure 17 et pour le tableau 7 est indépendante de celle utilisée précédemment).

Les grandeurs thermochimiques et les estimations des constantes de vitesses par la cinétique thermochimique correspondant à chacun de ces processus sont présentées respectivement dans les tableaux n° 8 et n° 9 figurant pages 37 et 38.

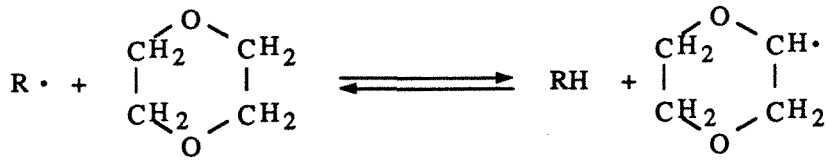
Le tableau n° 10 (page 39) présente les rapports entre les vitesses de formation de chaque produit stable qui est supposé être formé durant la réaction d'après le mécanisme proposé et celle de CO, CO étant un des principaux produits expérimentalement formés, ainsi qu'un des principaux produits qui découlent théoriquement des branchements comme nous le montrerons par la suite.

Les rapports de vitesses de formation présentés dans le tableau n° 10 sont calculés en considérant que tous les radicaux sont à l'état quasi-stationnaire.

Les calculs correspondant aux tableaux 8, 9 et 10 sont présentés en Annexe II.

421 - Formation et isomérisations du radical $RO_2^{\bullet}$

Les processus de propagation présentés dans les tableaux n° 7a et 7b et sur la figure 17 sont générés par l'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir d'une molécule de 1,4-dioxanne dans laquelle tous les groupements CH_2 sont équivalents (ceci à cause de la symétrie de la molécule) pour donner un radical $R^{\bullet}$.

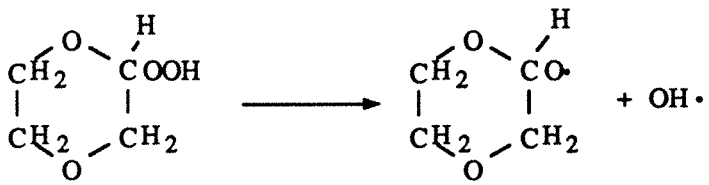


Le radical R• conduit ensuite principalement au radical RO_2• par une addition d'oxygène suivant le processus 1-1. En effet, à la température de cette étude, la réaction qui mène au dioxène par la voie 1-2 semble avoir une constante de vitesse nettement plus faible que celle de l'addition d'oxygène.

Les principales réactions qui découlent du radical RO_2• sont les isomérisations suivant les voies 2-2, 2-3 et 2-4 pour former respectivement les radicaux •Q_1OOH, •Q_2OOH et •Q_3OOH.

L'isomérisation 2-5, vers le radical •Q_4OOH, passe par un état de transition avec un cycle à 4 centres et, de ce fait, est fortement défavorisée par rapport aux autres isomérisations. Ainsi, la vitesse de formation de la 1,4-dioxanone qui découle de ce processus est négligeable comparée à celle de CO. Ces calculs concordent avec nos résultats expérimentaux puisqu'aucune trace de lactones n'a été détectée même après les flammes froides.

Les réactions qui conduisent au 1,4-dioxanylhydroperoxyde par la voie 2-1 présentent aussi une très faible constante de vitesse comparée à celle des isomérisations dont découle la formation de CO. Ceci rejoint nos observations expérimentales puisque nous n'avions pas décelé de traces de peroxyde ; à l'opposé des résultats obtenus sur l'oxydation du dioxanne phase liquide [22] où le taux de 1,4-dioxanylhydroperoxyde dans les produits formés est de 99 %. Ceci nous permet de ne pas prendre en compte la décomposition de l'hydroperoxyde par le processus de branchement dégénéré suivant :



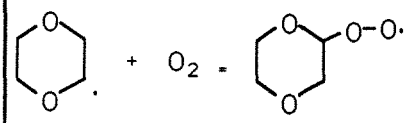
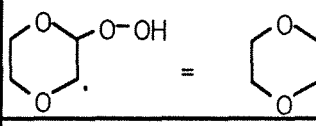
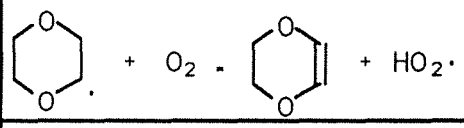
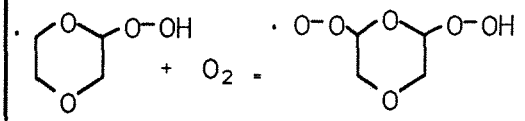
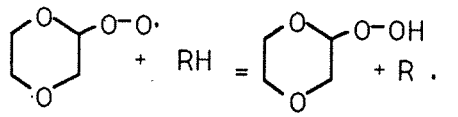
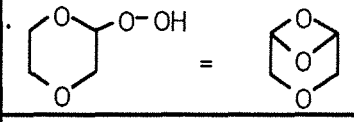
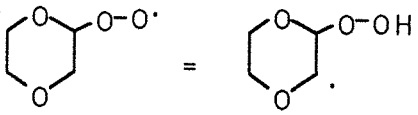
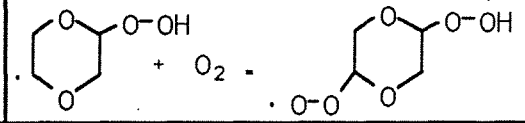
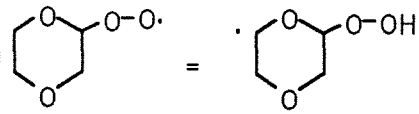
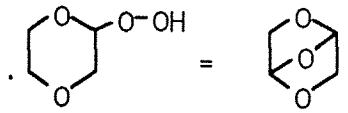
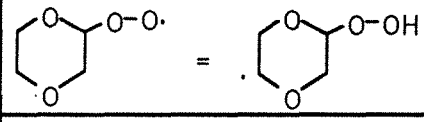
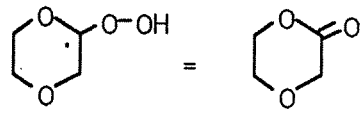
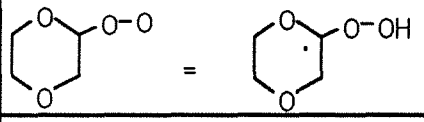
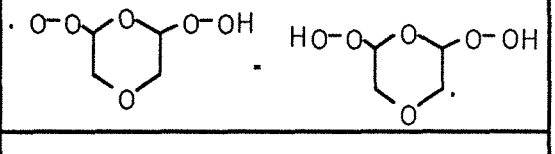
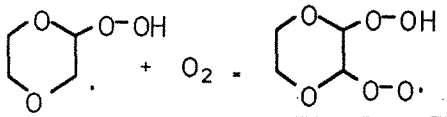
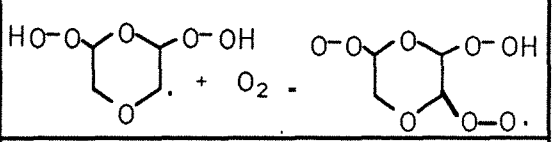
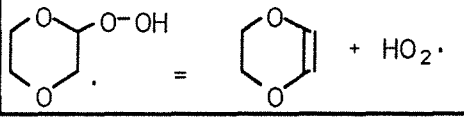
1-1		3-3	
1-2		4-1	
2-1		4-2	
2-2		5-1	
2-3		5-2	
2-4		6-1	
2-5		7-1	
3-1		8-1	
3-2			

Tableau 7a :
Processus élémentaires

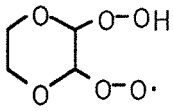
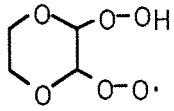
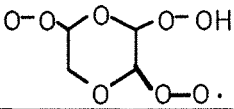
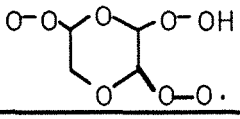
1	 = 2 CH_2O + · H + 2 CO + 2 OH·
2	 = C_2H_4 + H· + 2 CO_2 + 2 OH·
3	 = CH_2O + 2H· + 2 CO + CO_2 + 3 OH ·
4	 = CH_2CHOOH + H· + CO + CO_2 + 2 OH·

Tableau 7b:
Réactions de branchement

Tableau 7:
Réactions mises en jeu dans le mécanisme d'oxydation du 1,4-dioxanne .

Remarque:Dans le but de faciliter la lecture de ces tableaux, les atomes de carbone et d'hydrogène ne sont pas représentés

Réactions	ΔrH°(500K) (kcal/mol)	ΔrS°(500K) (cal/mol.K)	Kc (500K) (mol,l)
1-1	-35,1	-36,3	$1,0.10^{9}$
1-2	-20,4	5,9	$1,7.10^{10}$
2-1	6,7	7,1	$4,3.10^{-2}$
2-2,2 3,2-4	6,7	5,8	$2,1.10^{-2}$
2-5	6,7	4,8	$1,3.10^{-2}$
3-1,4-1,5-1	-35,7	-39,1	$4,5.10^{8}$
3-2	11,3	36,4	25
3-3	-16,3	29,7	$1,0.10^{12}$
4-2	-8,8	28,0	$2,1.10^{8}$
5-2	-26,3	27,8	$9,1.10^{15}$
6-1	-29,1	24,8	$1,4.10^{18}$

Tableau n°8

Données thermochimiques des différents processus du tableau 7

(Les calculs correspondants sont présentés en Annexe II).

Réactions	A(l,mol,s)	E(kcal/mol)	k_{direct} (500K,s^{-1})	$k_{inverse}$ (l,mol,s)
1,3,4,5-1	$10^{9,5}$	0	$3,0.10^{6}$	3,2
1-2	$10^{8,5}$	6	$7,2.10^{2}$	$4,4.10^{-5}$
2-1	$10^{8,2}$	16,5	93.10^{-3}	$2,2.10^{2}$
2-2	$5,6.10^{13}$	23	$3,6.10^{3}$	$1,7.10^{5}$
2-3	$5,6.10^{13}$	27	88	$4,1.10^{3}$
2-4	$5,6.10^{13}$	25	$6,6.10^{2}$	$3,1.10^{4}$
2-5	$2,8.10^{13}$	40	$9,2.10^{-5}$	$7,1.10^{-3}$
3-2	$4.2.10^{14}$	20	$7.1.10^{5}$	$2.8.10^{4}$
3-3	$2,8.10^{13}$	19,3	$1,0.10^{5}$	$1,0.10^{-7}$
4-2	$2,8.10^{13}$	25,5	200	$9,1.10^{-7}$
5-2	$2,8.10^{13}$	7,3	$1,8.10^{10}$	$2,0.10^{-6}$
6-1	$1,4.10^{13}$	10	$6,0.10^{8}$	$4,3.10^{-10}$

Tableau n°9

Constantes cinétiques des différents processus du tableau 7

(Les calculs correspondants sont présentés en Annexe II).

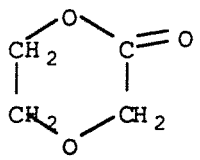
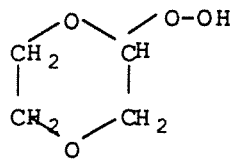
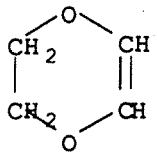
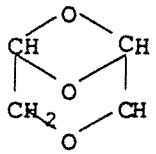
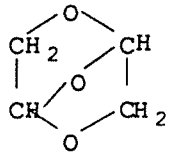
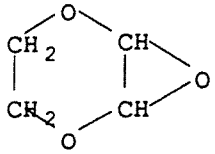
Produit	Expression de la vitesse initiale de formation.	Rapport entre la vitesse initiale de formation du produit considéré et celle de CO.
CO	$2*(k_{3-1}(.Q_1OOH) + k_{4-1}(.Q_2OOH))$	/
	$k_{6-1}(.Q_4OOH)$	$2.0.10^{-8}$
	$k_{2-1}(RO_2)$	$1.7.10^{-6}$
	$k_{3-2}(.Q_1OOH)$	0.1
	$k_{4-2}(.Q_2OOH)$	$1.0.10^{-6}$
	$k_{5-2}(.Q_3OOH)$	0.1
	$k_{3-3}(.Q_1OOH)$	$1.6.10^{-2}$

Tableau n°10

Comparaison des vitesses de formation des produits stables supposés se former d'après le mécanisme du tableau n°7

(Le détail des calculs est présenté en Annexe II).

422 - Formation des époxydes

La formation du 2,3-époxy-1,4-dioxanne à partir du radical $^{\bullet}Q_1OOH$, via le processus 3-3, et celle du 2,6-époxy-1,4-dioxanne à partir du radical $^{\bullet}Q_2OOH$, via le processus 4-2, pourraient être envisagées, mais la vitesse de ces réactions est beaucoup plus faible que la formation de CO, ce qui rend compte du fait qu'aucune trace de ces produits n'a été décelée lors de nos analyses.

Le principal produit qui découle du radical $^{\bullet}Q_3OOH$ formé par l'isomérisation 2-4 est le 2,5-époxy 1,4-dioxanne par le processus 5-2. En effet, la constante de vitesse de ce processus est nettement plus importante que celle de la réaction d'addition d'oxygène correspondante (processus 5-1), de sorte que le 2,5-époxy 1,4-dioxanne devrait être un des produits mineurs de cette oxydation avec une vitesse de formation dix fois plus faible que celle de CO.

Comme aucune trace de 2,5-époxy 1,4-dioxanne n'a jamais été détectée lors de nos travaux, il est difficile de savoir si cette analyse ou le mode de prélèvement d'échantillons correspondants sont fiables. Mais, comme le bilan de matière semble être correctement vérifié, les quantités de peroxyde qui pourraient être apparues doivent cependant rester limitées.

423 - Formation du dioxène

Un des traits importants de nos résultats expérimentaux est la non formation de composés insaturés durant la réaction lente, alors que ce sont les produits principaux de beaucoup d'oxydations [3, 4].

Dans le but d'appuyer ce fait expérimental, il est utile de mentionner quelques remarques:

Comme nous avons détecté sans problème le 1,4-dioxène après les flammes froides, nous pouvons considérer que l'analyse et la prise d'échantillon correspondantes sont fiables. Nous n'avons pas pu vérifier directement la stabilité de ce produit dans le mélange réactionnel. Mais, le dioxène devrait être extrêmement réactif pour être entièrement consommé lorsque seulement 10% de l'oxygène a réagi. De plus, dans l'étude que nous décrirons plus loin de la réaction du 1,4-dioxanne et du chlore, on observe le 1,4-dioxène comme produit principal de la réaction jusqu'à environ 200°C. Ceci semble prouver la stabilité du dioxène à une température similaire à celle de cette étude en présence d'un oxydant qui est considéré généralement comme plus réactif que l'oxygène.

Ce résultat expérimental ne concorde pas parfaitement avec nos estimations des constantes de vitesse qui montrent que la vitesse de la décomposition 3-2 conduisant à la formation de

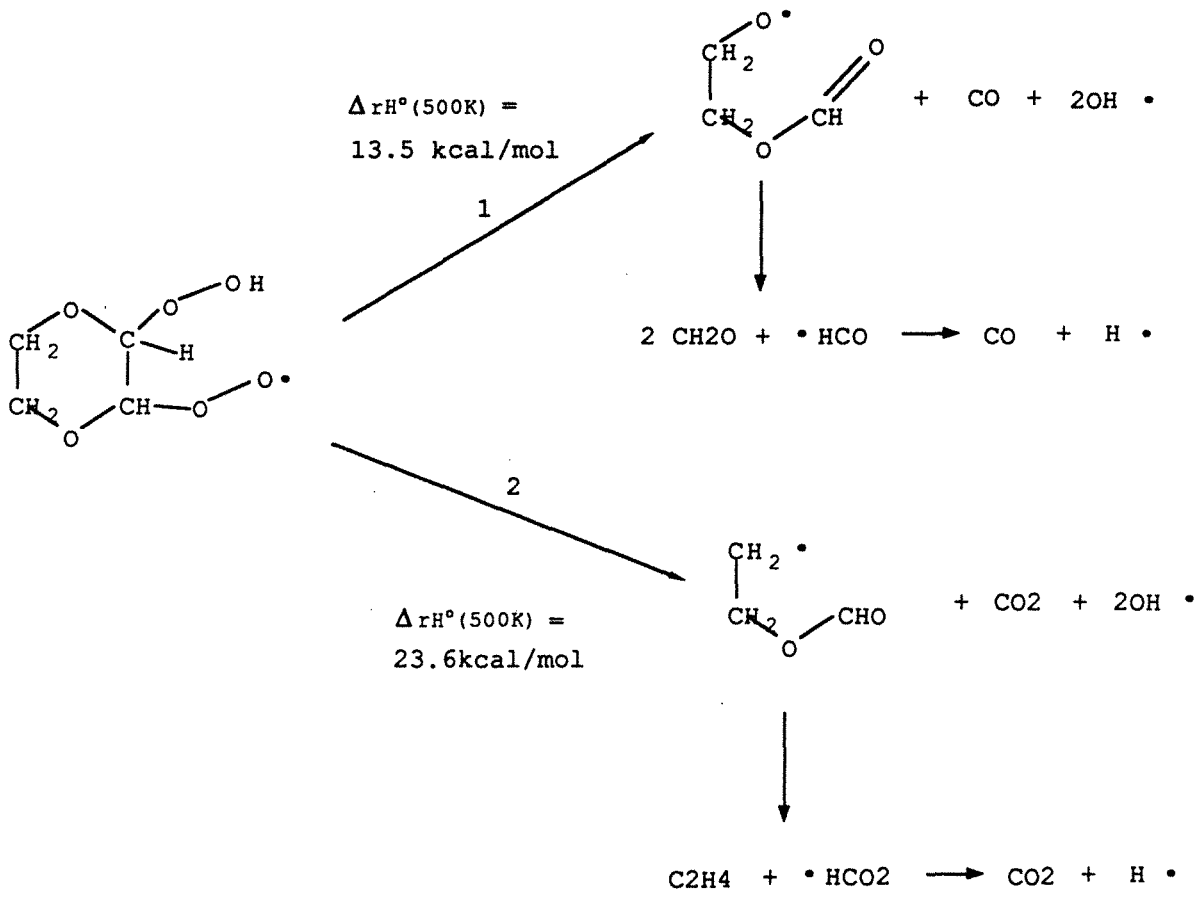
dioxène est seulement dix fois plus faible que celle de l'addition d'oxygène menant au monoxyde de carbone.

Néanmoins, la valeur élevée de l'énergie d'activation du processus 3-2 (20 kcal/mol [36]) pourrait expliquer que le dioxène ne soit pas détecté lors de la réaction lente et que durant la flamme froide, à plus haute température, sa formation commence à être observée.

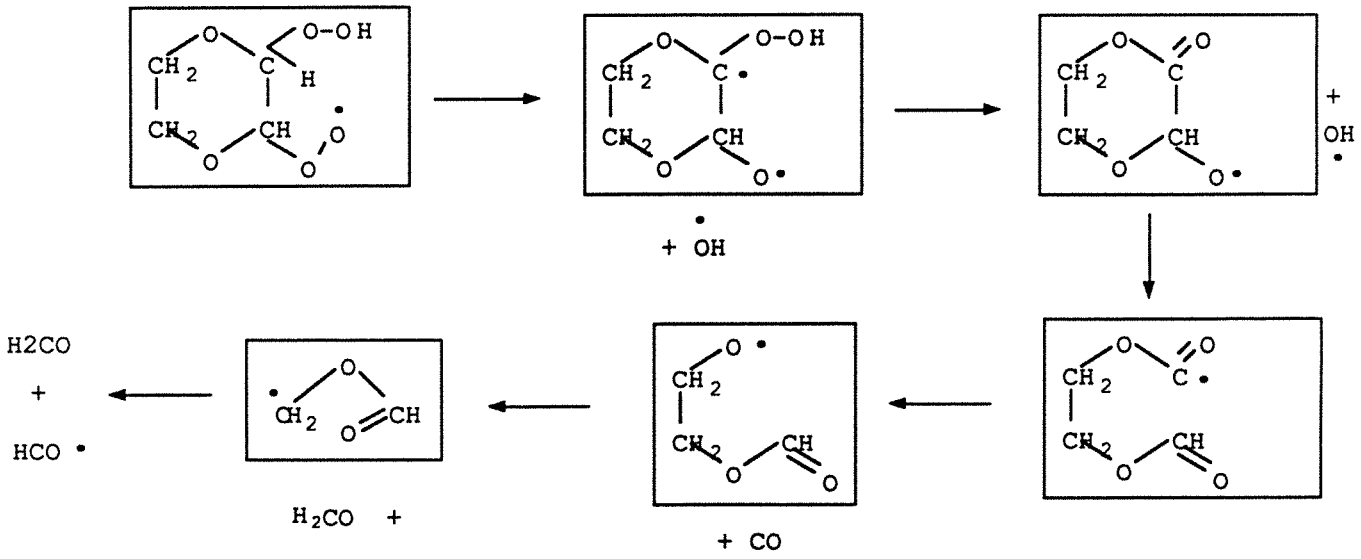
424 - Processus de branchement et formation de CO, CO_2 et H_2CO

Le second trait important de cette étude expérimentale est le caractère primaire marqué de CO, CO_2 et H_2CO. En effet, dans beaucoup d'études sur l'oxydation de composés organiques, une interprétation du caractère primaire de ces produits est assez difficile à trouver.

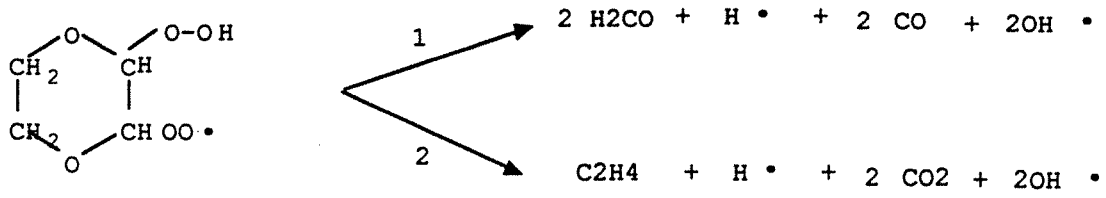
Le processus prépondérant à partir du radical $^{\bullet}Q_1OOH$ est l'addition d'oxygène selon le processus 3-1 qui conduirait par la suite aux processus de branchement suivants :



Les processus de branchements précédents sont une succession de processus élémentaires. Par, exemple, le branchement 1 peut se décomposer en la suite de processus décrits ci-après:

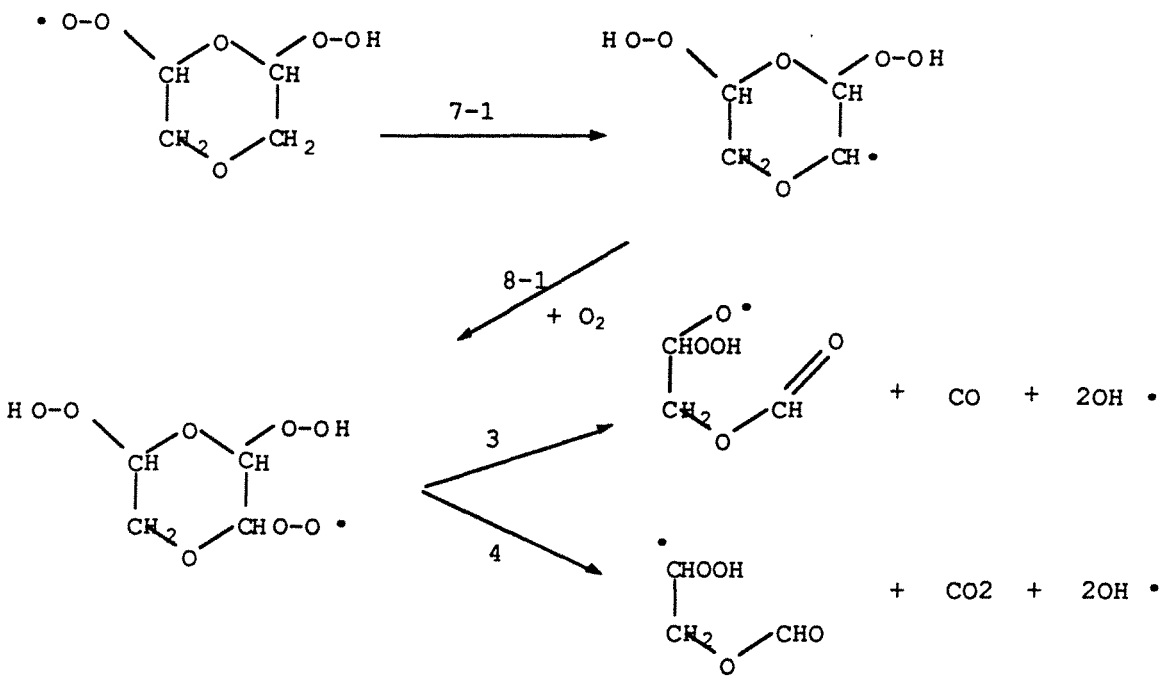


Des processus de branchement similaires ont été déjà proposés dans le cas de l'oxydation de certains alcanes, le néopentane et le n-heptane [37-38], avec des estimations des constantes de vitesses qui montrent que ces processus sont des chemins réactionnels prépondérants à partir du radical peroxyhydroperoxyalcoyle. Les étapes réactionnelles déduites des branchements 1 et 2 peuvent se résumer par les équations ci-dessous :

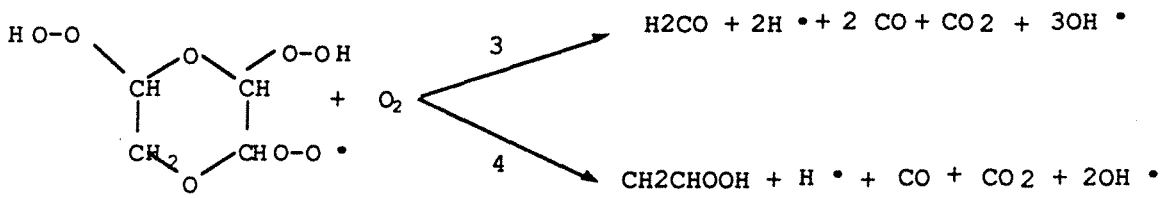


La réaction principale qui découle du radical $^{\bullet}Q_2OOH$ obtenu par l'isomérisation 2-3 est une addition d'oxygène par la voie 4-1.

Après une isomérisation et une autre addition d'oxygène, le radical peroxydihydroperoxydioxanyle ainsi obtenu pourrait réagir suivant des processus de branchement similaires à ceux décrits ci-après :



Si on considère la décomposition ultérieure des radicaux $^{\bullet}OCHO_2H—CH_2—OCHO$ et $^{\bullet}CHO_2H—CH_2—OCHO$ par des processus similaires à ceux décrits précédemment, on peut résumer les processus déduits des branchements 3 et 4 par les équations suivantes :



Ainsi, les processus de branchement décrits ci-dessus semblent expliquer la formation des principaux produits CO, CO_2 et H_2CO que nous avions trouvés lors de nos travaux expérimentaux, et permettent d'expliquer facilement leur caractère primaire, ceci grâce à la structure de la molécule de dioxanne qui contient déjà deux atomes d'oxygène.

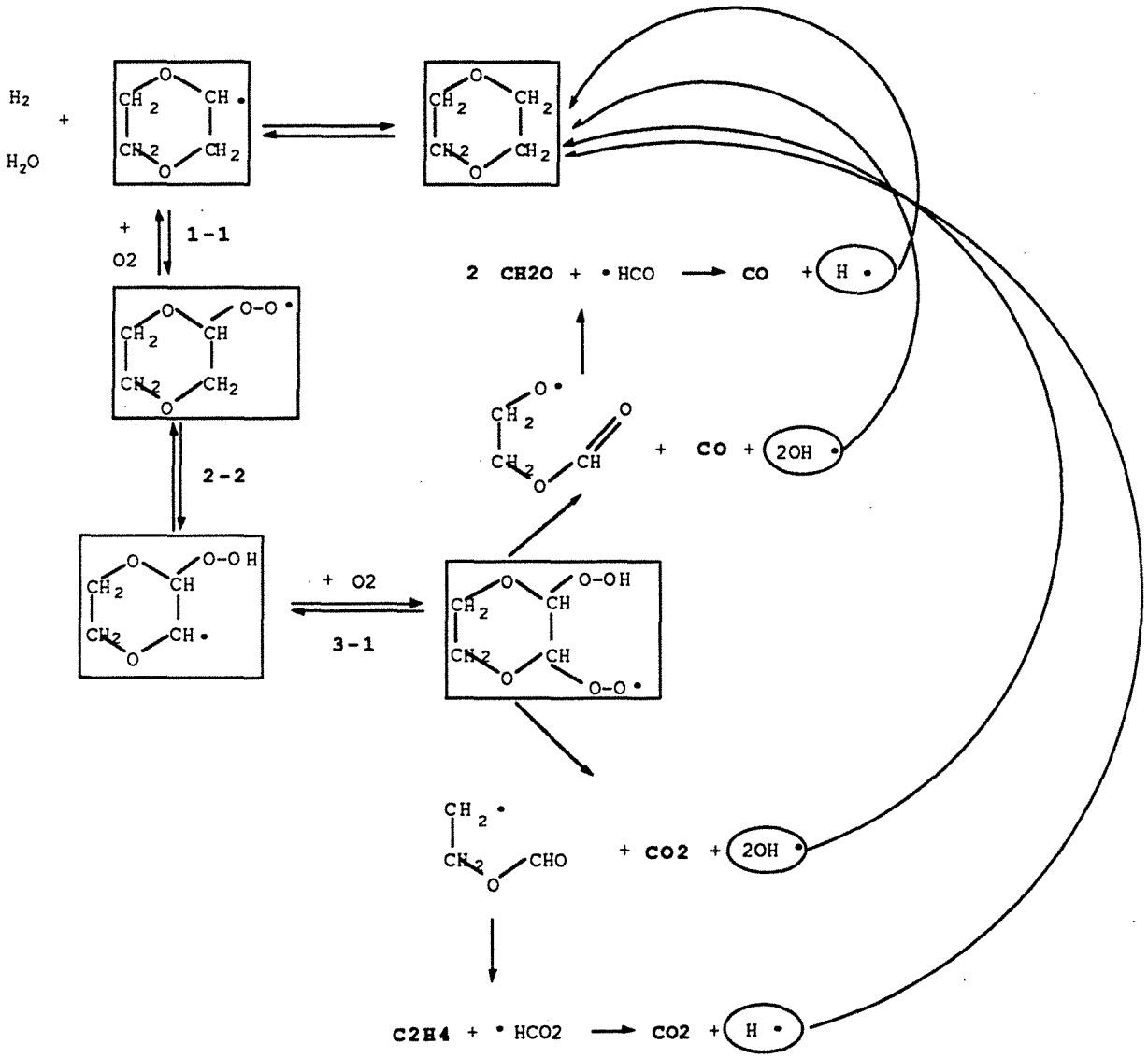
Ces branchements régénèrent les porteurs de chaines "actifs" H• et OH• qui permettent d'expliquer la quantité importante de H_2O formée ainsi que la présence de H_2 (H• doit réagir très rapidement avec l'oxygène, ce qui explique les relativement faibles quantités d'hydrogène observées).

5 - CONCLUSION SUR L'OXYDATION DU DIOXANNE

Cette étude a montré que le 1,4-dioxanne présente en présence d'oxygène des auto-inflammations et des flammes froides à partir de 200 °C, c'est-à-dire à une température nettement inférieure à celle où ces phénomènes apparaissent pour la plupart des hydrocarbures.

Les produits de la réaction lente 1,4-dioxanne-oxygène sont CO, CO_2, H_2CO, C_2H_4, H_2O et H_2 qui présentent tous un caractère primaire. Contrairement à l'oxydation de beaucoup de composés organiques, on n'observe la formation ni de dérivés oxygénés du dioxanne (hydroperoxydes, époxydes, lactones...), ni de l'alcène conjugué lors de la réaction lente.

Un calcul utilisant les méthodes de la cinétique thermochimique a permis l'estimation des constantes de vitesse des principaux processus qui pouvaient être écrits a priori dans un mécanisme radicalaire de l'oxydation du dioxanne. Ce calcul a montré que les principaux processus de propagation qui conduisent aux produits expérimentalement détectés et expliquent leur caractère primaire sont les suivants:



Cette propagation implique l'intervention de processus de branchements vrais de coefficient linéaire de branchement au moins égal à 3 (un radical générant trois radicaux).

Le rôle dominant de ces processus de branchement avec un coefficient de branchement élevé, qui est certainement favorisé par la structure même de la molécule de 1,4-dioxanne, pourrait expliquer la réactivité importante de ce composé avec l'oxygène et qui transparaît dans la localisation des auto-inflammations et des flammes froides dans le diagramme pression-température.

3ème Partie

REACTIONS
EN PHASE GAZEUSE
DU CHLORE ET DU 1,4-DIOXANNE

1 - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Bien que le chlore gazeux soit utilisé dans une grande variété de procédés en chimie organique et qu'il risque de former des mélanges auto-inflammables avec les vapeurs de la plupart des solvants employés, il n'existe dans la littérature qu'un nombre très limité d'études sur les réactions des mélanges gazeux de chlore et d'une vapeur organique.

Les études qui sont publiées présentent des déterminations de températures d'auto-inflammation dans le chlore [39-43], des tracés des limites d'inflammabilité en fonction de la composition des mélanges [8-9 et 44-50] ou des tests de détonabilité [51]; ceci pour un certain nombre de composés organiques: CH_4, C_2H_4, CH_2Cl_2, CH_3Cl, C_2H_6, C_3H_6, C_6H_6, 1,2-$C_3H_6Cl_2$, C_2H_5OH, CH_3COOH...

En outre, Gustin [8] a observé que certaines des mesures expérimentales publiées dans la littérature s'avèrent être erronées probablement à cause de problèmes dans le mode opératoire utilisé (difficultés d'homogénéïsation des mélanges contenant du chlore).

Pour ce qui concerne l'interprétation mécanistique des réactions avec le chlore, il faut noter la publication de Revsin [52] qui a proposé, pour expliquer l'apparition des auto-inflammations dans les mélanges acétylène-chlore en présence de petites quantités d'oxygène, des processus radicalaires en chaînes qui incluent un branchement dégénéré.

En ce qui concerne plus particulièrement les mélanges chlore-dioxanne, les limites d'inflammabilité et des données sur les surpressions d'explosion ont été déterminées par Gustin [8].

2 - ETUDE EXPERIMENTALE

Ce travail expérimental se divise en deux parties :

Une première étude, réalisée à l'aide d'un réacteur fermé, comprend une détermination des caractéristiques des différents phénomènes thermiques qui peuvent se produire dans les mélanges chlore-dioxanne ainsi qu'une étude de l'influence de divers paramètres (état des parois, présence d'oxygène...) sur la position des limites qui séparent dans le plan pression-température les différentes zones où sont observés chacun de ces phénomènes.

Une seconde étude, mise en oeuvre en réacteur ouvert, consiste en une étude qualitative et quantitative des produits formés lors de la réaction lente du chlore avec le dioxanne.

21 - Etude des phénomènes thermiques

211 - Méthode expérimentale

Ce travail a été réalisé selon une méthode expérimentale analogue à celle utilisée lors de l'étude des réactions d'oxydation du 1,4-dioxanne décrite dans la partie précédente.

Les essais ont été effectués dans un réacteur statique en verre "Pyrex" de forme sphérique et de volume 250 cm^3 (fig. 18). Le chauffage du réacteur est assuré par des résistances Thermocoax. La régulation de température est assurée par un régulateur électronique à thyristors. Un thermocouple chromel-alumel de régulation est positionné entre la paroi du réacteur et les coquilles de résistances.

Pour éviter toute condensation de dioxanne sur les points froids du réacteur, nous avons recouvert de cordon chauffant en amiante toutes les parties du réacteur où il n'avait pas été possible de placer de la gaine Thermocoax. Le réacteur a été entièrement calorifugé avec de la laine de verre et placé dans une boîte en acier. Dans ces conditions, la pression partielle de dioxanne vaporisé dans de l'azote varie linéairement en fonction du volume de liquide introduit jusqu'à 80 Torr à 100 °C et 250 Torr à 200 °C; ce qui montre que tout le dioxanne se vaporise bien.

Lors de la détermination des différents phénomènes thermiques, nous avons utilisé un thermocouple intérieur pour suivre les variations de température suivant la méthode utilisée lors de l'étude des réactions d'oxydation ; mais pour éviter tout effet catalytique, ce thermocouple a été supprimé dès que les phénomènes observés ont été suffisamment bien définis.

Les variations de pression sont suivies par un capteur de pression Air Liquide (TB 801, 0-2 bar) à faible temps de réponse relié à un enregistreur rapide.

Comme le réacteur est placé dans une boîte métallique dont toutes les ouvertures sont obstruées par de la laine de verre, il peut être soit totalement maintenu dans l'obscurité, soit éclairé par une petite ampoule à iode de puissance 10 W dont le spectre d'émission débute à 300 nm.

212 - Description des phénomènes thermiques observés

Nous avons étudié les phénomènes thermiques dans des mélanges chlore-dioxanne pour des teneurs en dioxanne comprises entre 20 et 50%, des températures de 80 à 300°C et des pressions de 5 à 400Torr et nous avons pu observer uniquement deux phénomènes distincts, l'auto-inflammation et la réaction lente.

2121 - L'auto-inflammation

Les auto-inflammations se caractérisent par une violente montée en pression et en température, précédée par des temps d'induction variables et accompagnée par une émission lumineuse de couleur orangée.

a) Etude des profils de montée en pression

(Pour faciliter les comparaisons de nos résultats avec ceux d'autres études sur les inflammations du dioxanne, nous utiliserons, dans ce sous-chapitre, le bar comme unité de pression.)

Nous allons étudier les paramètres caractéristiques des profils de montée en pression pour des auto-inflammations dans des mélanges de température initiale comprise entre 100 et 200 °C. La connaissance de ces paramètres, tout particulièrement des pressions maximales d'explosion et des vitesses maximales de montée en pression, est très utilisée dans les calculs de dimensionnement des évents [53].

La figure 19 présente un exemple de différents profils de montée en pression lors d'auto-inflammations à 150 °C de mélanges de diverses compositions.

α/ Etude des pressions finales après explosion

La figure 20 présente les variations de la pression finale après explosion en fonction de la teneur en dioxanne du mélange pour une pression initiale de 0,13 bar et une température de 200 °C. On constate que la pression finale après explosion est un paramètre qui présente une bonne reproductibilité. On obtient un maximum pour des teneurs de dioxanne du mélange entre 30 et 40 %. Des essais complémentaires ont montré que la pression finale après explosion ne dépend pas de la température du réacteur, mais uniquement de la pression initiale et de la composition du mélange.

β/ Etude des pressions maximales d'explosion

Nous avons mesuré les variations de la pression maximale d'explosion en fonction de la teneur en dioxanne du mélange pour différentes conditions initiales :

courbe n° 1	T = 200 °C	P_i = 0,40 bar
courbe n° 2	T = 200 °C	P_i = 0,26 bar
courbe n° 3	T = 150 °C	P_i = 0,40 bar

Dans le but de pouvoir reporter sur le même graphe tous les points obtenus quelles que soient les conditions initiales, nous avons normé chacune des trois courbes par rapport à son maximum. Ainsi, nous avons reporté sur la figure 21, les variations par rapport à la teneur en dioxanne du mélange de $P_{max}/2,4$ pour la courbe n° 1, de $P_{max}/1,6$ pour la courbe n° 2 et de $P_{max}/2,2$ pour la courbe n° 3.

On constate ainsi que les pressions maximales d'explosion dépendent fortement de la pression initiale et de la composition du mélange.

On observe un maximum pour des teneurs en dioxanne du mélange comprises entre 20 et 25 %, c'est-à-dire pour les mêmes compositions que dans le cas d'inflammations provoquées [8]. Les pressions maximales d'explosion peuvent atteindre des valeurs jusqu'à 6 fois plus importantes que les valeurs des pressions initiales correspondantes et dépendent du volume du réacteur et du matériau constituant les parois.

γ/ Etude des vitesses maximales de montée en pression

Nous avons mesuré les variations de la vitesse maximale de montée en pression dans les mêmes conditions initiales que précédemment. En normant les courbes de la même manière que précédemment, nous avons reporté, sur la figure 22, les variations par rapport à la teneur en dioxanne du mélange de $(\Delta P/\Delta t)_{max}/258$ pour la courbe n° 1, de $(\Delta P/\Delta t)_{max}/123$ pour les courbes n° 2 et n° 3.

Etant donné la géométrie de notre appareillage (figure 18), les vitesses maximales de montée en pression que nous mesurons sont éventuellement diminuées par rapport aux vitesses qui seraient mesurées avec un capteur dont la membrane affleurerait juste à la paroi du réacteur.

On constate ainsi que la vitesse maximale de montée en pression est un paramètre qui augmente sensiblement avec la pression initiale du mélange.

Ces vitesses de montée en pression peuvent se corréler avec les pressions maximales d'explosion. En effet, elles présentent un maximum pour les mêmes compositions du mélange que ces dernières. Et, comme le montre la figure 23, elles varient linéairement en coordonnées logarithmiques en fonction des surpressions maximales d'explosion ($\Delta P = P_{max} - P_i$). La pente des droites obtenues ne semble pas dépendre de la température.

On retrouve ainsi, dans le cas d'auto-inflammations, la variation linéaire en coordonnées logarithmiques des vitesses maximales de montée en pression en fonction des surpressions maximales d'explosion qui est fréquemment constatée dans le cas des inflammations provoquées [8].

En considérant que les surpressions maximales d'explosion peuvent être obtenues approximativement par un calcul thermochimique [8, 54], cette corrélation est intéressante sur le plan pratique; en effet la connaissance des vitesses maximales de montée en pression est utilisée pour le dimensionnement des évents.

b) Les auto-inflammations à "haute" température

Entre 200 et 300 °C, on peut distinguer deux types d'auto-inflammation qui présentent des profils de pression soit analogues à ceux décrits précédemment, soit "atténués" avec une pression finale nettement plus faible que celle qui serait observée à plus basse température pour des pressions et compositions initiales identiques.

La figure 24 montre les profils de pression obtenus à 240 °C, pour une auto-inflammation "atténuée" (P_i = 180 Torr) et pour une auto-inflammation "normale" (P_i = 220 Torr).

c) Les produits formés lors des auto-inflammations

Après une auto-inflammation, on observe un dépôt de noir de carbone sur les parois. Nous avons pu constater qu'après une série d'auto-inflammations de mélanges équimolaires, on obtient une couche de charbon assez fine et translucide, alors que des auto-inflammations de mélanges riches en chlore conduisent à la formation d'une couche épaisse et opaque de "charbon gras". Cette couche de suie peut être détruite en chauffant à 500 °C le réacteur rempli d'oxygène pur.

Le tableau n° 11 présente une analyse quantitative de produits carbonés formés après auto-inflammation (le formol n'a pas été recherché).

Produit	CO	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	CH_4	C_3H_6	CH_3Cl	C_2H_4O	C_2H_3Cl
Pression partielle (Torr)	15	5	0,15	0,02	0,05	0,04	0,75	0,27	0,55

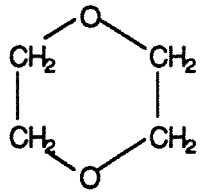
Tableau n° 11

Analyse quantitative des produits carbonés obtenus après auto-inflammation d'un mélange équimolaire de chlore et de dioxanne, P_i = 70 Torr, T = 130 °C.

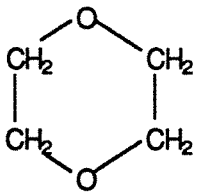
(Les analyses ont été effectuées à l'aide des chromatographes utilisés pour l'analyse des produits de pyrolyse décrits en Annexe I).

Les analyses à l'aide du couplage GC-MS ont mis en évidence la formation de quantités importantes d'acide chlorhydrique ainsi que des traces de CH_2Cl_2, C_2H_5Cl, CH_3-CCl=O, CH_2=CH-CCl=O, CH_2Cl-CH_2Cl et de dioxène.

Les deux équations stoechiométriques suivantes permettent de rendre compte des principaux produits formés lors d'une auto-inflammation:

*  $+ 4Cl_2 = 2CO + 8HCl + C$ (1)

Le symbole C représente un composé solide polycyclique de formule $C_xY_yO_zCl_w$, avec y, z et w petits devant x, et w étroitement lié à la richesse en chlore du mélange.

*  $+ 2Cl_2 = 2CO + 4HCl + C_2H_4$ (2)

La première équation permet de rendre compte:

- de la position du maximum des courbes d'évolution des pressions maximales et des vitesses maximales de montée en pression en fonction de la composition pour des mélanges environ 20% dioxanne, 80% chlore [8],
- de la pression finale après explosion et de la quantité de monoxyde de carbone formé observés pour cette composition,
- de l'importante formation de suies observées pour des mélanges riches en chlore.

La seconde équation qui traduit probablement la décomposition thermique du dioxanne durant l'auto-inflammation permet de rendre compte:

- de la position du maximum des courbes d'évolution des pressions finales en fonction de la composition pour des mélanges environ 30% dioxanne, 70% chlore, l'équation 2 conduisant à un accroissement du nombre de moles plus important que l'équation 1,
- des plus faibles pressions maximales et des vitesses maximales de montée en pression pour les mélanges moins riches en chlore, en effet l'équation 2 qui est exothermique de 53,25 kcal/mol conduit à des températures maximales d'explosion plus faibles que l'équation 1 qui est exothermique de 153,99 kcal/mol,
- de la plus faible formation de suies observées pour des mélanges équimolaires.

Pour ce qui concerne les auto-inflammations de "haute" température, les pressions finales après explosion sont nettement plus faibles que celles qui seraient déduites des équations (1) et (2), et on observe une formation d'éthylène environ 10 fois plus faible que celle mesurée lors d'une

auto-inflammation normale ; par contre, le couplage GC-MS détecte des quantités nettement accrues de produits mono- ou poly-chlorés. Ces produits lourds se déposent probablement sur les parois et ne réagissent plus durant l'auto-inflammation, ce qui expliquerait que les pressions finales soient plus faibles qu'à plus basse température.

2122 - La réaction lente

La réaction lente est caractérisée par un profil de température plat et par une légère diminution de la pression totale dans le réacteur en fonction du temps de séjour (jusqu'à 15 % de diminution par rapport à la pression initiale). Lors de la réaction lente qui a lieu pendant le temps d'induction qui précède une auto-inflammation, on observe que la vitesse de la diminution de la pression croît avec le temps de séjour du mélange dans le réacteur.

a) Recherche d'un coefficient négatif de température

Les mélanges hydrocarbure-oxygène présentent fréquemment une zone de coefficient négatif de température, c'est-à-dire un domaine de température où le tracé du logarithme du maximum de vitesse de la réaction lente en fonction de l'inverse de la température passe par un maximum, puis par un minimum avant de croître à nouveau. Une relation entre l'existence de cette zone de coefficient négatif de température et l'existence de flammes froides a été mise en évidence par une modélisation mathématique [32, 55] ; elle semble également corrélée expérimentalement sur un certain nombre d'exemples.

Etant donné qu'aucune information théorique ou expérimentale ne permet de savoir si les comportements des mélanges avec le chlore et avec l'oxygène sont régis par des lois analogues, il était intéressant de vérifier si un système chloré pour lequel on n'observe pas de flamme froide, comme les mélanges chlore-dioxanne, ne présentait pas de domaine de coefficient négatif de température.

Ainsi, nous avons tracé (fig. 25) le logarithme du maximum de la vitesse de réaction lente en fonction de l'inverse de la température pour des mélanges équimolaires entre 100 et 140 °C, c'est-à-dire juste avant la limite d'auto-inflammation.

On constate que cette courbe ne présente aucun coefficient négatif de température.

b) Produits de la réaction lente juste avant une auto-inflammation

Une étude détaillée des produits de la réaction lente mise en oeuvre en réacteur dynamique sera développée plus loin ; néanmoins, nous allons présenter, dans ce paragraphe, une analyse

qualitative des produits de la réaction lente juste avant une auto-inflammation en réacteur statique.

La figure 26 présente un chromatogramme obtenu par couplage GC-MS des produits de la réaction lente en mélange équimolaire à 100 °C, juste avant l'auto-inflammation.

On constate que le dioxène est le produit prépondérant, et il est intéressant de noter la formation d'acétylène et de glyoxal.

213 - Etude du diagramme pression-température

Nous avons étudié l'influence de la composition du mélange et de l'état de la paroi sur le tracé de la limite, dans le plan pression-température, entre les zones d'auto-inflammation et de réaction lente dans un domaine de température de 80 à 300 °C pour des pressions comprises entre 5 et 400 Torr.

La figure 27 présente la limite obtenue en mélange équimolaire dans un réacteur maintenu dans l'obscurité et dont les parois sont gardées propres par traitement à l'oxygène pur à 500 °C après chaque auto-inflammation. On constate sur cette figure que les mélanges chlore-dioxanne présentent des auto-inflammations dès 100 °C, traduisant ainsi leur très importante réactivité. En effet, dans des conditions expérimentales analogues, la limite où on commence à observer des phénomènes thermiques dans les mélanges chlore-dioxanne se situe à plus de 100 °C en-dessous de celle que nous avions déterminée dans les mélanges oxygène-dioxanne.

2131 - Influence de l'état des parois

Les figures 28 et 29 présentent respectivement les limites d'auto-inflammation obtenues dans un réacteur dont les parois sont recouvertes de charbon d'apparence grasse par auto-inflammations de mélanges riches en chlore et dans un réacteur dont les parois sont recouvertes d'une fine couche de charbon d'apparence sèche par auto-inflammations de mélanges équimolaires.

La figure 30 montre l'influence de l'état des parois sur les limites d'auto-inflammation. On constate que dans des conditions expérimentales identiques, un réacteur dont les parois sont recouvertes de charbon d'apparence sèche conduit à une limite légèrement inférieure en température à celle obtenue en réacteur propre. Par contre, cette limite se situe à des températures sensiblement plus hautes dans le cas du réacteur dont les parois sont recouvertes de charbon d'apparence grasse.

Parallèlement, pour tester la faisabilité d'un explosimètre métallique où les effets de parois seraient limités, nous avons introduit à l'intérieur de notre réacteur des copeaux d'Hastelloy . Nous n'avons observé aucune influence de la présence de ces copeaux sur la limite d'auto-inflammation.

2132 - Influence de la composition du mélange

La figure 31 montre les limites d'auto-inflammation obtenues pour des mélanges équimolaires et pour des mélanges contenant 20 % de dioxanne et 80 % de chlore. On constate que les deux courbes peuvent être considérées comme confondues, étant donné l'imprécision sur les mesures. Ainsi, dans une zone de composition moyenne, la limite dans le plan pression-température entre la réaction lente et l'auto-inflammation ne semble pas dépendre sensiblement de la composition du mélange chlore-dioxanne.

2133 - Influence de la lumière

La figure 32 présente les limites d'auto-inflammation obtenues pour des mélanges équimolaires dans un réacteur aux parois propres, soit maintenu dans l'obscurité, soit éclairé par une petite ampoule à iode de puissance 10 W, qui présente une faible puissance d'émission à la longueur d'onde d'absorption maximale du chlore gazeux (330nm), puisque cette longueur d'onde se situe au tout début du spectre d'émission de l'ampoule. On constate que le réacteur éclairé conduit à une limite légèrement inférieure en température à celle obtenue en réacteur maintenu dans l'obscurité.

En outre, nous avons observé une auto-inflammation à température ambiante dans un ballon sphérique de volume 250 cc exposé à la lumière du jour. Ce ballon était rempli de 30 Torr de dioxanne, la pression de vapeur saturante du dioxanne, et le mélange s'est enflammé lorsque nous avons introduit le chlore à une pression d'environ 100 Torr. Nous avons observé une vive flamme orangée et la paroi du ballon a été recouverte d'un dépôt de carbone. Nous n'avons plus réussi à obtenir d'autres auto-inflammations dans le ballon ainsi charbonné.

214 - Résumé et conclusion

On observe dans les mélanges chlore-dioxanne, en réacteur statique, deux phénomènes thermiques distincts, la réaction lente et l'auto-inflammation. L'auto-inflammation est caractérisée par une violente montée en température et en pression, par une émission lumineuse orangée et par un important dépôt de carbone sur les parois. On observe des auto-inflammations dès 100 °C en réacteur maintenu dans l'obscurité. Au-dessus de 200 °C, on a pu noter l'apparition d'auto-inflammations avec des profils de montée en pression "atténués".

Une étude de la limite entre les auto-inflammations et la réaction lente dans le plan pression-température a montré que la composition du mélange n'a pas d'influence sur l'apparition des auto-inflammations ; par contre, l'état des parois et l'éclairement du réacteur semblent être des paramètres déterminants pour la réactivité de ces mélanges.

22 - Etude de la réaction lente

221 - Méthode expérimentale

La réaction lente entre le chlore et le dioxanne a été mise en oeuvre en phase gazeuse dans un réacteur en pyrex, continu, isotherme, isobare, isochore et parfaitement agité. Le montage qui est présenté ci-dessous et dont un schéma simplifié est présenté figure 33 a permis d'explorer les conditions opératoires suivantes :

Température du réacteur : de 30 à 230 °C ; Pression dans le réacteur : 400 Torr ;
Temps de passage : de 1,4 à 6 s ; Pression partielle de dioxanne : 12 Torr ;
Pression partielle de chlore : de 2 à 40 Torr.

2211 - Le réacteur

L'élucidation d'un mécanisme réactionnel nécessite de bien maîtriser les variables d'état du système ; ceci explique que nous ayons fait le choix du réacteur continu agité, fonctionnant en régime permanent à température et pression constante et mis en oeuvre selon une technique maintenant classique au laboratoire.

Le réacteur auto-agité : La réaction a été étudiée dans un réacteur auto-agité par jets initialement conçu par Matras et Villermaux [56] et qui a fait depuis l'objet de diverses modifications.

Le gaz pénètre dans le réacteur sphérique par 4 tuyères disposées aux extrémités d'un injecteur en forme de croix situé au centre du réacteur. Les jets émis par les tuyères assurent l'agitation

du mélange. Le réacteur utilisé est représenté sur la figure 34. Il est en pyrex et de volume réactionnel égal à 75 cm^3. Les injecteurs ont un diamètre intérieur de 0,3 mm. On peut donc, d'après les critères définis par Matras considérer ce réacteur comme parfaitement agité pour des temps de passage de 0,8 à 7 secondes environ. Pour éviter les gradients thermiques à l'intérieur du réacteur, il faut adjoindre à celui-ci un échangeur annulaire permettant le préchauffage des réactifs [57].

2212 - Régulation et mesure de température

Le chauffage du réacteur est assuré par des résistances Thermocoax enroulées en forme de coquille sur la paroi même du réacteur [12] (fig. 35). La régulation de température est assurée par un régulateur électronique à thyristors à très faible temps de réponse. Un thermocouple chrome-alumel de régulation est positionné entre la paroi du réacteur et les coquilles de résistances. La température de réaction est mesurée par un thermocouple situé dans un doigt de gant situé à l'intérieur du réacteur, au centre de la croix d'injection.

Les réactifs sont préchauffés à la température du réacteur par un échangeur annulaire constitué de deux tubes concentriques (voir fig. 34), dont le chauffage est assuré par des résistances Thermocoax enroulées autour du tube de la même façon que dans le cas du réacteur, et dont le volume représente 1% de celui du réacteur.

2213 - Régulation et mesure des débits gazeux

a) Mise en oeuvre du dioxanne gazeux

Le dioxanne est entraîné sous forme vapeur par un courant d'azote qui barbote dans une colonne remplie de dioxanne liquide. Cette colonne de 40 cm de hauteur et de 6,5 cm de diamètre contient un fritté à travers lequel arrive l'azote et est surmontée par un cyclone pour éviter l'entraînement de gouttelettes liquides dans le réacteur. L'ensemble est réalisé en Pyrex. Des essais préliminaires nous ont permis de vérifier que sous la pression atmosphérique, cette colonne permet de saturer jusqu'à 2 l/min T.P.N. d'azote, c'est-à-dire plus que le débit maximum que nous avons utilisé pour cette étude. Cette colonne est plongée dans une cuve remplie d'eau thermostatée en-dessous de la température ambiante par un Polystat I (Bioblock Scientific) à thermomètre de contact complété par un serpentin relié à un cryostat.

b) Régulation des débits massiques

Les débits massiques d'azote et de chlore sont régulés tous deux par des régulateurs de débit massique (R.D.M. 280) fournis par Alphagaz.

Le débit massique de dioxanne est imposé par la température de la colonne et par le débit massique d'azote.

Remarque : pour éviter tout risque de corrosion du R.D.M. à chlore, la voie d'alimentation en chlore est conçue comme le montre le schéma ci-après.

Après chaque journée de manipulation, on effectue une série de purges à l'azote suivies de pompages sur toute l'installation jusqu'à la vanne d'arrêt 2. Entre deux journées de manipulation, toutes les parties comprises entre les trois vannes d'arrêt sont maintenues sous une surpression d'azote. Nous avons utilisé du chlore de qualité N 40 (CO_2 < 50 ppm, N_2 < 8 ppm, CH_4 < 6 ppm, et H_2O < 3 ppm, O_2 < 2 ppm et de l'azote de qualité C (H_2O < 3 ppm, O_2 < 5 ppm, C_nH_m < 1 ppm) fournis par Alphagaz - L'Air Liquide.

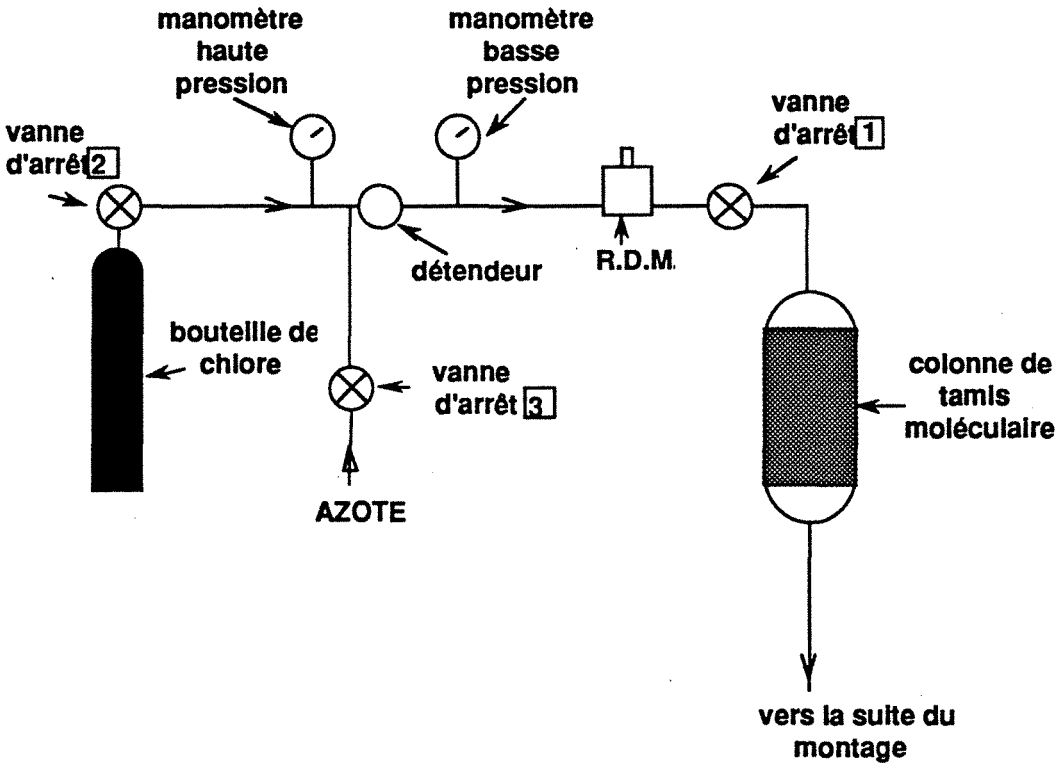


Schéma de la voie d'alimentation en chlore.

Une petite colonne en pyrex remplie de tamis moléculaire 5 Å permet d'éviter toute rétrodiffusion d'humidité jusqu'au R.D.M. (La régénération du desséchant est effectuée par pompage en chauffant la colonne à 300 °C).

c) Régulation des pressions

La pression dans le réacteur est régulée à 400 Torr, et comme la perte de charge dans la croix de l'injecteur est fonction du débit qui la traverse, il est nécessaire pour avoir une concentration constante de dioxanne dans le réacteur quel que soit le temps de passage, de réguler aussi la pression dans la colonne de saturation de l'azote en dioxanne. La valeur de la consigne correspondante a été fixée à 700 Torr.

Ces deux régulations sont assurées par des électrovannes (5835 W, Brooks) asservies respectivement pour le réacteur à un capteur de pression Barocell (Datametrics) et pour la colonne à un capteur de pression TB 801 utilisé aussi pour la mesure des pressions dans le réacteur statique. La circulation des gaz est assurée par une pompe à membrane à 2 étages connectés en série fabriquée par K.N.F. qui refoule à la pression atmosphérique vers un dispositif de lavage et d'aspiration des gaz.

2214 - Dispositif de prélèvement

Ce dispositif a subi plusieurs évolutions successives pour être le plus adapté possible aux produits de la réaction. En effet, en se basant sur les études de réactions avec le chlore précédemment effectuées au laboratoire, nous pensions que la réaction chlore-dioxanne serait surtout une pyrolyse du dioxanne accélérée par la présence de chlore et donc que les produits obtenus seraient principalement gazeux.

En fait, cette réaction forme des produits liquides à température ambiante qui peuvent être plus lourds que le dioxanne.

La figure 36 présente un schéma du dispositif de prélèvement finalement utilisé.

A la sortie du réacteur, le mélange réactionnel traverse une vanne trois voies, maintenue par un cordon chauffant à une température d'environ 40 °C pour éviter les condensations, qui le dirige :

* En régime permanent, pendant une durée de prélèvement mesurée, vers un piège à air liquide qui recueille tous les produits (sauf l'azote) qui sortent du réacteur. Lorsque ce prélèvement est terminé, on ajoute de l'acétone dans le piège, on réchauffe ce mélange jusqu'à la température ambiante et on l'analyse par les méthodes chromatographiques décrites en Annexe I. Une réaction complète, qui peut être explosive, du chlore avec l'acétone pour donner la chloroacétone se produit lors du réchauffement du piège et permet ainsi d'analyser le chlore par GC en même temps que les produits organiques.

* Pendant la mise en régime du réacteur, et entre les prélèvements, vers un réfrigérant et une ampoule de chromatographie qui constituent un by-pass. Le réfrigérant condense une partie importante des produits organiques formés, limitant ainsi les condensations dans le reste de l'installation. Il est néanmoins nécessaire de nettoyer fréquemment l'électrovanne et la pompe de sortie. Le liquide recueilli dans le ballon de récupération des condensats a été utilisé pour l'identification des produits formés, car celle-ci était plus aisée à effectuer à partir d'un mélange non dilué et en l'absence d'acétone (à cause de problèmes de séparation du dioxène et de la monochloroacétone).

Des prélèvements avec l'ampoule chromatographique ont permis de conclure à l'absence de produits légers.

222 - Analyse des produits de la réaction lente

2221 - Identification

Le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse a montré que les produits formés lors de la réaction lente chlore-dioxanne sont l'acide chlorhydrique, le dioxène, le monochlorodioxène, le monochlorodioxanne et différents isomères du dichlorodioxanne et du trichlorodioxanne. Les spectres de masse du dioxène, du monochlorodioxène, du monochlorodioxanne et d'un dichlorodioxanne sont présentés respectivement sur les figures 37, 38, 39 et 40. Une identification plus précise des dichlorodioxannes et des trichlorodioxannes nécessiterait des moyens supplémentaires d'analyse comme un couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie infrarouge.

La figure 41 présente un chromatogramme du liquide recueilli dans le ballon de récupération des condensats après avoir mis en oeuvre pendant plusieurs heures la réaction à 100 °C.

2222 - Bilan de matière

Dans le but de vérifier que tous les produits de la réaction lente ont été identifiés et correctement dosés, nous avons tenté d'établir un bilan de matière à fort avancement. Les résultats des analyses correspondantes sont présentés dans le tableau n° 12 (Nous n'avons pas effectué d'analyse quantitative de l'acide chlorhydrique formé).

Produit	Flux molaires entrants (mole/s)	Flux molaires sortants (mole/s)
dioxanne	$2,30.10^{-5}$	$1,58.10^{-5}$
monochlorodioxanne	0	$0,14.10^{-5}$
dioxène	0	$0,45.10^{-5}$
monochlorodioxène	0	$0,02.10^{-5}$
dichlorodioxanne	0	$0,07.10^{-5}$
chlore	$6,90.10^{-5}$	$6,30.10^{-5}$
---	---	---
flux total de carbone	$9,20.10^{-5}$	$9,04.10^{-5}$
flux total de chlore	$13,80.10^{-5}$	$13,96.10^{-5}$

Tableau n° 12

Etude de bilan de matière à fort avancement. (T_R = 150 °C; P_R = 400 Torr ; τ = 1,54 s ; P_{Cl_2} = 31 Torr ; $P_{dioxanne}$ = 10 Torr). Conversion du dioxanne : 32 %.

D'après ces résultats, le bilan carbone est vérifié à 2 % près, et si on considère que l'on forme une molécule d'HCl pour chaque atome de chlore fixé sur un cycle organique, on peut vérifier le bilan chlore à 2 % près.

Ainsi, comme on obtient un bilan de matière satisfaisant à fort avancement, on peut considérer que tous les produits importants de la réaction lente sont identifiés et correctement dosés.

2223 - Distribution des produits

Le tableau 13 montre la composition d'échantillons après réaction lente à 150 °C pour des mélanges riches en chlore (1) ou équimolaires (2).

Produit	Dioxène	Mono-chloro-dioxène	Mono-chloro-dioxanne	Di-chloro-dioxanne
% dans le total des produits formés (1)	70	3	19	8
% dans le total des produits formés (2)	57	—	43	—

Tableau n° 13

Distribution des produits de la réaction lente à 150 °C (P_R = 400 Torr; τ = 1,54 s ; P_{diox} = 10 Torr ; P_{Cl_2} = 31 Torr (1) ou P_{Cl_2} = 10 Torr (2)).

Cette étude montre que le dioxène est le produit principal de la réaction lente, ceci d'autant plus que la teneur en chlore du mélange est élevée, ce qui corrobore les résultats obtenus en réacteur statique dans le cas de la réaction lente juste avant auto-inflammation.

223 - Etude de l'influence des conditions opératoires

Les résultats qui sont présentés ci-après sont qualitatifs et fortement irreproductibles. Néanmoins, comme il n'existe dans la littérature aucune étude similaire sur une réaction lente chlore-produit organique carboné en phase gazeuse, nous avons décidé de présenter tout de même ces résultats en décrivant le plus fidèlement possible les faits expérimentaux de manière à poser les problèmes qui pourraient sous-tendre des études ultérieures.

2231 - Influence de la température

Il semble que l'on puisse distinguer trois zones de température où on observe différents comportements de la réaction.

a/ De 80 à 150 °C

Après conditionnement d'un réacteur neuf par balayage pendant plusieurs heures par un courant d'azote saturé en dioxanne, puis par le mélange réactionnel, on obtient des analyses des produits à la sortie du réacteur similaires à celles décrites ci-après avec des conversions en dioxanne pouvant atteindre 30 %.

La figure 42 présente les variations de la conversion en dioxanne en fonction de la température dans le cas de mélanges équimolaires chlore-dioxanne. L'intégralité de cette étude a été réalisée sans qu'il y ait d'interruption dans le passage des gaz et après conditionnement du réacteur pendant une heure à 80 °C par circulation d'un mélange réactionnel équimolaire. Les prélèvements ont été effectués régulièrement toutes les vingtaines de minutes et en suivant l'ordre qui est indiqué sur les points. La consigne de température de chaque point était affichée juste après le prélèvement correspondant au point précédent.

On constate sur cette figure que le taux de conversion du dioxanne est très sensible à "l'histoire" du réacteur. Il semblerait que, pour une température donnée, on obtienne une conversion en dioxanne plus importante lorsque le prélèvement correspondant est précédé par une montée en température que lorsqu'il suit une diminution de température.

b/De 150 à 220 °C

Les conditionnements d'un réacteur neuf par balayage par un courant d'azote saturé en dioxanne ou par des mélanges réactionnels quelle que soit leur durée ne permettent pas d'obtenir des conversions en dioxanne supérieures à 1 % (60 % dioxène, 30 % monochlorodioxanne).Ce résultat a pu être observé quelle que soit la composition des mélanges utilisés, quelle que soit la qualité du chlore, de l'azote (des essais ont été effectués en ajoutant de l'oxygène dans l'azote) ou du dioxanne, quel que soit l'éclairement des tuyaux d'arrivée et de départ des gaz, quel que soit le temps de passage du mélange dans le réacteur.

Remarque 1 : après plusieurs jours de mise en oeuvre de la réaction entre 80 et 150 °C avec une conversion importante, le conditionnement du réacteur est tel que l'on réussit à obtenir des conversions appréciables à partir de 30 °C (la température ambiante) et jusqu'à 200 °C.

Or, notre montage expérimental est conçu de la façon suivante :

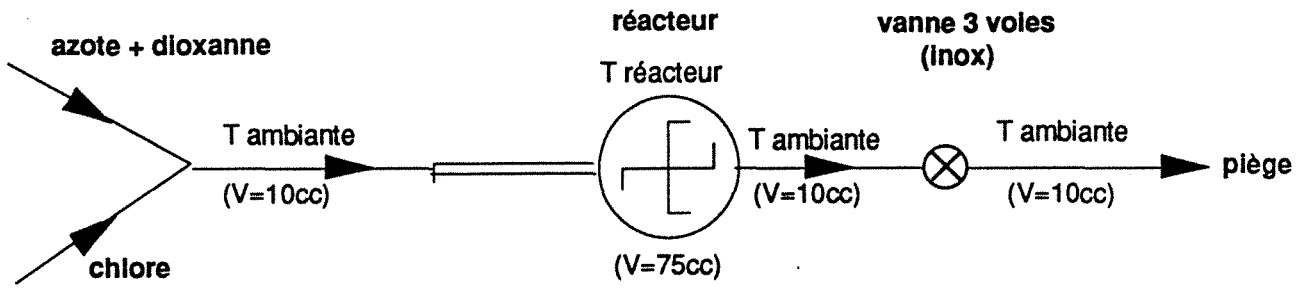


Schéma de circulation du mélange réactionnel
(Toute la tuyauterie est réalisée en verre pyrex).

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, on peut considérer qu'après plusieurs jours de mise en oeuvre de la réaction avec une conversion élevée, il soit possible, par conditionnement des tuyaux de proche en proche, que la réaction se déroule à l'extérieur du réacteur pour une part non négligeable.

Remarque 2 : dans un réacteur neuf qui venait d'être conditionné à 150 °C , et qui donnait des conversions d'environ 10 %, on a observé, en élevant la température jusqu'à 200 °C, une chute de la conversion en dioxanne jusqu'à des valeurs inférieures à 1 %, et il a été nécessaire de conditionner ce réacteur de nouveau pendant plusieurs heures pour revenir à des conversions importantes à 150 °C.

c/ Au-dessus de 220 °C

En réacteur neuf non conditionné, on obtient des conversions en dioxanne importantes jusqu'à 50 %; par contre, les produits principaux de la réaction ne sont plus le dioxène et le monochlorodioxanne, mais des dérivés dichlorés ou trichlorés du dioxanne et du dioxène, qui étant plus lourds se condensent avant le piège. La formation, à haute température, de ces produits lourds qui se déposeraient sur les parois du réacteur fermé sans donner de réactions ultérieures pourrait permettre d'expliquer les auto-inflammations "atténuées" que nous avons décrites précédemment.

2232) Influence de la teneur en chlore du mélange

La figure 43 présente les variations de la conversion en dioxanne en fonction de la teneur en chlore du mélange à 100 °C pour un temps de séjour de 1,74 s. Toute cette étude a été réalisée sans qu'il y ait d'interruption dans le passage des gaz et après conditionnement préalable du réacteur pendant une heure par circulation d'un mélange réactionnel équimolaire à 80 °C. Les

prélèvements ont été effectués régulièrement toutes les vingtaines de minutes (suite à un incident, il s'est écoulé 40 minutes entre les prélèvements (4) et (5)), et en suivant l'ordre qui est indiqué pour chaque point. La consigne sur le débit de chlore de chaque point était affichée juste après le prélèvement correspondant au point précédent.

On observe ainsi qu'une diminution de la teneur en chlore du mélange entraîne une sensible diminution de la conversion en dioxanne. En outre, une comparaison entre les points 2 et 6 met en évidence une importante augmentation de la conversion en dioxanne après la circulation de mélanges pauvres en chlore; ce phénomène a pu être reproduit à plusieurs reprises pour différentes températures et différents temps de passage.

2233) Influence du temps de passage

La figure 44 présente les variations de la conversion en dioxanne en fonction du temps de passage dans le réacteur pour des mélanges équimolaires à 100 °C.

Ce travail comprend deux études similaires qui ont chacune été réalisées en intégralité sans qu'il y ait d'interruption dans le passage des gaz. La première de ces études a été effectuée immédiatement à la suite de celle concernant l'influence de la teneur en chlore. (Le point (1) de cette étude correspond au point (6) de la précédente) alors que la seconde a été réalisée, à plusieurs jours d'intervalle de la première, après un conditionnement préalable du réacteur pendant une heure par circulation d'un mélange réactionnel équimolaire à 100 °C.

Les prélèvements correspondants ont été effectués régulièrement toutes les vingtaines de minutes (suite à des incidents, il s'est écoulé quarante minutes entre les prélèvements (1) et (2) de la première étude et (2) et (3) de la seconde, dans ce dernier cas, le débit de chlore a été stoppé pendant quelques minutes) et en suivant l'ordre qui est indiqué sur chaque point. Les consignes sur les débits d'azote et de chlore de chaque point sont modifiées juste après le prélèvement correspondant au point précédent.

Même si on considère les points (1) de la première étude et (3) de la seconde comme surestimés car ils succèdent à des passages de mélanges pauvres en chlore, on observe sur cette figure une irreproductibilité des mesures extrêmement importante qui rend délicate toute conclusion sur l'influence du temps de passage sur la conversion en dioxanne.

23 - Résumé et conclusion

Cette étude en réacteur dynamique de la réaction lente chlore-dioxanne a permis de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des mélanges réactionnels à fort avancement, et de montrer que les bilans de matière étaient vérifiés correctement. Entre 30 et 220 °C, les produits principaux de la réaction sont le dioxène et le monochlorodioxanne ; les produits mineurs comprennent le monochlorodioxène et des isomères du dichlorodioxanne et du trichlorodioxanne. Le dioxène est le produit majoritairement formé et ceci d'autant plus que la teneur en chlore du mélange est élevée. Pour des mélanges de composition constante, le rapport entre les quantités de dioxène et de monochlorodioxanne reste constant quelles que soient les conditions opératoires. Au-dessus de 220 °C, la réaction lente s'oriente plutôt vers la formation de dérivés chlorés lourds du dioxanne.

Entre 30 et 220 °C, la réaction semble être très sensible à "l'histoire" du réacteur :

— il est nécessaire de conditionner un réacteur neuf pendant plusieurs heures pour faire "démarrer" la réaction ;

— on a observé un effet important de la température à laquelle a été précédemment porté le réacteur, effet qui peut provoquer jusqu'à une inhibition presque totale de la réaction. Apparament, plus le réacteur a été porté à des températures élevées en présence du mélange réactionnel, et moins la conversion des échantillons qui sont prélevés juste après est importante ;

— on constate que le traitement du réacteur par des mélanges pauvres en chlore augmente d'une manière importante la conversion en dioxanne.

Si le conditionnement du réacteur est assez lent à produire des effets significatifs, les variations de la conversion dues à la température ou au traitement du réacteur par des mélanges pauvres en chlore sont par contre rapidement sensibles.

3 - DISCUSSION

Nous proposons dans ce paragraphe une interprétation mécanistique de nos résultats, incluant leur irreproductibilité.

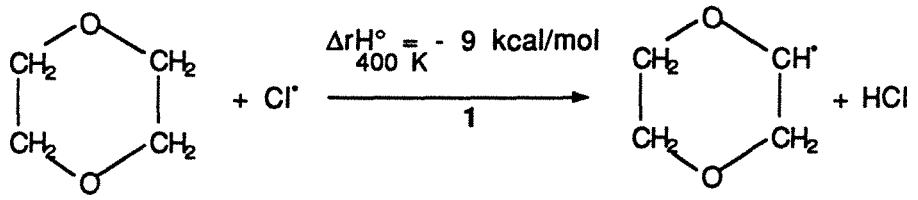
Dans la première partie de cette discussion, nous présenterons des processus homogènes qui permettent de rendre compte des produits expérimentalement observés lors des réactions chlore-dioxanne et d'expliquer l'apparition d'auto-inflammations grâce à l'existence d'un processus de branchement dégénéré.

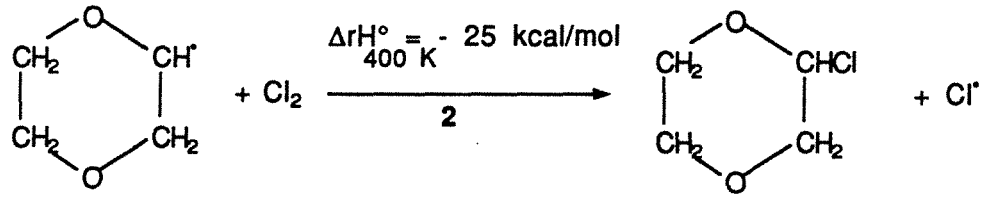
Dans une seconde partie, nous discuterons de l'intervention dans ce mécanisme de processus hétérogènes d'initiation et de terminaison pour tenter de comprendre l'influence importante de l'état des parois sur la limite d'auto-inflammation et de l'"histoire" du réacteur lors de la mise en oeuvre de la réaction lente en réacteur dynamique.

31 - Processus homogènes de propagation

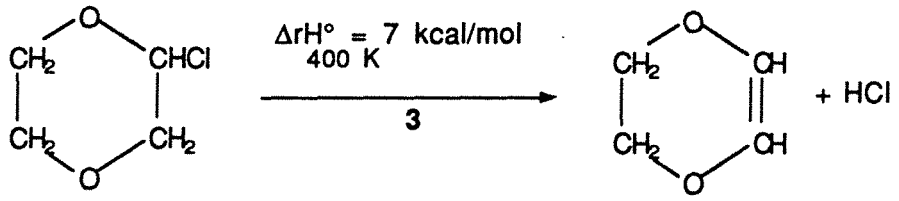
311 - Mécanisme de réaction lente

Si on considère que les processus d'initiation, que nous discuterons plus loin, génèrent des atomes libres Cl•, on peut écrire les processus de propagation radicalaires suivants :





Ces processus impliquent la formation du monochlorodioxanne qui, par la décomposition unimoléculaire ci-dessous, produit le dioxène :



Un mécanisme radicalaire serait également suceptible de rendre compte de la formation de dioxène à partir de monochlorodioxanne.

Les formations du monochlorodioxène, des dichlorodioxannes et des trichlorodioxannes se déduisent respectivement du dioxène et du monochlorodioxanne par des chemins réactionnels analogues aux processus 1 et 2 décrits ci-dessus.

Ainsi, ces processus permettent d'expliquer la formation de tous les produits organiques observés lors de la réaction lente. En outre, la formation de dioxène, produit principal de la réaction chlore-dioxanne pour des températures inférieures à 220°C, est exothermique de 27 kcal/mol (somme des exothermicités des processus 1, 2 et 3) ce qui facilite certainement l'apparition d'auto-inflammations à la suite de la réaction lente.

A haute température, les réactions de substitution de chlore deviennent, probablement, tellement rapides que les dérivés polychlorés du dioxanne et du dioxène sont les produits prépondérants de la réaction comme cela a pu être observé expérimentalement.

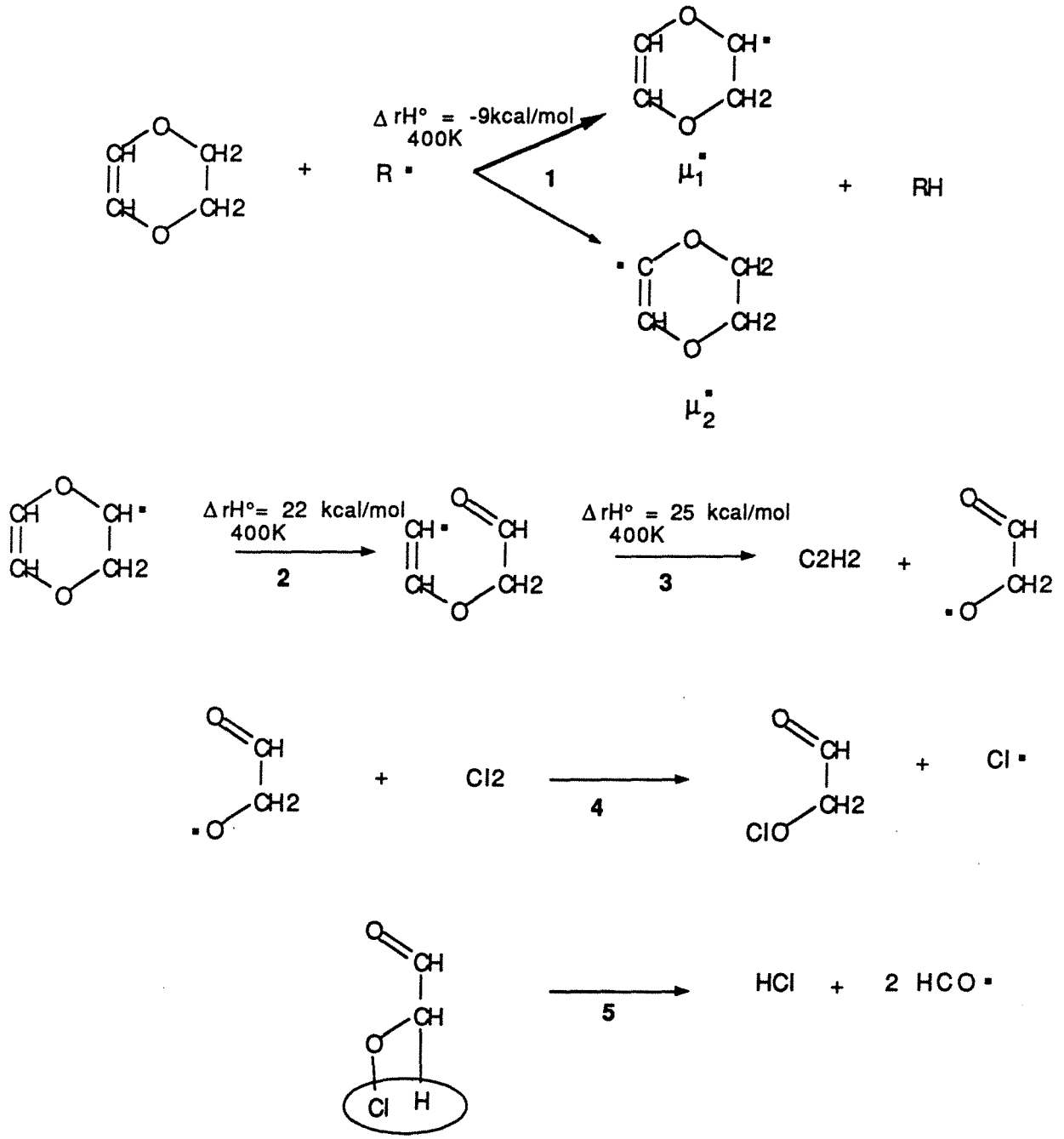
312 - Mécanisme d'auto-inflammation

Etant donné que le dioxène est le produit qui est formé en plus grande quantité lors de la réaction lente juste avant auto-inflammation, il est raisonnable d'admettre que ces auto-inflammations sont provoquées par la réaction du dioxène avec le chlore, par un mécanisme radicalaire en chaînes dont les principaux processus de propagation sont décrits ci-après.

Les processus de propagation 1, 2 et 3 sont déduits du mécanisme prépondérant qui a été proposé pour rendre compte de la décomposition thermique du 1,4-dioxanne.

L'abstraction d'un atome d'hydrogène, à partir d'une molécule de dioxène, peut conduire à la formation de deux radicaux μ_1 et μ_2. Mais, étant donné que l'énergie de dissociation de la liaison C-H vaut 13,9 kcal/mol de plus dans le cas du radical $\mu_2^\bullet$ que dans le cas du radical $\mu_1^\bullet$, la vitesse de formation du radical $\mu_1^\bullet$ doit être plus importante que celle du radical $\mu_2^\bullet$ par un facteur $2 \times e^{13900/RT} = 8.10^7$ à 400 K.

Ainsi, on peut négliger, dans la suite du mécanisme, les processus qui feraient intervenir le radical $\mu_2^\bullet$.



La réaction élémentaire 3 conduit à la formation du radical O=CH—$CH_2O^{\bullet}$, ce qui peut expliquer la présence de glyoxal lors de la réaction lente juste avant auto-inflammation. Ce processus induit, en outre, la formation d'acétylène, ce qui corrobore nos analyses durant la réaction lente et l'auto-inflammation, et explique la présence d'importants dépôts carbonés après les auto-inflammations étant donné que l'acétylène est considéré comme un précurseur de suie [58].

Ainsi, en parallèle aux processus endothermiques 2, 3, 4 et 5 (l'endothermicité de la somme des processus 4 et 5 vaut 47 kcal/mol), il faut considèrer la réaction de polymérisation de l'éthylène qui est globalement exothermique d'environ 40 kcal/mol.

Les processus 4 et 5 induisent un branchement dégénéré qui est inspiré du processus de branchement proposé par Revsin [52] dans le cas d'explosions de mélanges acétylène-chlore initiés par de petites quantités d'oxygène.

Le radical formyle obtenu par le branchement dégénéré se décompose certainement très rapidement pour donner l'atome libre $H^{\bullet}$ et une molécule de monoxyde de carbone qui est le principal produit carboné de l'auto-inflammation.

Ainsi les processus de ce mécanisme d'auto-inflammation permettent de rendre compte des principales observations expérimentales, produits formés et formation de suie, ainsi que d'expliquer l'apparition d'auto-inflammations par la voie d'un processus de branchement dégénéré.

32 - Discussion sur l'intervention d'éventuels processus hétéro-homogènes

Le mécanisme radicalaire homogène proposé ci-avant permet de rendre compte des produits expérimentalement formés lors de la réaction lente et de la possibilité d'apparition d'auto-inflammations; par contre, il ne peut, en aucune façon, rendre compte ni des irreproductibilités observées lors de l'étude de la réaction lente, ni de l'importante influence de l'état des parois sur les limites d'auto-inflammation en réacteur statique.

Ainsi, une interprétation plus complète de nos résultats expérimentaux nécessite de considérer l'intervention de processus supplémentaires: dans le cas de problèmes d'effets de parois, on est conduit naturellement à penser à des processus hétéro-homogènes.

321 - Analyse de la littérature

Le problème des effets de parois et de l'existence de processus hétéro-homogènes est important, aussi bien sur le plan pratique puisqu'ils jouent un rôle dans l'utilisation de solvants chlorés, de matières plastiques, d'agents de propulsion, d'agents d'extinction de feu, dans la chimie atmosphérique et la chimie troposphérique ou dans la conversion du méthane, qu'au niveau de l'intérêt fondamental, car les effets de parois se situent à la frontière des réactions homogènes et hétérogènes, en incluant les réactions catalytiques.

L'analyse présentée ici ne se veut pas exhaustive. Elle se limitera à la description de quelques

travaux particulièrement significatifs à ce sujet:

- les réactions des hydrocarbures
- la décomposition du 1,2-dichloroéthane
- les réactions impliquant le chlore

3211 - Les réactions des hydrocarbures

a/La pyrolyse de l'éthane, du propane et de l'isobutane

L'observation de différences entre les vitesses de décomposition de l'éthane hors état quasi-stationnaire dans un réacteur en silice et dans un réacteur couvert de carbone ayant le même rapport surface / volume, a conduit Pacey et al. [59] à proposer l'influence d'un processus linéaire de terminaison hétérogène.

A la lueur de cette étude, une interprétation de résultats expérimentaux concernant la pyrolyse du propane et de l'isobutane, réactions sensibles aux effets de parois, permet d'arriver à la conclusion suivante: les terminaisons hétérogènes prépondérantes impliquent les mêmes radicaux qu'en phase gazeuse [60] .

b/ Influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane en présence de parois traitées à PbO

MARTIN et al.ont observé que de petites quantités d'oxygène avaient un effet accélérateur sur la décomposition en réacteur vide, alors qu'elles avaient un effet fortement inhibiteur en réacteur garni traité à PbO et en ont déduit l'existence de processus de terminaison hétérogènes impliquant des radicaux oxygénés [61] .

c/ Réactions avec l'oxygène

Les études des réactions avec l'oxygène sont souvent confrontées à des problèmes d'effet de parois. Par exemple, les limites entres les différents phénomènes thermiques (réaction lente, flamme froide, auto-inflammation) dans le plan pression-température dépendent du rapport surface/volume, de la nature et du traitement de la paroi, ainsi que nous l'avons observé, en particulier, lors de la présente étude des réactions dioxanne-oxygène.

Cette influence de la paroi peut s'expliquer par des processus hétérogènes de terminaison impliquant les radicaux oxygénés OH, HO_2. et RO_2..

3212 - La décomposition du 1,2-dichloroéthane

Comme la plupart des décompositions de composés halogénés, la cinétique de la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane est fortement influencée par l'existence de processus hétérogènes [62-66].

En particulier, Salouhi [66] a étudié cette décomposition à l'aide d'un réacteur continu agité à court temps de passage entre 360 et 520°C, de façon à pouvoir observer la période d'induction de la réaction. Il a observé que les variations de la vitesse de la réaction en fonction du temps de passage, à concentration de réactif constante, dépendent de la nature de la paroi du réacteur (neuve, conditionnée, traitée) et de la température: selon le cas la vitesse croît, est constante, ou décroît.

Ces résultats expérimentaux surprenants sont interprétés par un mécanisme radicalaire en chaînes longues, amorcées et terminées à la fois en phase gazeuse et à la paroi, et propagées par des processus homogènes, l'amorçage hétérogène étant inhibé par le chlorure de vinyle produit par la réaction.

Les processus hétérogènes considérés sont les suivants, où W désigne une paroi ayant une nature radicalaire ou insaturée:

Amorçages:

$$W + CH_2Cl\text{-}CH_2Cl \longrightarrow WCl + CH_2Cl\text{-}CH_2\cdot$$

$$WCl \longrightarrow W + Cl\cdot$$

Terminaisons:

$$W + CH_2Cl\text{-}CHCl\cdot \longrightarrow WCl + CH_2{=}CHCl$$

$$W + CH_2Cl\text{-}CHCl\cdot \longrightarrow W\text{-}CHCl\text{-}CH_2Cl$$

$$W + Cl\cdot \longrightarrow WCl$$

$$WCl + CH_2Cl\text{-}CHCl \longrightarrow W + CH_2CL\text{-}CHCl_2$$

$$WCl + Cl\cdot \longrightarrow W + Cl_2$$

Par des processus de transfert, $W\text{-}CHCl\text{-}CH_2Cl$ peut évoluer pour donner $W\text{-}CH{=}CH_2$. Ainsi,

grâce à ces processus de terminaison et de transfert, la paroi se recouvre, au fur et à mesure de la réaction, d'une couche hydrocarbonée, plus ou moins chlorée, plus ou moins insaturée, plus ou moins radicalaire, ce qui explique le phénomène de conditionnement du réacteur.

Cette interprétation théorique permet de rendre compte très correctement d'autres travaux expérimentaux précédemment effectués à propos de cette réaction [62,65] .

3213 - Les réactions avec le chlore

Les travaux d'Amorebieta et Colussi [67] ont montré que la dissociation du chlore moléculaire sur une paroi carbonée W peut être décrite par les processus suivants:

$$W + Cl_2 \xrightarrow{i1} WCl + Cl\cdot$$

$$WCl \xrightarrow{i2} W + Cl\cdot$$

Ces auteurs ont déterminé une énergie d'activation de 30,8 kcal/mol pour le processus i1 entre 680 et 1010°C, celui-ci étant suivi par une rapide rupture de la pseudo-liaison W--Cl.

Ainsi, on peut considérer, qu'à basse température, la décomposition hétérogène du chlore est largement favorisée par rapport à la décomposition homogène dont l'énergie d'activation est de l'ordre de l'énergie de dissociation de la molécule de chlore, soit 57,8 kcal/mol.

322 - Les processus hétérogènes dans les réactions chlore-dioxanne

A la lumière des résultats décrits précédemment, nous allons tenter d'analyser l'influence d'éventuels processus hétérogènes ajoutés au mécanisme radicalaire homogène que nous avons proposé pour rendre compte des réactions chlore-dioxanne.

3221 - Les processus d'amorçage

A la température où a été effectuée notre étude expérimentale, on peut considérer que le processus de décomposition hétérogène du chlore proposé par Amorebieta et Colussi [67] est le processus prépondérant d'initiation.

Si on considère qu'une paroi recouverte d'hydrocarbures insaturés est plus réactive avec le chlore qu'une paroi recouverte d'hydrocarbures saturés en chlore et qu'une liaison C-Cl est

beaucoup plus difficile à rompre qu'une pseudo-liaison W-Cl, on comprend que le dépôt charbonné déposé sur les parois du réacteur fermé par auto-inflammations de mélanges équimolaires et qui se compose probablement d'hydrocarbures polycycliques insaturés permette d'obtenir plus facilement des auto-inflammations que le dépôt charbonné produit par des auto-inflammations de mélanges riches en chlore qui se compose probablement d'hydrocarbures polycycliques saturés en chlore.

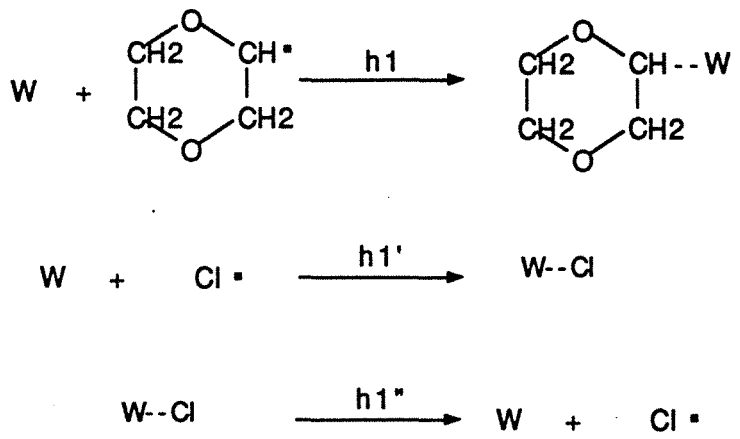
En outre, dans le cas de la réaction lente, on peut expliquer qu'un conditionnement du réacteur qui conduirait à une paroi qui favoriserait ces processus d'initiation hétérogène permette d'obtenir une conversion des réactifs plus importante qu'en réacteur non conditionné.

Par contre, étant donné que la suite des processus i1 et i2 n'a aucune influence sur la paroi W, un mécanisme incluant uniquement ces processus d'initiation hétérogènes ne permet pas de comprendre comment un conditionnement du réacteur peut permettre d'obtenir une paroi qui favorise les processus d'initiation hétérogènes.

3222 - Hypothèses sur le phénomène de conditionnement du réacteur

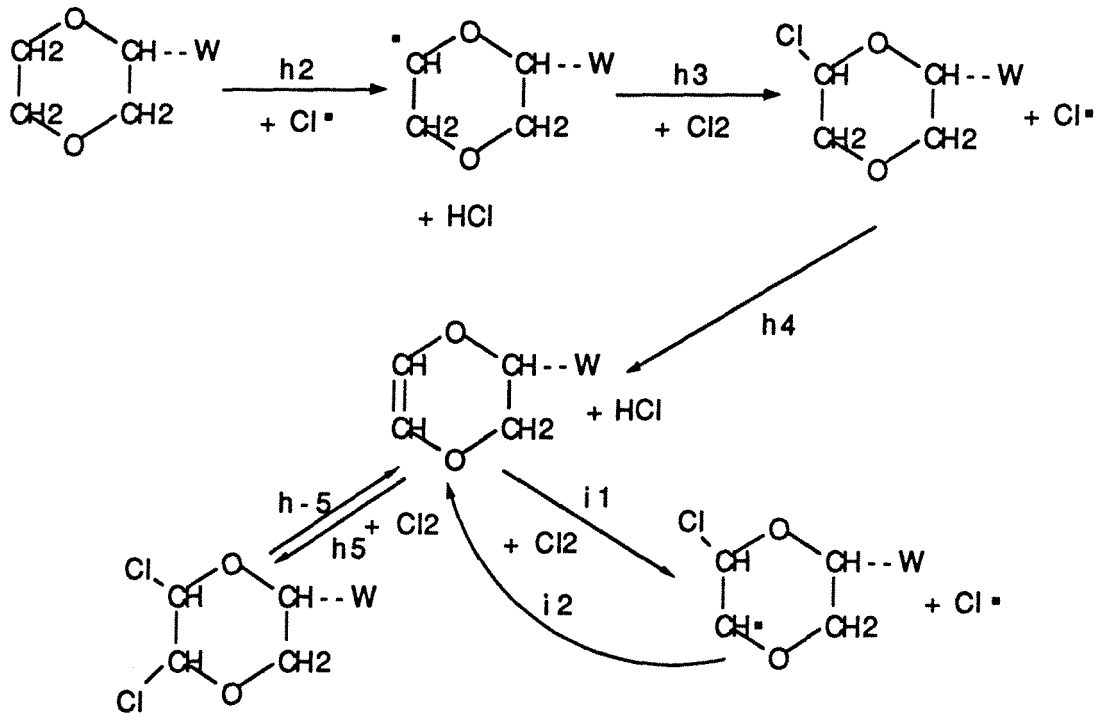
Comme nous l'avons décrit précédemment, le conditionnement du réacteur s'effectue par passage durant plusieurs heures d'un mélange réactionnel chlore-dioxanne à une température entre 80 et 150°C.

Dans le cas des réactions chlore-dioxanne, des processus de terminaisons hétérogènes similaires à ceux proposé par Salouhi [66] peuvent être envisagés:



Si on considère que le dioxanne, ainsi chimisorbé, peut réagir suivant des processus analogues aux processus de propagation homogène mis en oeuvre lors de la réaction lente, on peut écrire

les processus suivants:



Ainsi, au fur et à mesure du passage du mélange réactionnel, le réacteur se recouvre peu à peu d'une couche hydrocarbonée, plus ou moins chlorée, plus ou moins insaturée, plus ou moins radicalaire, qui favorise l'apparition des processus d'initiation hétérogènes i1 et i2. Cette formation d'une couche carbonée facilitant les processus d'initiation pourrait expliquer le phénomène de conditionnement du réacteur.

Dans des conditions expérimentales données, à température, temps de séjour, débit de chlore fixés, la paroi atteint un état d'équilibre qui correspond à un certain nombre de sites d'initiation, soit à une vitesse d'initiation donnée. Si un des paramètres expérimentaux est modifié, l'équilibre est déplacé et donc, le nombre de sites d'initiation et la vitesse d'initiation changent. Par exemple, une forte diminution du débit de chlore déplace l'équilibre de la réaction h5 vers la formation de dioxène chimisorbé, et donc augmente le nombre de sites d'initiation, ce qui permettrait d'expliquer que l'on observe une vitesse de la réaction accrue après un arrêt du débit de chlore.

Ainsi, il semblerait que l'intervention de processus de terminaison, en plus des processus d'initiation que nous avons décrits précédemment, permet d'expliquer le phénomène de conditionnement du réacteur, ainsi que le fait que les mesures de la conversion des réactifs soient particulièrement irreproductibles et sensibles à "l'histoire" du réacteur.

Néanmoins, il faut considérer cette interprétation comme une première approche très

approximative des phénomènes hétérogènes dans les réactions chlore-dioxanne.

4 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail a mis en évidence la réactivité particulièrement importante des mélanges 1,4-dioxanne-chlore dans lesquels on peut observer de violentes auto-inflammations à partir de 100 °C.

Un mécanisme radicalaire en chaînes basé sur la décomposition du dioxène, le produit principal formé lors de la réaction lente, et qui implique un branchement dégénéré peut expliquer la formation de ces auto-inflammations.

L'influence importante de l'état des parois sur les conditions d'apparition des auto-inflammations et sur la vitesse de la réaction lente amène à considérer l'existence de processus de terminaison, initiations et même propagations hétérogènes. Néanmoins, le présent travail expérimental et l'interprétation qui en découle, constituent seulement une première approche des réactions du chlore avec les produits organiques. Cette étude devra être complétée par la suite par des recherches concernant les réactions du chlore soit avec le dioxanne par des mesures cinétiques de la réaction lente dans un appareillage plus adapté, soit avec d'autres composés organiques.

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de cette étude, il est intéressant de tirer quelques conclusions concernant nos travaux expérimentaux, leur interprétation et les perspectivent qui en découlent.

1 LA PYROLYSE DU 1,4-DIOXANNE

La présente étude a montré que le 1,4-dioxanne est un composé présentant une stabilité thermique importante puisqu'il commence à se décomposer seulement vers 500°C.

On peut donc considérer que les processus de décomposition thermique n'ont aucune influence lors des réactions du dioxanne avec l'oxygène ou le chlore qui ont lieu à des températures beaucoup plus basses.

Cette pyrolyse peut être interprétée par un mécanisme radicalaire en chaînes qui rend compte de la formation des produits principaux (CO, H_2CO, C_2H_4 et H_2) et des produits mineurs (l'éthane, le méthane, le propène, l'acétaldéhyde et l'acroléine).

La compréhension des processus de décomposition de la molécule de dioxanne acquise lors de l'étude de cette pyrolyse nous a permis de proposer, a priori, un mécanisme de décomposition du dioxène qui est le produit principal de la réaction lente chlore-dioxanne et qui est un composé non commercialisé.

Une étude plus complète de cette pyrolyse nécessiterait la détermination expérimentale des paramètres cinétiques ainsi qu'une détermination plus précise des processus d'initiation et de terminaison et une recherche des éventuels processus hétérogènes que laissent supposer les effets de parois que nous avons observés.

2 LES REACTIONS EN PHASE GAZEUSE ENTRE LE DIOXANNE ET L'OXYGENE

Une étude du diagramme pression-température des phénomènes thermiques dans les mélanges oxygène-dioxanne a montré que ce diéther présente une réactivité tout à fait remarquable en présence d'oxygène.

De plus, contrairement à l'oxydation de beaucoup de composés organiques, on n'observe la formation ni de dérivés oxygénés du dioxanne (hydroperoxydes, époxydes, cétones...) ni de composés insaturés lors de la réaction lente 1,4-dioxanne-oxygène et les principaux produits carbonés primaires de cette réaction.

Nous avons proposé un mécanisme radicalaire de l'oxydation du dioxanne qui permet de rendre compte de ces observations expérimentales et dont les principaux processus sont des branchements vrais de coefficient linéaire de branchement élevé.

L'écriture de processus de branchement dans ce mécanisme d'oxydation lente est favorisée par la structure même de la molécule de 1,4-dioxanne dont le cycle contient deux atomes d'oxygène.

Les nombreuses tentatives de modélisation des phénomènes de flammes froides et d'auto-inflammations ont montré l'intérêt d'une meilleure connaissance des processus de branchement mis en jeu lors des réactions des composés organiques avec l'oxygène [68].

Il serait donc intéressant de vérifier la validité du mécanisme que nous avons proposé en le testant dans le cas de l'oxydation d'autres composés organiques de structure proche de celle du dioxanne, par exemple le 1,3-dioxolanne.

3 LES REACTIONS EN PHASE GAZEUSE ENTRE LE DIOXANNE ET LE CHLORE

31 - Les montages expérimentaux

Ce travail a montré que la détermination des diagrammes pression-température des phénomènes thermiques en réacteur statique est un outil efficace pour apprécier la réactivité des mélanges chlore gazeux-vapeurs organiques et pour étudier l'influence de différents paramètres (états des parois, composition du mélange ...) sur l'évolution de ces réactions.

Par contre, il semble que le montage dynamique que nous avions conçu pour l'étude de la réaction lente ne soit pas parfaitement adapté à l'étude des mélanges contenant du chlore.

Si des études ultérieures devaient être poursuivies dans cette direction, il serait nécessaire d'envisager les modifications suivantes:

- Le mélange chlore-vapeur organique devrait être effectué seulement au moment où les réactifs entrent dans le réacteur de manière à éviter toute possibilité de réaction avant le réacteur

-Le prélévement pourrait être effectué, par exemple, en aspirant une petite partie des gaz par une sonde sonique positionnée à l'intérieur même du réacteur [69] et en piégeant ceux-ci sur un doigt de gant rempli d'air liquide, sous une pression de quelques Torr, de manière à arrêter complétement la réaction à la sortie du réacteur et à pouvoir conserver la méthode d'analyse utilisée pour la présente étude puisqu'elle semble donner des résultats satisfaisants.

De plus, une étude systématique de la reproductibilité des mesures de la conversion des réactifs devra être entreprise dans le but de comprendre la logique de ces phénomènes.

32 - Les résultats expérimentaux

Le présent travail, qui constitue une des première études sur les phénomènes thermiques spontanés dans les mélanges chlore-vapeur organique a permis de décrire les auto-inflammations qui peuvent se produire sous atmosphère de chlore et de démontrer expérimentalement l'influence de la nature des parois et de la lumière sur l'apparition de ces auto-inflammations.

L'écart de température entre les domaines des réactions avec l'oxygène et avec le chlore et le fait qu'aucun produit traduisant la réaction du chlore ou du dioxanne avec l'oxygène n'ait été détecté peuvent amener à penser que la présence de traces d'oxygène n'a aucune influence sur les réactions chlore-dioxanne.

Néanmoins, dans le cadre d'étude ultérieures sur la sécurité des processus impliquant la mise en oeuvre de chlore gazeux, des travaux complémentaires pourraient être envisagés pour étudier l'influence, sur l'apparition des auto-inflammations, de certaines impuretés très réactives pouvant être présentes dans le chlore (NCl_3, méthanol).

Durant cette étude, nous n'avons jamais observé de phénomènes de flammes froides. Dans un but fondamental de comparer les réactions en présence de chlore à celles en présence d'oxygène, il serait intéressant de vérifier cette observation par l'étude des phénomènes thermiques spontanés dans différents mélanges de vapeurs organiques avec le chlore.

33 - Les interprétations mécanistiques

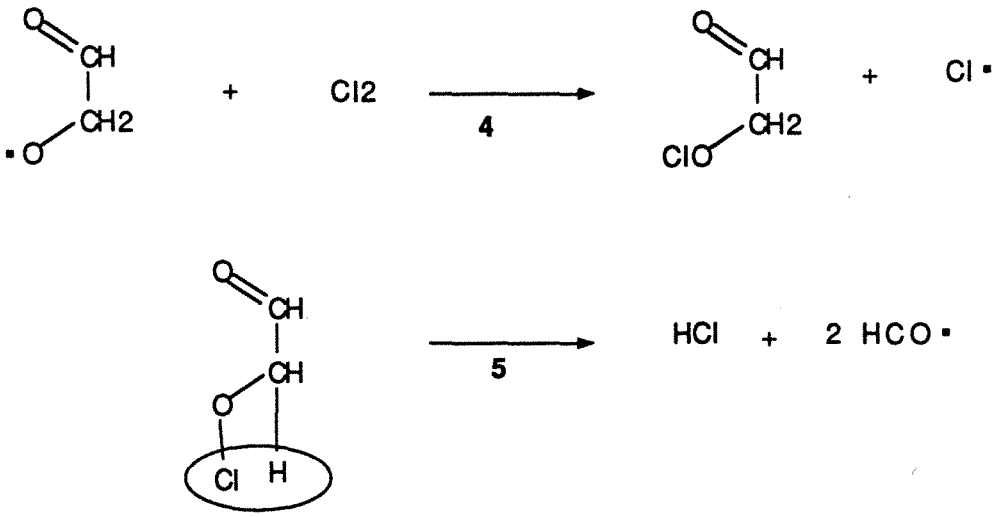
L'analyse des produits formés par réaction lente ou par auto-inflammation dans les mélanges chlore-dioxanne nous a permis de proposer un mécanisme radicalaire contenant certains processus hétérogènes qui rendent compte de nos résultats expérimentaux.

Le mécanisme homogène de réaction lente repose sur des processus bien connus d'addition de chlore ou de décomposition de molécules halogénées.

Par contre, les hypothèses sur les processus hétérogènes d'initiation et surtout de conditionnement de la paroi du réacteur, même si elles commencent à être admises par certains auteurs [66,67], nécessiteraient d'être corroborées par des études expérimentales et théoriques supplémentaires.

Le mécanisme d'auto-inflammation que nous proposons et qui permet d'expliquer la formation des produits que nous observons expérimentalement, en particulier celle des importantes

quantités de suies qui se déposent sur les parois du réacteur, repose sur l'hypothèse, peut être osée, de la participation des processus suivants:



Il serait, donc, intéressant de pouvoir confronter cette hypothèse avec des travaux expérimentaux concernant d'autres systèmes vapeurs organiques-chlore.

Ainsi, pour les raisons précitées, des études phénoménologiques et analytiques, en réacteur statique, des réactions entre le chlore et deux composés organiques utilisés dans des procédés de chloration, le méthyl tert butyl éther et l'acide acétique, seront probablement entreprises prochainement au laboratoire.

****

L'étude que nous avons effectuée fait partie des travaux de première approche sur les réactions en phase gazeuse des composés organiques et du chlore qui constituent un champ d'investigation immense si l'on songe au volume de recherches réalisées sur les réactions entre les corps organiques et l'oxygène.

Annexe I
METHODES ANALYTIQUES

1 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

11 - Appareillages

111- Analyse de CO et de O_2

Appareil utilisé : Perkin-Elmer type F6/4.

Températures - du four : 50 °C

- du détecteur à catharomètre : 40 °C.

Colonne de charbon actif 60-80 Mesh traité à 1,5 % de squalane (longueur 2 m, ϕ_{ext} : 6 mm, ϕ_{int} : 4 mm).

Gaz vecteur : H_2 (40 cm^3/min).

Temps de rétention - de O_2 : 1,9 min

- de CO : 2,9 min.

112 - Analyse de H_2

Appareil utilisé : Perkin-Elmer type F6/3.

Températures - du four : 50 °C

- du détecteur : 37 °C.

Détecteur à catharomètre.

Colonne de tamis moléculaire 5 Å (longueur 4 m, ϕ_{ext} : 6 mm, ϕ_{int} : 4 mm).

Gaz vecteur : N_2 (30 cm^3/min).

Temps de rétention de H_2 : 3,9 min.

Remarque : La longueur de la colonne permet d'avoir un temps de rétention suffisamment important pour que le pic ne soit pas confondu avec la perturbation sur la ligne de base liée à l'introduction.

113 - Analyse de CO_2, H_2O

Appareil utilisé : Carlo Erba 4200.

Températures - du four : 50 °C

- du bloc détecteur : 80 °C

- du filament : 160°C.

Détecteur à catharomètre.

Colonne Porapak Q 80-100 Mesh (longueur 1 m, ϕ_{ext} : 6 mm, ϕ_{int} : 4 mm).

Gaz vecteur : H_2 (30 cm^3/min).

Temps de rétention de CO_2 : 1,3 min.

114 - Analyse de CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6

Appareil utilisé : Carlo Erba 2101.
Température du four : 120 °C.
Détecteur à ionisation de flamme.
Colonne : Carbosphère 80-100 Mesh (longueur : 1,5 m ; diamètre 1/8').
Gaz vecteur : N_2 (30 cm^3/min).
Les différents pics sont bien séparés avec des temps de rétention suivants :
CH_4 : 2,5 min ; C_2H_2 : 11 min ; C_2H_4 : 15,2 min ; C_2H_6 : 21,9 min.

115 - Analyse des hydrocarbures et des composés oxygènés de C_1 à C_4 (pyrolyse)

Appareil utilisé : Shimadzu GC-14 A.
Détecteur à ionisation de flamme.
Colonne : Porapack Q 80-100 Mesh traité à 1 % en poids par du ßß' oxydipropionitrile (longueur : 2 m ; diamètre 1/8 pouce).
Gaz vecteur : N_2 (40 cm^3/min).
La programmation de température du four est la suivante :

— pendant 2 mn, la colonne reste à 35 °C,
— la température monte de 6 °C/min jusqu'à 130 °C,
— la colonne reste 20 min à 130 °C,
— la température monte de 15 °C/min jusqu'à 180 °C,
— la colonne reste à 180 °C durant 85 min (cette dernière étape est nécessaire afin que le dioxanne puisse sortir "rapidement" et ne vienne pas perturber l'analyse suivante).

Les temps de rétention sont :
CH_4 : 1,95 min ; C_2H_4 : 5,9 min ; C_2H_6 : 7,4 min ; C_3H_6 : 16,7 min ; CH_3CHO : 19,4 min ; CH_2CHCHO : 32,8 min.

116 - Analyse du cyclohexane, dioxanne, dioxène, chloroacétone en solution dans l'acétone (réactions avec le chlore)

Appareil utilisé : Shimadzu GC-14 A.
Températures - du four : 80 °C
- de l'injecteur : 150 °C.
Détecteur à ionisation de flamme.
Colonne : Firebrick 80-100 Mesh imprégné de 18 % de diéthylèneglycol et de 30 % de H_3PO_4.
Gaz vecteur : N_2 (30 cm^3/min).

Les temps de rétention sont :
Cyclohexane : 0,61 min ; acétone : 1,13 min ; dioxène : 3,32 min ; dioxanne : 3,72 min ; chloroacétone : 6,44 min.

117 - Analyse du dioxanne et de ses dérivés chlorés en solution dans l'acétone (chloration)

Appareil utilisé : Shimadzu GC-14 A.
Programmation de température de 60 °C à 130 °C, injecteur : 150 °C.
Détecteur à ionisation de flamme.
Colonne : colonne capillaire Chrompack (longueur 50 m, diamètre intérieur 0,32 mm) recouverte d'un film de 0,42 µm d'épaisseur de CP sil 8 (5 % phényl, 95 % méthylpolysiloxane).
Gaz vecteur : H_2 (1,2 cm^3/min dans la colonne, 120 cm^3/min dans l'injecteur).
Les temps de rétention sont :
acétone : 3,62 min ; dioxène + chloroacétone + cyclohexane : 4,23 min ; dioxanne : 4,53 min ; monochlorodioxène : 5,65 min ; monochlorodioxanne : 6,12 min ; dichlorodioxanne : 8,41 min ; 8,83 min ; 9,79 min.

12 - Etalonnage

121 - Intégration des pics chromatographiques

Des intégrateurs électroniques HITACHI D 2000, couplés aux chromatographes, permettent une exploitation rapide et sûre des chromatogrammes. Après une simple programmation de ces appareils, les résultats fournis sont :

— le chromatogramme,

— les temps de rétention et la valeur intégrale des différents pics exprimée en µV/s.

Ces intégrateurs offrent diverses possibilités de traitement du chromatogramme (tracé de la ligne de base, vitesse de défilement du papier, atténuation...).

122 - Etalonnage des produits gazeux

Les produits gazeux sont prélevés dans une ampoule chromatographique en verre de volume environ 10 cm^3 fermée par 2 robinets de type "vestale" à trois voies et sont injectés dans le chromatographe par balayage de l'ampoule par le gaz vecteur.

Les gaz purs de référence sont stockés dans une station munie d'une prise de vide à partir de laquelle on peut prélever des échantillons à des pressions déterminées, mesurées par une jauge Mac-Leod ou par un capteur de pression électronique (0-1000 Torr type 600 Barocell de la Société Datametrics). Pour chaque gaz, on trace la courbe d'étalonnage $P_j = f(A_j)$ dans les domaines de concentrations de l'étude, avec :

P_j : pression partielle du corps j,

A_j : aire du pic de chromatographie obtenu.

Dans la plupart des cas, on obtient une droite d'équation $P_j = \beta_j.A_j$ où β_j est aussi appelée constante d'étalonnage du corps j ou facteur de réponse du détecteur pour le corps j.

123 - Etalonnage des produits liquides en solution dans l'acétone

On utilise la méthode de l'étalon interne qui présente l'avantage que la quantité injectée n'a pas besoin d'être mesurée de façon précise. De même, la réponse du détecteur n'a pas besoin d'être connue, ni demeurer constante, car les changements de sensibilité n'affecteront pas les rapports de surface qui seuls importent dans l'utilisation de cette méthode.

Différentes solutions contenant différents rapports connus de poids du constituant à étalonner et de l'étalon standard sont préparées. Ces solutions sont alors chromatographiées et les rapports des surfaces constituant/étalon sont portés sur une courbe en fonction des rapports des poids du constituant et de l'étalon.

A une solution contenant un poids inconnu du constituant précédemment étalonné, on ajoute un poids connu d'étalon. Le mélange est alors chromatographié et le rapport de surface constituant/étalon est déterminé. En se reportant au rapport correspondant du poids constituant/étalon sur la courbe, la quantité inconnue peut alors être déterminée. Durant les analyses concernant la chloration, le cyclohexane a été utilisé comme étalon interne. Les courbes d'étalonnage ont été déterminées uniquement dans le cas de la chloroacétone et du dioxanne. Pour les dérivés du dioxanne, qui sont tous introuvables dans le commerce, nous avons considéré qu'ils avaient la même réponse chromatographique que le dioxanne.

2 - COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE - SPECTROMETRIE DE MASSE (GC-MS)

Au cours de cette thèse, le D.C.P.R. s'est équipé d'un spectromètre de masse, spécialement conçu pour être couplé à un chromatographe en phase gazeuse et qui permet de résoudre de nombreux problèmes d'identification de pics. Cet appareil nous a ainsi permis d'identifier tous

les produits de la chloration ainsi que certains concernant l'oxydation. Ces identifications auraient été impossibles autrement.

Il s'agit du système "Ion-Trap-Detector", ITD 800, de la Société Finnigan Mat.

Le fonctionnement de l'ITD est basé sur une technologie développée récemment, beaucoup plus simple à mettre en oeuvre que les techniques classiques de spectrométrie de masse. Son principe est d'effectuer, dans une même cellule, l'ionisation et la fragmentation de la molécule, le piégeage des ions formés et l'analyse sélective des ions selon leur masse.

L'ionisation de la molécule est réalisée par bombardement d'électrons émis par un filament chauffé. Un champ créé dans la chambre d'ionisation par application d'un potentiel de radiofréquence, permet de stabiliser en résonance les ions sur une trajectoire déterminée. Lors de l'analyse, les ions, déstabilisés par l'application d'une rampe de tension variable à fréquence fixe, sont éjectés de leur trajectoire par ordre de masse croissant et tombent dans le multiplicateur d'électrons.

Pour permettre que les processus d'ionisation, fragmentation et détection se réalisent de façon reproductible, une pompe turbomoléculaire maintient l'ensemble à un vide de l'ordre de 10^{-3} Torr.

L'ITD a une gamme de masses de 20 à 650 uma, ce qui convient pour la majorité des analyses réalisées en chromatographie gazeuse. Il peut être aisément couplé, au moyen d'une ligne de transfert chauffée, à des chromatographes équipés aussi bien d'une colonne capillaire que d'une colonne remplie.

Les opérations de réglage de l'appareil et de déroulement d'une analyse sont entièrement contrôlées au moyen du logiciel ITDS sur microordinateur (compatible PC). Le logiciel permet ensuite de multiples traitements pour l'exploitation des résultats enregistrés (chromatogrammes et spectrogrammes). En particulier, une recherche automatique en bibliothèque informatique (bibliothèque du N.B.S. comprenant plus de 42 000 composés) facilite considérablement l'identification structurale des produits analysés. A la fin de la recherche en bibliothèque, on obtient la liste des dix composés les plus proches du composé inconnu, avec pour chacun, 3 critères de sélection (notés sur 1000) correspondant à 3 modes de recherche différents :

— "Purity" : la recherche par pureté mesure la ressemblance entre le spectre inconnu et le spectre en bibliothèque ;

— "Fit" : la recherche par Fit calcule dans quelle mesure le spectre en bibliothèque est inclus dans le spectre inconnu ;

— "RFit" : la recherche par RFit calcule dans quelle mesure le spectre inconnu est inclus dans le spectre en bibliothèque.

Une note supérieure à 800 pour chacun de ces critères suggère que le composé trouvé en bibliothèque a de fortes chances d'être le produit inconnu.

Les analyses qualitatives des produits "lourds" de la chloration et l'oxydation ont été obtenues avec un chromatographe muni d'une colonne capillaire en silice de 50 mètres de long dont la phase stationnaire est du méthylsilicone (colonne PONA (Hewlett Packard)) placée dans un four à 80 °C.

3 - POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE

Des essais pour doser le formaldéhyde par chromatographie en phase gazeuse se sont avérés infructueux à cause du manque de reproductibilité ; de ce fait, nous avons adopté un dosage par polarographie impulsionnelle avec une électrode à goutte tombante de mercure.

Pour un réacteur statique, le mélange réactionnel est piégé après réaction à la température de l'air liquide. Le contenu du piège est dissous dans un volume donné d'électrolyte LiOH O,1 M et LiCl 0,01 M et la solution obtenue est alors analysée. Le formaldéhyde donne un pic à - 1,72 V (Whitnack et Walters [70]). Sa concentration est proportionnelle à la hauteur du pic obtenu et déterminée par ajouts dosés d'une solution étalon. Cette méthode permet de doser des solutions de formaldéhyde jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M.

4 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DU CHLORE

Le chlore en phase gazeuse est habituellement dosé soit par iodométrie (après absorption dans une solution d'iodure de potassium) soit par colorimétrie (après absorption dans une solution de o-tolidine) [71]. Néanmoins, dans le cas de la chloration du dioxanne, nous pensions qu'il serait plus facile de pouvoir doser le chlore par chromatographie en phase gazeuse en même temps que les autres produits de la réaction. De plus, la présence d'un large excès de chlore dans les échantillons présente un bon nombre d'inconvénients dans la détermination chromatographique des produits organiques (évolution des colonnes à cause de réactions du chlore avec la phase liquide ou de son adsorption sur le support, limitation du choix des étalons internes à cause de leurs réactions possibles avec le chlore).

Ainsi, en nous inspirant des précédents travaux de R.A. Hasty dans le cas de la détermination de l'iode [72], nous avons tenté d'utiliser la réaction du chlore avec l'acétone qui donne de la chloroacétone pour mettre au point un dosage indirect du chlore par chromatographie en phase gazeuse.

41 - Méthode de dosage

Le chlore quittant le réacteur continu est piégé à la température de l'air liquide. On ajoute de l'acétone et on réchauffe le piège jusqu'à la température ambiante. Lors du réchauffement, le chlore réagit avec l'acétone et on analyse par chromatographie sur les appareils décrits précédemment la solution obtenue.

42 - Etalonnage

Les solutions décrites ci-dessus ont été analysées par couplage GC-MS. On constate que les produits formés sont la monochloroacétone, ainsi que des traces de 1,1-dichloroacétone et de 1,3-dichloroacétone.

Pour la quantification de cette analyse, on utilise la méthode de l'étalon interne en ajoutant à chaque échantillon 1 µl de cyclohexane. On obtient la courbe de calibration en portant le poids de chlore piégé (calculé grâce à la mesure de débit du R.D.M.) en fonction du rapport des pics de chloroacétone et de cyclohexane obtenus.

La droite en trait plein de la figure 45 présente la droite de calibration calculée à partir des points expérimentaux (reportés sur la figure) par la méthode des moindres carrés. La droite en pointillés représente la droite théorique qui serait obtenue si la réaction (1) était complète :

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{C}-CH_2Cl + HCl \qquad (1)$$

en négligeant la formation des dichloroacétones.

Cette droite est le résultat d'un étalonnage obtenu avec des mélanges contenant 1 µl de cyclohexane et une quantité de chloroacétone du commerce qui correspond à celle qui serait théoriquement produite par une quantité donnée de chlore.

La concordance entre les deux droites est assez bonne et il apparaît donc que dans nos conditions expérimentales, la réaction (1) peut être considérée comme complète et sélective. La figure 45 montre que la dispersion des points expérimentaux d'étalonnage est plus importante que celle qui est habituellement admise pour les méthodes titrimétriques ou colorimétriques.

Toutefois, nous obtenons à peu près la même imprécision pour les analyses des produits organiques de chloration qui sont dosés en même temps que le chlore.

Annexe II
CALCULS DE CINETIQUE THERMOCHIMIQUE

Dans cette partie, une réaction directe sera désignée par 1, une réaction inverse par -1.
Les constantes utilisées seront les suivantes :

$R = 1{,}987\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$
$R' = 0{,}082\ atm.l.mol^{-1}.K^{-1}$ } (constante des gaz parfaits)

$h = 6{,}62.10^{-34}$ (constante de Planck)

$k = 1{,}38.10^{-23}$ (constante de Boltzmann)

$e = 2{,}718$.

1 - CALCULS CONCERNANT LA PYROLYSE DU DIOXANNE (tableau n° 4)

11 - Calculs des constantes thermochimiques

Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel THERGAS. Ce programme de calcul automatique de propriétés thermochimiques de molécules et radicaux libres en phase gazeuse a été mis au point au D.C.P.R. par Ch. Muller et G.Scacchi [20].

Ce programme utilise la méthode d'additivité de groupes de Benson (1976) [17]. Dans cette méthode, chaque quantité thermochimique associée à une molécule est considérée comme la somme des quantités similaires des groupes qui composent la molécule. On obtient ainsi :

$\Delta_f H^o_{(300\ K)}$, $S^o_{f(300\ K)}$ et $C^o_{p(300\ à\ 1500\ K)}$.

Il est ensuite nécessaire de procéder à des corrections sur ces valeurs : les corrections de cycles, cis et ortho, qui s'appliquent aux trois grandeurs, les corrections gauche qui s'appliquent à $\Delta_f H^o$ et les corrections de symétrie et d'isomérie optique qui sont effectuées sur S^o_f.

Dans le cas de radicaux libres, $R^\bullet$, on construit une molécule modèle RH que l'on étudie par la méthode de décomposition en groupes définie précédemment. Il faut ensuite évaluer les différences entre $R^\bullet$ et RH (symétries, isomères optiques, spin, degrés de liberté vibrationnels introduits par l'atome H, ainsi que les changements possibles des valeurs des moments d'inertie et des barrières de potentiel de certaines rotations internes).

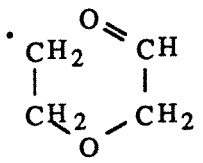
On obtient ainsi les valeurs de $\Delta_f H^o$, S^o_f, C^o_p pour un radical libre à une température donnée entre 300 et 1500 K.

L'entrée de la molécule et des radicaux est effectuée au moyen d'une notation linéaire.

Le programme permet enfin le calcul de ΔrH^o, ΔrS^o et ΔrG^o pour une température comprise entre 300 et 1500 K, de réactions chimiques comprenant aussi bien des molécules que des radicaux.

111 - Cas du radical $\mu_1\cdot$ dans l'isomérisation 1

$\mu_1\cdot$:



Comme le groupe $CO(CH_2)O$ n'est pas tabulé dans les tables de Benson [17], le programme THERGAS effectue le calcul des 3 grandeurs thermodynamiques de la molécule modèle par additivité de liaisons. Or, le calcul de l'enthalpie de formation par additivité de liaisons est assez imprécis. Nous allons donc calculer cette enthalpie de formation par la méthode de Joback [73], tout en conservant les valeurs estimées par additivité de liaisons pour l'entropie et le C_p.

Dans la méthode de Joback, on a :

$$\Delta_f H°(298\ K) = 68{,}29 + \sum_j n_j \Delta H_j \quad \text{(en kJ/mol)}$$

où n_j est le nombre de groupes de type j et ΔH_j est la contribution de ce groupe à l'enthalpie de formation.

Groupe	n_j	$n_j\Delta H_j$
O ‖ —C— (non-ring)	1	- 133,22
—O— (non-ring)	1	- 132,22
CH_2	2	- 41,28
CH_3	1	- 76,45

Soit $\Delta_f H°(298\ K) = 68{,}29 - 393{,}32 = -325{,}0$ KJ/mol

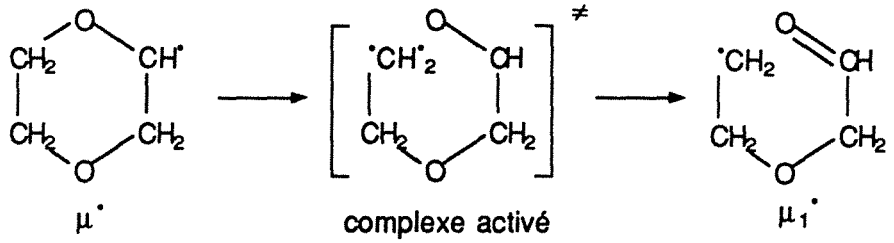
$$\boxed{\Delta_f H°(298\ K) = -77{,}7 \text{ kcal/mol}}$$

Pour cette molécule, l'estimation par additivité de liaisons est assez proche puisqu'elle vaut - 76,3 kcal/mol. Nous corrigerons ainsi la valeur de $\Delta_f H°(800\ K)$ donnée par THERGAS de - 1,4 Kcal/mol.

Remarque : Dans le cas des isomérisations 3 et 4, on prend directement les valeurs proposées par THERGAS, car tous les radicaux mis en jeu ont la même molécule modèle.

12 - Estimations des constantes cinétiques

121 - Isomérisation 1



Les paramètres cinétiques d'une telle réaction (1) peuvent être estimés en faisant l'étude de la réaction inverse (-1).

Le facteur préexponentiel de cette réaction inverse peut être calculé selon la formule :

$$A_{-1} = e\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)$$

où $\Delta S^{\neq}$ est la variation d'entropie d'activation qui correspond à la variation d'entropie entre le radical $\mu_1^{\bullet}$ et le complexe activé. $\Delta S^{\neq}$ est obtenue à partir de la variation d'entropie d'une réaction modèle dont le produit a une structure proche de celle du complexe activé (ici la réaction (-1)) en tenant compte des différences de structure entre le composé modèle (ici le radical $\mu^{\bullet}$) et le complexe activé.

Ainsi, pour obtenir $\Delta S^{\neq}$, il suffit d'apporter quelques corrections à ΔrS^{o}_{-1} :

• correction de symétrie et d'isomères optiques :

$$+ R\,Ln\frac{\sigma_{mod.}}{\sigma^{\neq}} + R\,Ln\frac{n^{\neq}}{n_{mod.}}$$

• correction de spin (nulle car le complexe activé et le modèle sont des radicaux)

• correction d'inertie : négligeable

• correction de vibration $\Delta S^{\neq}_{v}$, nécessite une analyse vibrationnelle des différences entre le composé modèle et le complexe activé.

Or, on ne sait pas estimer les vibrations d'un cycle en train de se rompre, on traduira la correction de vibration par un facteur α_v sur l'entropie du processus direct.

Ainsi, sans considérer de correction de vibration, on a :

$$A_{-1} = e\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta rS^{o}_{-1}}{R}\right)$$

et $$A_1 = A_{-1} \times \left(\exp \frac{\Delta S_1^o}{R} \right)$$

d'où $$A_1 = \frac{ekT}{h} \times \alpha_v = 3{,}5.10^{13}\ \alpha_v\ s^{-1}$$

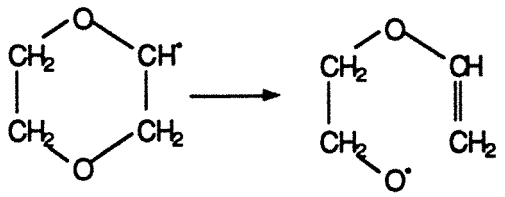
Pour l'énergie d'activation, on prendra 10 kcal/mol [17,74] pour l'addition d'un radical alcoyle sur un carbonyle. Ainsi :

$$E_{-1} = 10 + \underset{\substack{\text{énergie de tension} \\ \text{du cyclodioxanne qui} \\ \text{se forme}}}{3{,}3} = 13{,}3 \text{ kcal/mol}$$

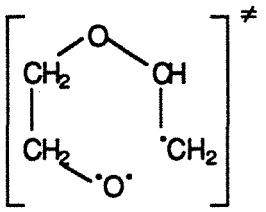
Comme $E_1 = \Delta rH_1^o + E_{-1}$, on obtient : $E_1 = 12{,}9$ kcal/mol, soit :

$$\boxed{k_1 = 1{,}0.10^{10} \times \alpha_v\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 1{,}1.10^{8}\ \alpha_v\ s^{-1}}$$

122 - Isomérisation 2



On passe par le complexe activé suivant :



Par un raisonnement analogue à celui présenté ci-dessus et en considérant que les complexes activés des isomérisations 1 et 2, ont à peu près les mêmes vibrations, c'est-à-dire qu'on peut appliquer la même correction α_v pour tenir compte de la correction de vibration dans les 2 facteurs préexponentiels. On obtient :

$$A_1 = 3{,}5.10^{13}\ \alpha_v\ s^{-1}$$

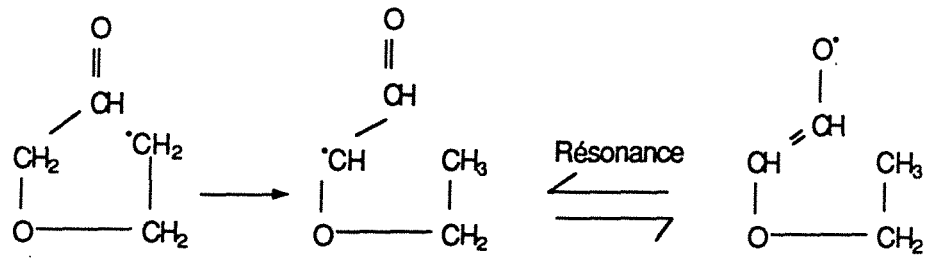
Pour l'estimation de l'énergie d'activation, on considérera pour l'addition d'un radical RO• sur une liaison éthylénique une énergie d'activation de 2 kcal/mol [75]. Soit :

$$E_{-1} = 2 + \underset{\substack{\text{énergie de tension} \\ \text{du cycle dioxanne}}}{3{,}3} = 5{,}3 \text{ kcal/mol}$$

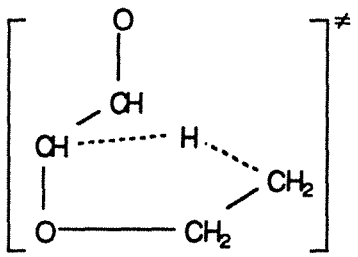
Soit $E_1 = 20{,}8$ kcal/mol

et $$\boxed{k_1 = 7{,}3.10^7\ \alpha_v\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 1{,}46.10^8\ \alpha_v\ s^{-1}}$$

123 - Isomérisation n° 3



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



a) Facteur préexponentiel

On applique la formule proposée par O'Neal [76] pour le facteur préexponentiel des réactions d'isomérisation :

$$A = e\frac{kT}{h} \times rpd \times \exp\left(\frac{(\Delta n_i^{\neq}.rot + 1) \times 3{,}5}{R}\right) s^{-1}$$

où rpd "reaction path degeneracy" est le nombre d'hydrogènes transférables ; ici rpd = 2

et $\Delta n_i^{\neq}$ - rot est la variation du nombre de rotations internes du réactif ou complexe activé ; ici $\Delta n_i^{\neq}$-rot = - 3.

Ainsi comme $\frac{ekT}{h} = 3{,}6.10^{13}$; on obtient : $A = 2{,}6.10^{12}\ s^{-1}$

b) Energie d'activation

Les énergies d'activation des processus d'isomérisation sont calculées en faisant la somme de l'énergie d'activation de l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical analogue (E_{arr}) et de l'énergie de tension du cycle fermé dans le complexe activé (E_t).

La résonance induite par le carbonyle est très faible, en effet l'énergie de liaison C—H dans :

$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$ [13] vaut 98,3 kcal/mol alors que l'énergie de liaison C—$H_{primaire}$ dans C_3H_8

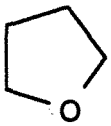
vaut 97,9 kcal/mol [20].

Comme l'énergie de liaison C—H dans $CH_3—O—CH_3$ vaut 93,4 kcal/mol [20], on va déduire l'énergie d'activation de notre réaction de celle de la réaction ci-dessous :

$$CH_3^{\bullet} + CH_3—O—CH_3 \longrightarrow CH_4 + {}^{\bullet}CH_2—O—CH_3$$

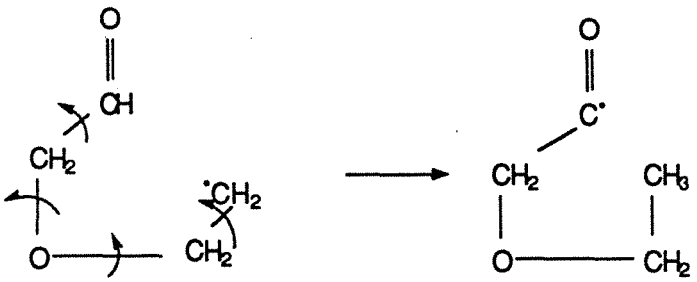
où E = 9 kcal/mol [17].

Comme dans notre cas, l'hydrogène arraché est secondaire et non primaire, on prendra $E_{arr} = 9 - 3 = 6$ kcal/mol.

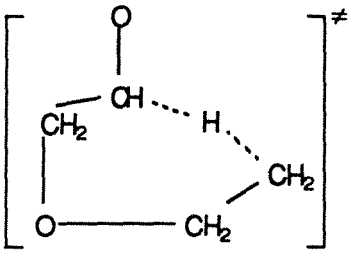
Pour E_t, on va prendre la tension du cycle  soit $E_t = 5{,}9$ kcal/mol.

Ainsi E = 11,9 kcal/mol, d'où $k_1 = 1{,}4.10\ s^{-1}$ et $k_{-1} = 1{,}1.10^8\ s^{-1}$.

124 - Isomérisation 4



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



a) Facteur préexponentiel

Si on applique la formule de O'Neal avec :

rpd = 1

et $\Delta n_i^{\neq}$.rot = - 4

on obtient : A = $2{,}3.10^{11}$ s^{-1}

b) Energie d'activation

$E = E_t + E_{arr}$

E_t est prise égale à la tension du cycle à six membres

soit E_t = 0,5 kcal/mol [20].

Pour E_{an}, on prend l'énergie d'activation de la réaction suivante :

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO$$

soit E_{an} = 8 kcal/mol [20].

Ainsi E = 8,5 kcal/mol et k = $1{,}1.10^9$ s^{-1} et $k_{-1} = 5{,}5.10^8$ s^{-1}.

2 - CALCULS CONCERNANT L'OXYDATION DU DIOXANNE

21 - Calculs des constantes thermochimiques (tableau n° 7)

Ces calculs ont tous été réalisés à l'aide du logiciel THERGAS, sauf les 2 cas qui sont traités ci-dessous.

211 - Estimation de l'enthalpie de formation de la dioxanone par la méthode de Joback [63]

Comme le groupe $CO(CH_2)O$ n'est pas tabulé, on va calculer l'enthalpie de formation de la dioxanone à 500 K par la méthode de Joback [73], l'entropie de ce composé sera calculée par THERGAS par additivité de liaisons.

On a $\Delta_f H°(298\ K) = 68,29 + \sum_j n_j \Delta H_j$

et $C_p^o = \left(\sum_j n_j \Delta a_j - 37,93\right) + \left(\sum_j n_j \Delta b_j + 0,210\right) T$
$+ \left(\sum_j n_j \Delta c_j - 3,91.10^{-4}\right) T^2 + \left(\sum_j n_j \Delta d_j + 2,06.10^{-7}\right) T^3$

où Δa_j, Δb_j, Δc_j et Δd_j sont les contributions au C_p du groupe de type j.

Groupe	n_j	$\Delta H_j x n_j$	$\Delta a_j x n_j$	$\Delta b_j x n_j$	$\Delta c_j x n_j$	$\Delta d_j x n_j$
—CH_2— (ring)	3	- 80,4	- 18,09	$2,5.10^{-1}$	$- 2,4.10^{-5}$	$- 5,4.10^{-8}$
—O— (ring)	2	- 276,63	24,4	$- 2,5.10^{-2}$	$1,2.10^{-4}$	$- 7,7.10^{-8}$
O ‖ —C— (ring)	1	- 164,50	30,4	$- 8,29.10^{-2}$	$2,4.10^{-4}$	$- 1,31.10^{-7}$
Total	—	- 521,5	36,7	$1,4.10^{-1}$	$3,3.10^{-4}$	$- 2,62.10^{-7}$

$$\Delta_f H°(500\ K) = - 108,5.10^3 - 0,29 \times 200 + 8,37.10^{-2} \times \frac{1}{2}(500^2 - 300^2)$$
$$- 1,46.10^{-5} \times \frac{1}{3} \times (500^3 - 300^3) - 1,34.10^{-8} \times \frac{1}{4}(500^4 - 300^4)$$

soit $\boxed{\Delta_f H°(500\ K) = - 102,9\ kcal/mol}$

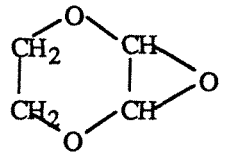
On obtiendrait $\Delta_f H°(500\ K) = - 121,6$ kcal/mol par addition de liaison.

212 - Cas des composés polycycliques

a) Calcul des enthalpies de formation à 500 K

Les enthalpies de formation des composés polycycliques sont celles calculées par THERGAS par additivité de groupes auxquelles on ajoute les corrections de cycle nécessaires.

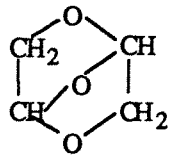
* Cas du 2,3-epoxy 1,4-dioxanne



$$\Delta H_f(500\ K) = -\underbrace{120{,}3}_{\text{additivité de groupe}} + \underbrace{3{,}3}_{\text{correction du cycle dioxanne}} + \underbrace{26{,}9}_{\text{correction du cycle époxyde}}$$

soit $\Delta H_f(500\ K) = -\ 90{,}1$ kcal/mole.

* Cas du 2,5-epoxy 1,4-dioxanne



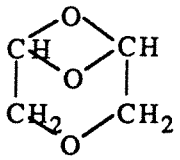
$$\Delta H_f(500\ K) = -\ 120{,}3 + 3{,}3 + 16{,}2$$

(La tension du cycle vaut 16,2 kcal/mole (Table A1 (Benson) [14])).

Soit $\Delta H_f(500\ K) = -\ 100{,}1$ kcal/mol.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

* Cas du 2,6-epoxy 1,4-dioxanne



$$\Delta H_f(500\ K) = -\ 120{,}3 + 3{,}3 + 34{,}37$$

(La tension du cycle a été estimée à 34,37 kcal/mol par Maier et Schleyer [77]).

On obtient $\Delta H_f(500\ K) = -\ 82{,}6$ kcal/mol.

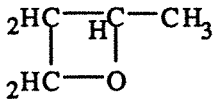
b) Calcul des entropies de formation à 500 K

Les entropies de formation des composés polycycliques sont calculées par la méthode des différences à partir du 1,4-dioxanol pour lequel $S_f^o(500\ K) = 98,4$ eu

La procédure de cyclisation s'accompagne de plusieurs changements qui nécessitent différentes corrections.

Les changements de vibration, occasionnés par la perte de 2 hydrogènes et la création d'une liaison C—O, induisent une correction "one end OH" qui est commune aux trois polycycles.

Cette correction a été estimée par Klaï [4] à - 5,46 eu (à 300 K) à partir d'une analyse des différences de vibration entre la chaîne linéaire et le cycle :



On obtient ainsi un nouveau cycle "standard" à partir duquel, pour obtenir le cycle réel, il faut ajouter une correction "extra S^o" puis une correction pour tenir compte de l'effet d'un cycle sur l'autre.

*** Cas du 2,3-époxy 1,4-dioxanne**

D'après Klaï [4], on prendra une "extra S^o" de 0,56 eu. La correction d'effet d'un cycle sur l'autre est prise égale à une fraction (qui dépend de la taille du cycle parent) de la correction de double liaison. Comme la correction de double liaison est nulle pour les cycles C_3 et C_6 (Benson, Table 2-13).

On a : $S_f^o(500\ K) = 98,4 - 5,46 + 0,46$, soit :

$$\boxed{S_f^o(500\ K) = 93,5\ e.u.}$$

*** Cas du 2,5-époxy 1,4-dioxanne et du 2,6-époxy 1,4-dioxanne**

Dans ce cas, la correction, pour obtenir le polycycle réel, est une correction de "pont O" équivalente à une correction de "pont CH_2" soit à 3/4 de la correction due à l'introduction de

2 liaisons doubles conjuguées dans un cycle C_6 (Benson, table 2-13). Ainsi :

$$S_f^o(500\ K) = 98{,}4 - 5{,}46 - \frac{3}{4} \times 1{,}4$$

$$\boxed{S_f^o(500\ K) = 91{,}6\ e.u.}$$

22 - Estimation des constantes de vitesses à 500 K (tableau n° 8)

La numérotation des processus est celle utilisée dans le mécanisme du tableau n° 6. On prend $k_1 = k_{directe}$, $k_{-1} = k_{inverse}$.

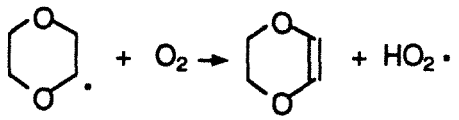
221 - Processus 1-1, 3-1, 4-1 et 5-1 (addition d'oxygène)

Pour ces processus d'addition d'oxygène, nous prendrons les valeurs cinétiques suggérées par Benson [17], soit : $A = 10^{9,5}$ l.mole^{-1}.s^{-1} et E = 0 kcal/mole.

Comme $[O_2] = 9{,}6.10^{-4}$ mole/l, on a :

$$\boxed{k_1\ [O_2] = 3{,}04.10^{-6}\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 3{,}2\ s^{-1}}$$

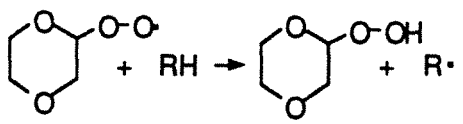
222 - Processus 1-2



Benson [78] suggère les valeurs E = 6 kcal/mol et $A = 10^{8,5}$ l.mol^{-1}.s^{-1}, d'où comme $[O_2] = 9{,}6.10^{-5}$ mole/l, on a :

$$\boxed{k_1[O_2] = 7{,}2.10^2\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 4{,}4.10^{-5}\ (l.mol.s)}$$

223 - Processus 2-1



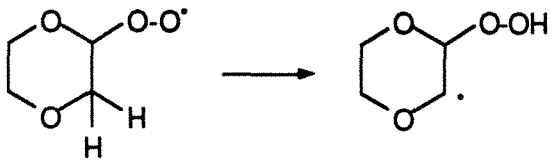
Benson [78] donne pour une réaction du type :

$RO_2^{\bullet} + RH$ (secondaire) $\longrightarrow$ $RO_2H + R^{\bullet}$; $E = 16{,}5$ kcal/mol et $A = 10^{8,2}$ l.mole^{-1}.s^{-1}

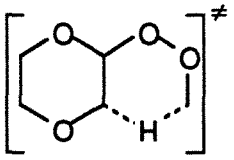
Ainsi, comme [1,4-dioxanne] = $9{,}6.10^{-4}$ mol/l, on a :

$$\boxed{k_1\ [1,4\text{-dioxanne}] = 9{,}3.10^{-3}\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 2{,}2.10^{2}\ (l.mol.s)}$$

224 - Processus 2-2



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



a) Facteur préexponentiel

On applique la relation de O'Neal [76]:

$$A = e \times \frac{kT}{h} \times rpd \times \exp\left(\frac{(\Delta n_i^{\neq}.rot + 1) \times 3{,}5}{R}\right)$$

- à T = 500 K, $e \times \frac{kT}{h} = 2{,}833.10^{13}$

- rpd = 2 et $\Delta n_i^{\neq}.rot = -1$ d'où $A = 5{,}6.10^{13}\ s^{-1}$.

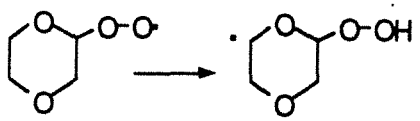
b) Energie d'activation

$E = E_{arr} + E_t$

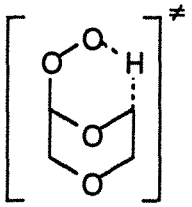
L'hydrogène arraché est secondaire, d'où E_{arr} = 17 kcal/mol. E_t est l'énergie de tension de cycle d'un C_5 soit 6,3 kcal/mole. Ainsi E = 23,3 kcal/mol. (Les énergies de tension de cycle se trouvent tables A1 et A2 (Benson [17]). D'où :

$$\boxed{k_1 = 3{,}6.10^{13}\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 1{,}7.10^{5}\ s^{-1}}$$

225 - Processus 2-3



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



a) Facteur préexponentiel

$$A = e \times \frac{kT}{k} \times rpd \times \exp\left(\frac{(\Delta n_i^{\neq}.rot + 1) \times 3{,}5}{R}\right)$$

avec rpd = 2 et $\Delta n_i^{\neq}.rot = -1$

Soit $A = 5{,}6.10^{13}\ s^{-1}$

b) Energie d'activation

$E = E_{arr} + E_t$

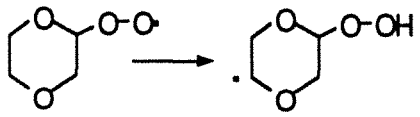
L'hydrogène arraché est secondaire d'où $E_{arr} = 17$ kcal/mol.

$E_t = E_{\text{tension du bicyclo(3,3,1)nonane}} - E_{\text{tension du cyclohexane (=0)}}$

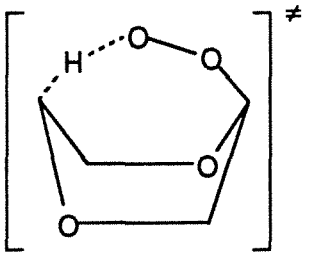
L'énergie de tension de cycle du bicyclo(3,3,1)nonane, n'étant pas tabulé, nous avons considéré que sa valeur est certainement supérieure à celle du cyclooctane ; en effet, le bicyclo(3,3,1)nonane est un cycle octane muni d'un pont CH_2 qui doit augmenter sa tension de cycle. Ceci nous permet de surestimer l'énergie d'activation de ce processus en prenant $E_t = 9{,}9$ kcal/mol. Soit E = 27 kcal/mol et :

$$\boxed{k_1 = 88\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 4{,}1.10^{3}\ s^{-1}}$$

226 - Processus 2-4



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



a) Facteur préexponentiel

De même que précédemment, on obtient : $A = 5{,}6.10^{13}\ s^{-1}$.

b) Energie d'activation

$E = E_{arr} + E_t$

L'hydrogène arraché est secondaire d'où $E_{arr} = 17$ kcal/mol.

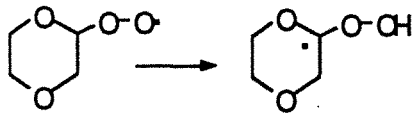
On a : $E_t = E_{\text{tension du bicyclo(3,3,2)nonane}} - E_{\text{tension du cyclohexane}}$

soit $E_t = 8$ kcal/mol ; d'où : $E = 25$ kcal/mol.

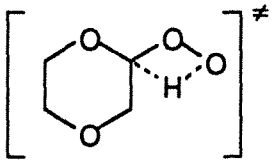
Ainsi :

$$\boxed{k_1 = 6{,}7.10^2\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 3.10^4\ s^{-1}}$$

227 - Processus 2-5



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



a) Facteur préexponentiel

On a : rpd = 1 et $\Delta n_i^{\neq}$.rot = - 1

d'où : A = 2,8.10^{13} s^{-1} d'après la relation de O'Neal [76].

b) Energie d'activation

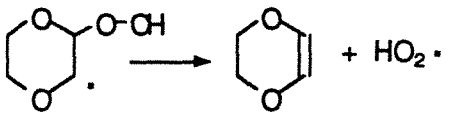
$E = E_{arr} + E_t$

L'hydrogène arraché est tertiaire d'où E_{arr} = 14 kcal/mol. E_t est l'énergie de tension de cycle d'un cycle C_4 soit E_t = 26,2 kcal/mol.

D'où : E = 40 kcal/mol. Ainsi :

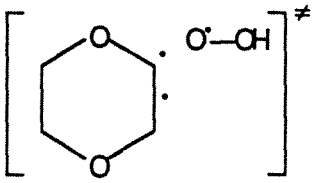
$$\boxed{k_1 = 9{,}2.10^{-5}\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 7{,}1.10^{-3}\ s^{-1}}$$

228 - Processus 3-2



a) Facteur préexponentiel

Le facteur préexponentiel d'une telle réaction peut être estimé en faisant l'étude de la réaction inverse, qui passe par le complexe activé suivant :



Le facteur préexponentiel de la réaction inverse peut être calculé selon la formule :

$$A_{-1}\ (l.mol^{-1}.s^{-1}) = e\,\frac{kT}{k}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)(R' \times T \times e)^{n-1} \qquad (R = 1{,}987\ ;\ R' = 0{,}082)$$

Ici la réaction modèle est la réaction -1, et le composé modèle est le radical $^{\bullet}Q_1OOH$, d'où :

$$\Delta S^{\neq}_{-1}(500\ K) = \Delta S_{-1}(500\ K) + R\ Ln\ \frac{\sigma_{mod}}{\underset{\underset{O}{\|}}{\sigma^{\neq}}} + R\ Ln\ \frac{n^{\neq}}{\underset{\underset{O}{\|}}{n_{mod}}}$$

+ correction de spin = 0
+ correction d'inertie (cette correction est certainement faible et ne dépasse pas 1 e.u.)
+ $\Delta S^{\neq}_{vib.}(500\ K) = 4{,}3$ e.u.

$\Delta S^{\neq}_{vib.}(500\ K)$ est déterminé par une analyse vibrationnelle complète du complexe activé et du modèle ; cette analyse est présentée sur la page suivante.

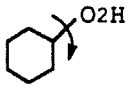
Comme $\Delta S_{-1}(500\ K) = -\ 36{,}4$ e.u., on obtient :

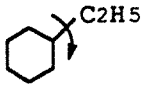
$$\Delta S^{\neq}_{-1}(500\ K) = -\ 31\ e.u.$$

Comme la réaction inverse est d'ordre 2, n = 2. Ainsi :

$$A_{-1} = 5{,}2.10^8\ l.mol^{-1}.s^{-1}$$

Note : Dans le composé modèle, la rotation interne du groupement HO_2 est gênée ; alors qu'elle peut être considérée comme libre dans le complexe activé. La variation d'entropie due à cette modification est alors égale au terme $(S^o_f - S^o_n)$.

Si on assimile 

à 

, la barrière de potentiel est prise égale à $V_o = 10{,}9$ kcal/mol [79]. On a la formule suivante pour la fonction de partition :

$$Q_f = \frac{3{,}6}{\sigma_{int}}\left(I_R\ \frac{T}{100}\right)^{1/2}$$

avec : $\sigma_{int} = 1$ (nombre de symétrie de la rotation interne)

$I_R = I(C_2H_5\text{-}\infty) = 17$ umA A° (moment d'inertie)

T = 500 K.

Ainsi $Q_f = 33$ d'où $1/Q_f = 0{,}03$; $V_o/RT = 10{,}9$.

On obtient donc $(S^o_f - S^o_n) = 2{,}2$ e.u.

Nature de la vibration et fréquence en cm^{-1}		Valeur de la contribution de la vibration à l'entropie (e.u.)	
Composé modèle	Complexe activé	Composé modèle	Complexe activé
Atomes lourds	• $\begin{cases} 1(C—C)_{1000} \\ \bullet \\ 1(C—C)_{1300} \end{cases}$	—	—
• $2(C—C)_{1000}$		0,5	0,25
• $4(C—O)_{1100}$	• $4(C—O)_{1100}$	—	—
• $1(C—O)_{1200}$	• $1(C\bullet O)_{710}$	0,3	déjà représenté par le terme KT/h dans l'expression du facteur préexponentiel
• $1(O—O)$	• $1(O—O)$	—	—
• $1\left(O\!-\!\overset{O}{\diagdown}\!C\right)_{400}$	• $1\left(\overset{O\bullet}{\underset{O}{/}}\ \bullet\ C\right)_{280}$	1,8	2,5
• $1\left(O\!-\!\overset{C}{\diagdown}\!C\right)_{400}$	• $1\left(\overset{\bullet}{O}\ \overset{C}{\diagdown}\ \overset{\bullet}{C}\right)_{280}$	1,8	2,5
• $1\left(O\!-\!\overset{C}{\diagdown}\!O\right)_{400}$	• $1\left(\overset{\bullet}{O}\ \overset{C}{\diagdown}\ O\right)_{280}$	1,8	2,5
• 3 vibrations IP • 3 vibrations OP • 1 rotation interne du groupe HO_2 (voir page précédente)	• 3 vibrations IP • 3 vibrations OP • 1 rotation interne à 1 e^- libre (voir page précédente)	— — —	— — 2,3
Atomes légers			
+ 2 groupes CH_2 + 1 H sur centre radicalaire + 1 H sur oxygène + <u>H tout seul sur C</u>	+ 2 groupes CH_2 + 1 H sur centre radicalaire + 1 H sur oxygène + <u>H tout seul sur C•</u>	— — — —	— — — —
$1(C—H)_{3100}$	$1(C—H)_{3100}$	—	—
$1\left(H\!-\!\overset{C}{\diagdown}\!O\right)_{1200}$	$1\left(H\!-\!\overset{C}{\diagdown}\!O\right)_{1200}$	—	—
$1\left(H\!-\!\overset{C}{\diagdown}\!O\right)_{1200}$	$1\left(\overset{C}{\underset{H}{/}}\ \bullet\ O\right)_{840}$	0,8	1,25
		7,0	11,3
		↓ + 4,3 e.u.	

On a : $$A_1 = \left(\exp \frac{\Delta S_1^o(500\ K)}{R}\right) x \frac{A_{-1}}{(R'Te)^{n-1}}$$

soit : $A_1 = 4{,}2.10^{14}\ s^{-1}$

b) Energie d'activation

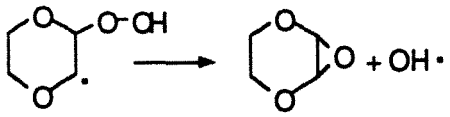
Benson [36] propose une énergie d'activation de 20 kcal/mol

soit : $E_1 = 20$ kcal/mol

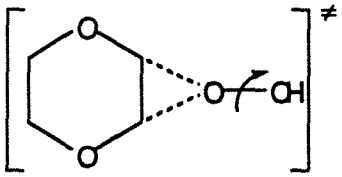
D'où :

$$\boxed{k_1 = 7.1.10^5\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 2.8.10^4\ l.mol^{-1}.s^{-1}}$$

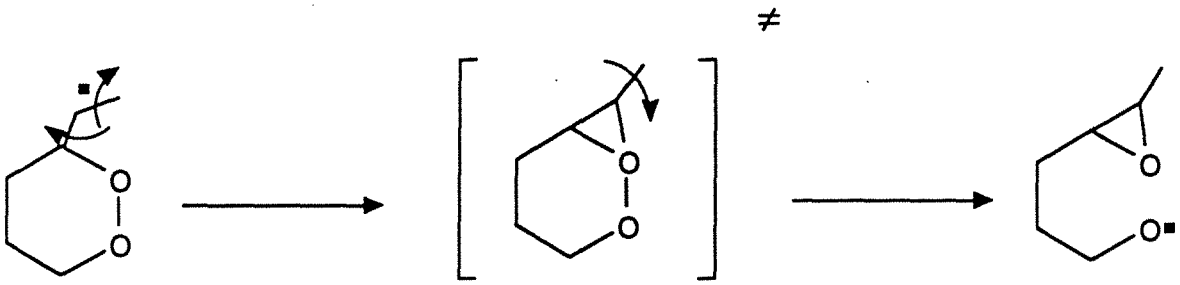
229 - Processus 3-3



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



Le traitement de ce type de réaction est inspiré des résultats obtenus par Porter et Nixon [80] en ce qui concerne la réaction modèle suivante :



Ils ont déterminé la constante de vitesse de cette réaction à 298 K, $k = 8{,}7.10^5\ s^{-1}$.

En estimant le facteur préexponentiel de cette réaction par la relation de O'Neal [76] donnée plus haut, nous obtenons, avec $\Delta n_i^{\neq}.rot = -1$ et rpd = 1 : $A = 1{,}7.10^{13}$ à 298 K.

Ceci nous permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction modèle : E = 10 kcal/mol.

Il est possible alors d'estimer l'énergie d'activation de la réaction qui nous intéresse en apportant des corrections en fonction de :

— la nature de la liaison rompue : RO—OR dans la réaction modèle (ΔH^o = 36 kcal/mol) et RO—OH dans la décomposition de $^{\bullet}Q_1OOH$ (ΔH^o = 44 kcal/mol).

— la taille du cycle formé dans le complexe activé :

- E_t = 26,9 kcal/mol pour le cycle époxyde

- E_t = tension époxyde + (tension du bicyclo(4,1,0)heptane - tension cyclopropane - tension cyclohexane)

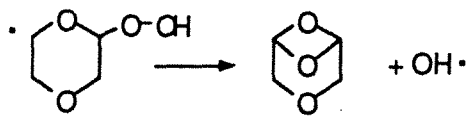
soit E_t = 28,2 kcal/mol.

Ainsi, E = 10 + 8 + 1,3 = 19,3 kcal/mol.

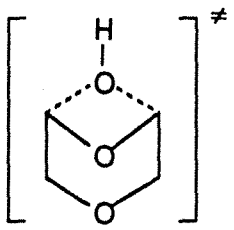
En estimant le facteur préexponentiel par la formule de O'Neal [76] avec rpd = 1 et $\Delta n_i.rot^{\neq} = -1$, on obtient : $A = 2{,}8.10^{13}\ s^{-1}$ et :

$$\boxed{k_1 = 1{,}02.10^5\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 1{,}0.10^{-7}\ l.mol^{-1}.s^{-1}}$$

2210 - Processus 4-2



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



D'après la formule de O'Neal [76]avec rpd = 1 et $\Delta n_i^{\neq}$.rot = -1, on obtient : A = $2{,}8.10^{13}$ s^{-1}.

L'énergie d'activation est évaluée à l'aide de la réaction modèle de Porter et Nixon en prenant pour l'énergie de tension du cycle formé dans le complexe activé la tension de cycle estimée par Maier et Schleyer [77] pour le bicyclo(3,1,1)heptane à 34,37 kcal/mol.

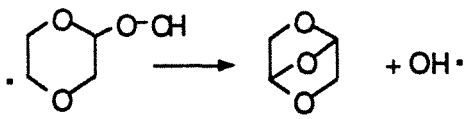
Ainsi : E = 10 + 8 + (34,37 - 26,9)

E = 25,5 kcal/mol.

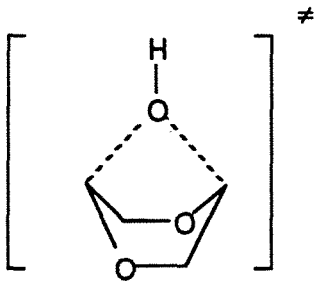
On obtient donc :

$$\boxed{k_1 = 200\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 9{,}1.10^{-7}\ l.mol^{-1}.s^{-1}}$$

2211 - Processus 5-2



Ce processus passe par le complexe activé suivant :



D'après la formule de O'Neal [76] avec rpd = 1 et $\Delta n_i^{\neq}$.rot = -1, on obtient A = $2{,}8.10^{13}$ s^{-1}.

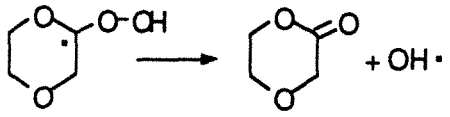
On évalue l'énergie d'activation comme précédemment, à l'aide de la réaction modèle de Porter et Nixon en prenant une énergie de tension du cycle de l'état de transition égale à celle du bicyclo (2,2,1)heptane soit 16,2 kcal/mol.

Ainsi E = 10 + 8 + (16,2 - 26,9) = 7,3 kcal/mol.

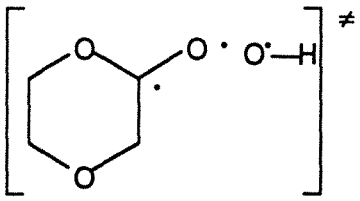
On obtient :

$$\boxed{k_1 = 1{,}8.10^{10}\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 2{,}0.10^{-6}\ l.mol^{-1}.s^{-1}}$$

2212 - Processus 6-1



Le complexe activé correspondant à ce processus a la structure suivante :



a) Facteur préexponentiel

On va calculer d'abord, de la même manière que pour le processus 3-2, le facteur préexponentiel de la réaction inverse grâce à la formule :

$$A_{-1}\ (l.mol^{-1}.s^{-1}) = e\,\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)(R'Te)^{n-1}$$

On prendra pour l'estimation de $\Delta S^{\neq}$, la réaction inverse comme réaction modèle et le radical $^{\bullet}Q_4OOH$ comme modèle. Ainsi, on a :

$$\Delta S^{\neq}_{-1}(500\ K) = \Delta S^{-1}(500\ K) + R\ Ln\ \frac{\sigma_{mod}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{\sigma^{\neq}}} + R\ Ln\ \frac{n^{\neq}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{n_{mod}}}$$

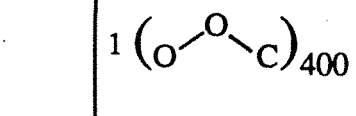
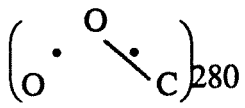
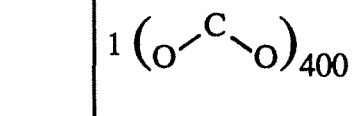
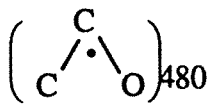
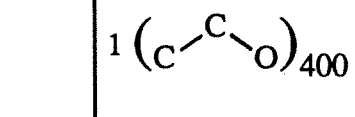
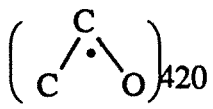
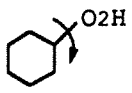
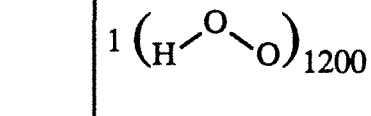
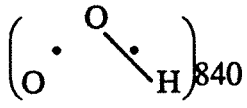
+ correction de spin = 0
+ correction d'inertie ~ 1 e.u.
+ $\Delta S^{\neq}$ vib (500 K) = - 2,3 e.u.

Le calcul de $\Delta S^{\neq}_{vib}$ nécessite une analyse vibrationnelle complète du composé modèle et du complexe activé qui est présentée dans les pages suivantes.

Ainsi $\Delta S^{\neq}_{(-1)}(500\ K)$ = - 26,2 e.u. d'où $A_{-1} = 6{,}0.10^9\ l.mol^{-1}.s^{-1}$

On a :

$$A_1 = \frac{1}{(eR'T)^{n-1}}\left(\frac{\Delta S^{o}_{1}}{R}\right) \quad \text{soit } A = 1{,}4.10^{13}\ s^{-1}$$

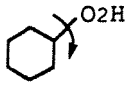
Nature et fréquence (cm^{-1}) de la vibration		Valeur de la contribution de la vibration à l'entropie (e.u.)	
Composé modèle	Complexe activé	Composé modèle	Complexe activé
Atomes lourds (18)			
2 (C—C)$_{1000}$	2 (C—C)$_{1000}$	—	—
4 (C—O)$_{1100}$	4 (C—O)$_{1100}$	—	—
1 (O—O)$_{1200}$	1 (O • O)$_{710}$	0,8	compté dans $e^{\frac{KT}{n}}$
1 (C—O)$_{1200}$	1 (C•—O)$_{1400}$	0,8	0,3
1  $_{400}$	1  $_{280}$	1,78	1,88
1  $_{400}$	1  $_{480}$	—	—
1  $_{400}$	1  $_{420}$	—	—
3 IP	3 IP	—	—
3 OP	3 OP	—	—
1 rotation interne (1) 	1 torsion à 3 e⁻ (2)	5,8	4,1
Atomes légers (21)			
3 CH_2 inchangés		—	—
<u>H sur oxygène</u>			
1 (O—H)$_{3100}$	1 (O—H)$_{3100}$	—	—
1  $_{1200}$	1  $_{840}$	0,8	1,33
1 rotation interne OH — ∞	1 rotation à 1 e⁻ libre (3)		0,1
		9,98	7,71
		- 2,3 e.u.	

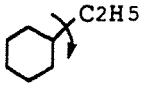
<u>b) Energie d'activation</u>

O'Neal [76] suggère une énergie d'activation pour le processus direct de 10 kcal/mol. Ainsi :

$$\boxed{k_1 = 6{,}0.10^8\ s^{-1} \quad \text{et} \quad k_{-1} = 4{,}3.10^{-10}\ l.mol^{-1}.s^{-1}}$$

Notes :

(1) Rotation interne 

Cette rotation est assimilée à 

avec un potentiel de barrière ; nous avons vu précédemment que $(S_f^o - S_h^o) = 2{,}2$ e.u. Or la rotation libre C_2H_5 — ∞ est tabulée [Table A-18 (Benson)17] ; on a $S_f^o(C_2H_5 — \infty) = 8{,}0$ e.u.

Ainsi l'entropie de la rotation gênée vaut $S_h^o = 5{,}8$ e.u.

(2) La fréquence de cette torsion est estimée à partir de la fréquence de torsion de la liaison à 3 électrons dans l'isobutène qui vaut 330 cm^{-1}. On calcule les masses réduites :

soit $\mu_2 = \frac{17 \times 74}{91} = 13{,}8$ $\qquad$ $\mu_2 = \frac{2 \times 30}{32} = 1{,}88$

Et on obtient la fréquence de la torsion qui nous intéresse par la formule :

$$w_2 = w_1 \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^{1/2} \quad \text{soit } w_2 = 129 \text{ cm}^3$$

ce qui correspond à une entropie de 4,1 e.u.

(3) Dans le composé modèle, la rotation interne du groupement OH est gênée alors qu'elle peut être considérée comme libre dans le complexe activé. On calcule donc $(S_f^o - S_h^o)$. V_o est pris égal à 1 kcal/mol, d'où :

$$\frac{V_o}{RT} = 0{,}86 \sim 1$$

$$\frac{1}{Q_f} = 0{,}12$$

d'où $(S_f^o - S_h^o) = 0{,}1$ e.u.

23 - Calculs des concentrations radicalaires à l'état quasi-stationnaire servant au calcul des rapports de vitesse de formation du tableau n° 9

• Appliquons l'AEQS à $^{\bullet}Q_1OOH$

$$k_{2,2}[RO_2^{\bullet}] + \underbrace{k_{-3,2}[ENE][HO_2^{\bullet}] + k_{-3,3}[2,3\text{-époxy}] + k_{-3,1}[^{\bullet}OOQ_1OOH]}_{\text{négligé}}$$

$$= [k_{-2,2} + k_{3,1} + k_{3-2} + k_{3-3}]\,[^{\bullet}Q_1OOH]$$

Soit :
$$\frac{[^{\bullet}Q_1OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = \frac{k_{2-2}}{k_{-2-2} + k_{3-1} + k_{3-2} + k_{3-3}}$$

d'où :
$$\boxed{\frac{[^{\bullet}Q_1OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = 1.10^{-4}}$$

• Appliquons l'AEQS à $^{\bullet}Q_2OOH$

On obtient :
$$\frac{[^{\bullet}Q_2OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = \frac{k_{2-3}}{k_{-2-3} + k_{4-1} + k_{4-2}}$$

soit :
$$\frac{[^{\bullet}Q_2OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = 2{,}9.10^{-5}$$

• Appliquons l'AEQS à $^{\bullet}Q_3OOH$

On obtient :
$$\frac{[^{\bullet}Q_3OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = \frac{k_{2-4}}{k_{-2-4} + k_{5-1} + k_{5-2}}$$

soit :
$$\boxed{\frac{[^{\bullet}Q_3OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = 3{,}7.10^{-8}}$$

• Appliquons l'AEQS à Q_4OOH

On obtient :
$$\frac{[^{\bullet}Q_4OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = \frac{k_{2-5}}{k_{-2-5} + k_{6-1}}$$

soit :
$$\boxed{\frac{[^{\bullet}Q_4OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} = 1{,}9.10^{-13}}$$

• Appliquons l'AEQS à $RO_2^{\bullet}$

$$k_{11}[R^{\bullet}] + k_{-2-1}[ROOH] + k_{-2-2}[^{\bullet}Q_1OOH] + k_{-2-3}[^{\bullet}Q_2OOH] + k_{-2-4}[^{\bullet}Q_3OOH] + k_{-2-5}[^{\bullet}Q_4OOH]$$

$$= (k_{-1-1} + k_{2-1} + k_{2-2} + k_{2-3} + k_{2-4} + k_{2-5})\,[RO_2^{\bullet}]$$

Soit :

$$\frac{[R^{\bullet}]}{[RO_2^{\bullet}]} = \frac{1}{k_{11}}$$

$$\left[k_{-1-1} + k_{2-1} + k_{2-2} + k_{2-3} + k_{2-4} + k_{2-5} - k_{-2-2}\frac{[^{\bullet}Q_1OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} - k_{-2-3}\frac{[^{\bullet}Q_2OOH]}{[RO_2^{\bullet}]}\right]$$

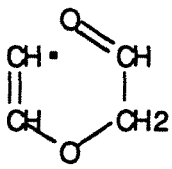
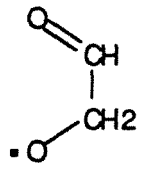
$$\left[- k_{-2-4}\frac{[^{\bullet}Q_3OOH]}{[RO_2^{\bullet}]} - k_{-2-5}\frac{[^{\bullet}Q_4OOH]}{[RO_2^{\bullet}]}\right]$$

Soit :

$$\boxed{\frac{[R^{\bullet}]}{[RO_2^{\bullet}]} = 1{,}53.10^{-3}}$$

3 - CALCULS CONCERNANT LES REACTIONS CHLORE-DIOXANNE

31 - Calculs des enthalpies de réaction

Les enthalpies de réaction des processus proposés dans le mécanisme radicalaire homogène des réactions chlore-dioxanne sont calculées en utilisant le logiciel Thergas[17-20], sauf pour les réactions impliquant les radicaux :  et  dont l'enthalpie de formation est estimée à partir de celle de la molécule hydrogènée correspondante qui est, elle, est caculée par la méthode de Joback [73].

On a ainsi pour la molécule correspondant au premier radical:

$$\Delta H_F(298\ K) = 68{,}29 + \sum_j n_j \Delta H_j \quad \text{(en kJ/mol)}$$

où n_j est le nombre de groupes de type j et ΔH_j est la contribution de ce groupe à l'enthalpie de formation.

Groupe	n_j	$n_j\Delta H_j$
O=CH-(aldéhyde)	1	- 162,03
—O— (non-ring)	1	- 132,22
CH_2	1	- 20,64
$=CH_2$	1	- 9,63
=CH-	1	29,89

Soit $\Delta fH°(298\ K) = 68{,}29 - 294{,}63 = - 226{,}34$ kJ/mol

$$\boxed{\Delta fH°(298\ K) = - 54{,}14 \text{ kcal/mol}}$$

Si on considère que l'énergie de dissociation de la liaison CH vaut 109,7kcal/mol comme dans le cas de l'éthylène, on obtient pour le radical :

$$\boxed{\Delta fH°(298\ K) = 3,8\ kcal/mol}$$

et pour la molécule correspondant au second radical:

Groupe	n_j	$n_j\Delta H_j$
O=CH-(aldéhyde)	1	- 162,03
—OH (alcool)	1	- 208,04
CH_2	1	- 20,64

Soit $\Delta fH°(298\ K) = 68,29 - 390,07 = - 322,24$ kJ/mol

$$\boxed{\Delta fH°(298\ K) = - 77,1\ kcal/mol}$$

Si on considère que l'énergie de dissociation de la liaison OH vaut 104,2kcal/mol comme dans le cas de l'éthanol, on obtient pour le radical :

$$\boxed{\Delta fH°(298\ K) = - 24,8\ kcal/mol}$$

On obtient ainsi pour le processus 2: $\Delta rH°(298\ K) = 22$ kcal/mol,

pour le processus 3: $\Delta rH°(298\ K) = 25$ kcal/mol

et pour la somme des processus 4 et 5: $\Delta rH°(298\ K) = 47$ kcal/mol

BIBLIOGRAPHIE

[1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completley revised edition, A8 (1987) 545.

[2] L. Kuchler et J.D. Lambert, Z. Physik. Chem., B37 (1937) 285.

[3] B. Vogin, F. Baronnet et G. Scacchi, Can. J. Chem., 67 (1989) 755.

B. Vogin, F. Baronnet et G. Scacchi, Can. J. Chem.,sous presse (1991).

[4] S.E. Klaï, Thèse de Docteur-Ingénieur, INPL, Nancy (1986).

[5] E.Le Roux, F.Baronnet et G.Scacchi, J. de Chimie Physique, 85 (1988) 209.

[6] J.C. Brocard, Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy (1980).

[7] B. El -Kadi, Thèse de l'INPL, Nancy (1990).

[8] J.L. Gustin, 6th International Symposium Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry, Oslo (Norway), June 19-22 (1989), paper n° 91.

[9] T. Dokter, J. Hazardous Material, 10 (1985) 73.

[10] W.B. Guenther et W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2127.

[11] A.H. Cutler, M.J. Antal et M. Jones Jr., J. Analyt. Appl. Pyrolysis, 12 (1987) 223.

[12] P. Azay, P.M. Marquaire, P. Pommier et G. Scacchi, J. Chem. Educ., 5 (1981) 441.

[13] F. Baronnet, Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques (1970).

[14] M. Szwarc, J. Chem. Phys., 17 (1949) 431.

[15] Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, 3 (1965) 171.

[16] V. Grignard, Traité de Chimie Organique, VI (1953) 314.

[17] S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., John Wiley, New-York (1976).

[18] E.W.R. Steacie, W.H. Hatcher et J.F. Horwood, J. Chem. Phys., 3 (1935) 291.

[19] M.P. Halstead et C.P. Quinn, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 203.

[20] C. Muller, Thèse de l'INPL, Nancy (1987).

C. Muller, G. Scacchi et G.M. Côme, A computerized data base of molecules and free radicals in the gas phase, in "The role of data in scientific progress", P.S. Glaeser (Ed.), Elsevier, Amsterdam (1985) 173.

C. Muller, G. Scacchi et G.M. Côme, Computers Chem., 15 (1991) 17.

[21] S.W. Benson, 21th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute (1986) 703.

[22] J.A. Howard et K.U. Ingold, Can. J. Chem., 47 (1969) 3809.

[23] M.J. Molera, J.A. Garcia et A.U. Acuna, J. Chem. Soc., B (1971) 1916.

[24] L. Delfosse, C. Baillet et M. Lucquin, C.R. Acad. Sc., 272 (1971) 1446.

[25] C.F. Cullis, M.M. Hirschler et R.L. Rogers, 18th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute (1981) 1575

[26] D.M. Newitt et L.S. Thornes, J. Chem. Soc., 42 (1920) 1595.

[27] cf. par exemple :
A. Fish, Angew. Chem., Int. Ed., 7 (1968) 7.
F. Baronnet, L'Ingénieur des Industries Chimiques, 81 (1975) 3.
F. Baronnet, L'Ingénieur des Industries Chimiques, 81 (1975) 13.

[28] R.D. Coffee, "Safety and accident prevention in chemical operations", 2nd Ed., H.H. Fawcett et W.S. Wood, John Wiley, New-York (1982).

[29] A. Fish, Angew. Chem. Int. Ed., 7 (1968) 45.

[30] M.P. Halstead, A. Prothero et C.P. Quinn, Proc. Roy. Soc., A 322 (1963) 324.

[31] G. De Soete, "Aspects fondamentaux de la combustion en phase gazeuse" Editions Technip, Institut Français du Pétrole, Paris (1976).

[32] M.P. Halstead, A. Prothero et C.P. Quinn, Comb. Flame, 20 (1973) 211.

[33] A. Fish, Oxidation of Organic Compounds, Vol. 2, Advances in Chemistry Series, 76 (1968) 69.

[34] S.W. Benson et P.S. Nangia, Accounts of Chemical Research, 12 (7) (1979) 223.

[35] J.H. Knox, Photochemistry and Reaction Kinetics (P.G. Ashmore, T.M. Sugden and F.S. Dainton), Cambridge University Press, Cambridge (1967) 250.

[36] S.W. Benson "Oxidation of organic compounds" 2, Advances in Chemistry Series, Am. Chem. Soc., 76 (1968) 149.

[37] R.R. Baldwin, M.W.M. Hishmann et R.W. Walker, J. Chim. Soc., Faraday Trans., 1, 78 (1982) 1615.

[38] B.H. Bonner et C.F.H. Tipper, Combust. Flame, 9 (1965) 387.

[39] W.A. Statesir, Chem. Eng. Prog., Plant Operation and Loss Prevention 69, n° 4 (1973) 52.

[40] T. Dokter, "Chlorine hazard properties", Conférence présentée au séminaire Eurochlor, Bruxelles (1990).

[41] Yu.Ye. Frolov, A.S. Maltseva, A.N. Baratov et A.I. Rozlovskii, Khim. Prom., 7 (1977) 530.

[42] J.M. Kuchta, A.L. Furno, A. Bartkowiak et G.H.Martindill, J. Chem. Eng. Data, 13, 3 (1968) 421.

[43] T. Grewer, "Untersuchungen über die Chlor -Methan Verbrennung, Diplom–Arbeit, Universität Göttingen (1956).

[44] G. Calingaert et W.E. Burt, Industrial and Engineering Chemistry, 43, n° 43 (1951) 2341.

[45] A.S. Maltseva, A.I. Rozlovskii et Yu.Ye. Prolov, Zh. Vses. Khim., 19, n° 5 (1974) 542.

[46] A.S. Maltseva, Yu.Ye. Prolov et V.L. Sushchinskiy, Khim. Prom., 1 (1971) 33.

[47] R.D. Coffe, P.C.Vogel, Jr. and J.J. Wheeler, J. Chem. Eng. Data , 17, 1 (1972) 89.

[48] R.L. Daniels, Chem. Eng. Prog., Loss Prev., 7 (1973) 74.

[49] K.S. Wilson et W.O. Walker, Ind. Eng. Chem., 36, 5, (1944) 44.

[50] J.R. Grove, J.C. Patel et P. Webster, Inst. Chem. Eng. SS, 33 (1972) 12.

[51] W.C. Eincheelberg, B.N. Smura et W.R. Bergenn, Chem. Eng. Prog., 57, 8 (1961) 94.

[52] A.F. Revsin, Int. J. Chem. Kin., 15 (1983) 1.

[53] W. Bartknecht, "Explosions course, prevention, protection", Springer Verlag (1981)

[54] B. Lewis et G. Von Elbe, Combution, Flames and explosions of Gases, Academic, Press Inc., New York (1951).

[55] F. Baronnet, M.P. Halstead, A. Prothero et C.P. Quinn, Combustion Institute European Symposium (publié par F.J. Weinberg), Academic Press, Londres, Grande-Bretagne (1973) 76.

[56] D. Matras et J. Villermaux, Chem. Eng. Sci., 28 (1973) 129.

[57] M. Chambon, P.M. Marquaire et G.M. Côme, C1 Mol. Chem., 2 (1987) 47.

[58] M. Frenklach, J.P. Hsu, D.L. Miller et R.A. Matula, Combust. Flame,18 (1986) 141.

[59] P.D.Pacey et J.H.Wimalasena,Can. J. Chem., 61 (1983) 1086.

[60] I.S. Jayaweera et P.D. Pacey , J. Chem. Phys., 84 (1987) 13.

[61] R. Martin et M. Niclause , J. Chem. Phys., 61 (1964) 802.

[62] K.A. Holbrook, R.W. Walker et W.R. Watson, J. Chem. Soc. (B), (1971c) 577.

[63] P.J. Thomas , "Current topics in mass spectrometry Chem. Kinet. Proc. Symp."(Publié par Beynon and Mc Glashan), Londres, (1982) 115.

[64] P.G. Ashmore, J.W. Gardner, A.J. Owen et B. Smith , J. Chem. Soc., Faraday Trans. I , (1982a) 78, 657.

[65] P.G. Ashmore, A.J. Owen et P.J. Robinson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I , 78 (1982b) 677.

[66] M.Salouhi, Thèse d'Etat , I.N.P.L., Nancy (1989).

[67] V.T. Amorebieta et A.J.Colussi,Int. J. Chem. Kin., 17 (1985) 849.

[68] R.A Cox et J.A.Cole, Combust. Flame, 60 (1985) 109.

[69] A. Chakir, M. Cathonnet, J.C. Boettner et F.Gaillard, 22th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute (1988), 873.

[70] G.C. Whitnack et W.D. Walters, J. Eng. Chem. Anal. Ed., 16 (1955) 810.

[71] G. Charlot et D. Bezier, Analyse quantitative minérale, 3e Edition, Masson, Paris, 468.

[72] R.A. Hasty, Mikrochim. Acta., (1971).

[73] C.R. Reid, J.M. Prautnitz et B.E. Poling, The properties of gases and liquids, Mc Graw Hill Book Company, 4th ed. (1987) 154.

[74] R.A. Marcus et al., J. Chem. Phys., 16 (1948) 987.

[75] K.Y. Choo et S.W. Benson, Int. J. Chem. Kinetics, 13 (1981) 833.

[76] O'Neal, Communication privée.

[77] W.F. Maier et P. Von Rague Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 1891.

[78] S.W. Benson, Oxidation Communication, 2 (1982) 169.

[79] G.N. Lewis et M. Randal "Thermodynamics", Mc Graw Hill Book Company, 2nd Ed., New-York (1961).

[80] M. Porter et A. Nixon, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 7116.

FIGURES

Figure 1:

Pyrolyse du dioxanne

Schéma de la colonne à niveau de mercure variable.

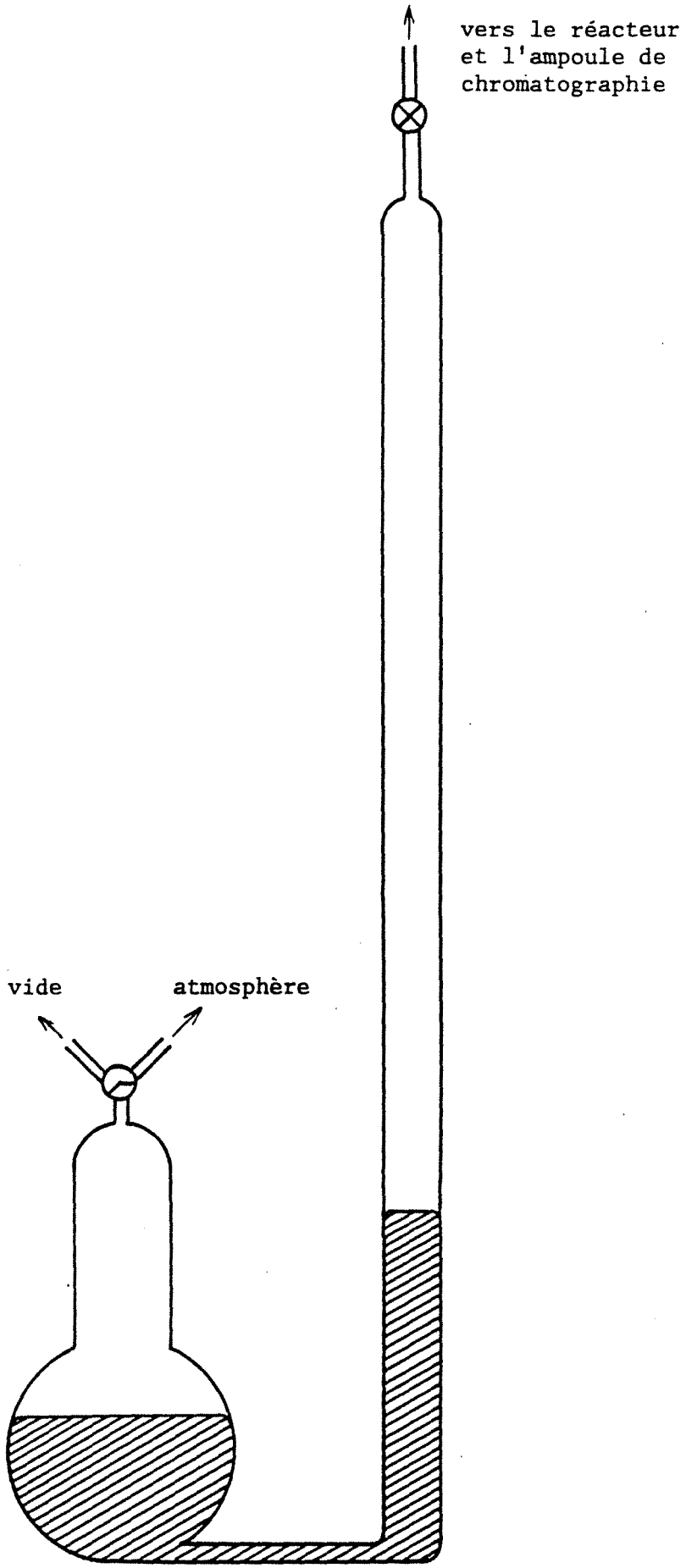
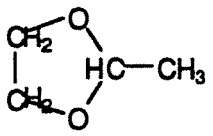

vers le réacteur
et l'ampoule de
chromatographie
vide
atmosphère

Figure 2:

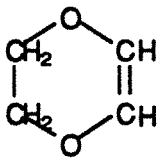
Détection des impuretés présentes dans le dioxanne utilisé par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse.

Formules développées des composés détectés:

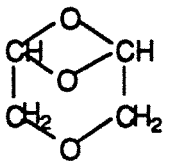
-Méthyl dioxolanne:

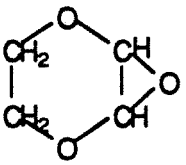


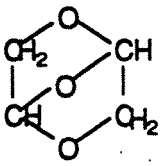
-1,4-dioxène:



-Epoxy-1,4dioxannes:

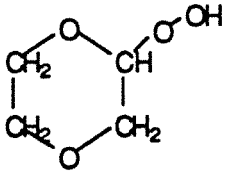




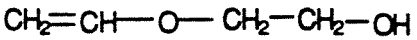


-(Ces composés ont été identifiés par interprétation de leurs spectres de masse, sans comparaison possible avec des spectres de référence.)

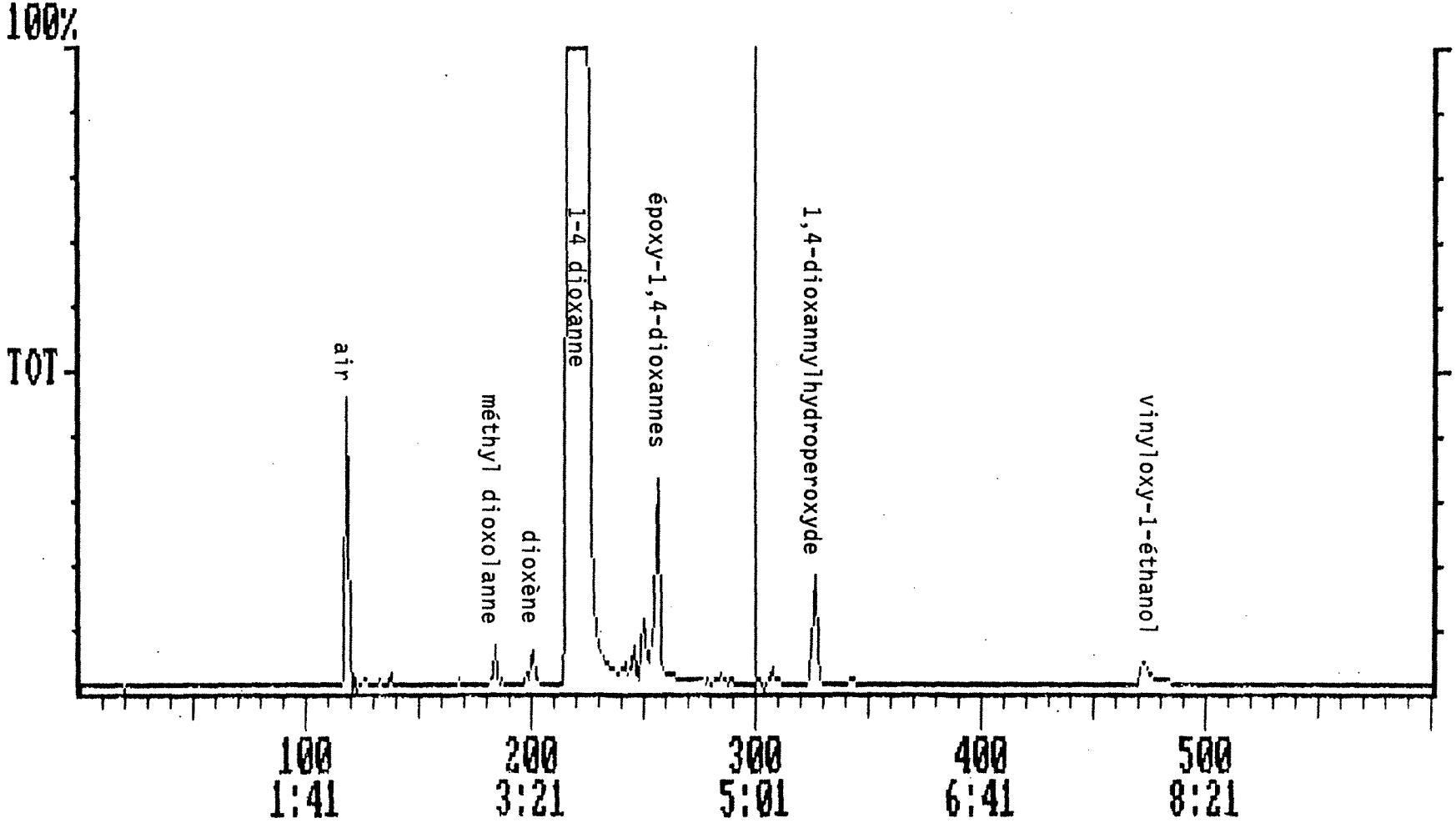
-1,4-dioxanylhydroperoxyde:



-Vinyloxy-1-éthanol:



Chromatogram C:FRB02I11 Acquired: Feb-14-1990 12:28:35
Comment: BLANC DIOXANNE PONA 80 C
Scan Range: 1 - 600 Scan: 300 Int = 1679 @ 5:01 100% = 98828



CHRO>

Figure 3:

Pyrolyse du dioxanne

Evolution des pressions partielles des produits majoritairement formés (CO, C_2H_4, H_2 et CH_2O)

en fontion du temps de réaction

(Température : 510°C, Pression initiale : 14,5Torr).

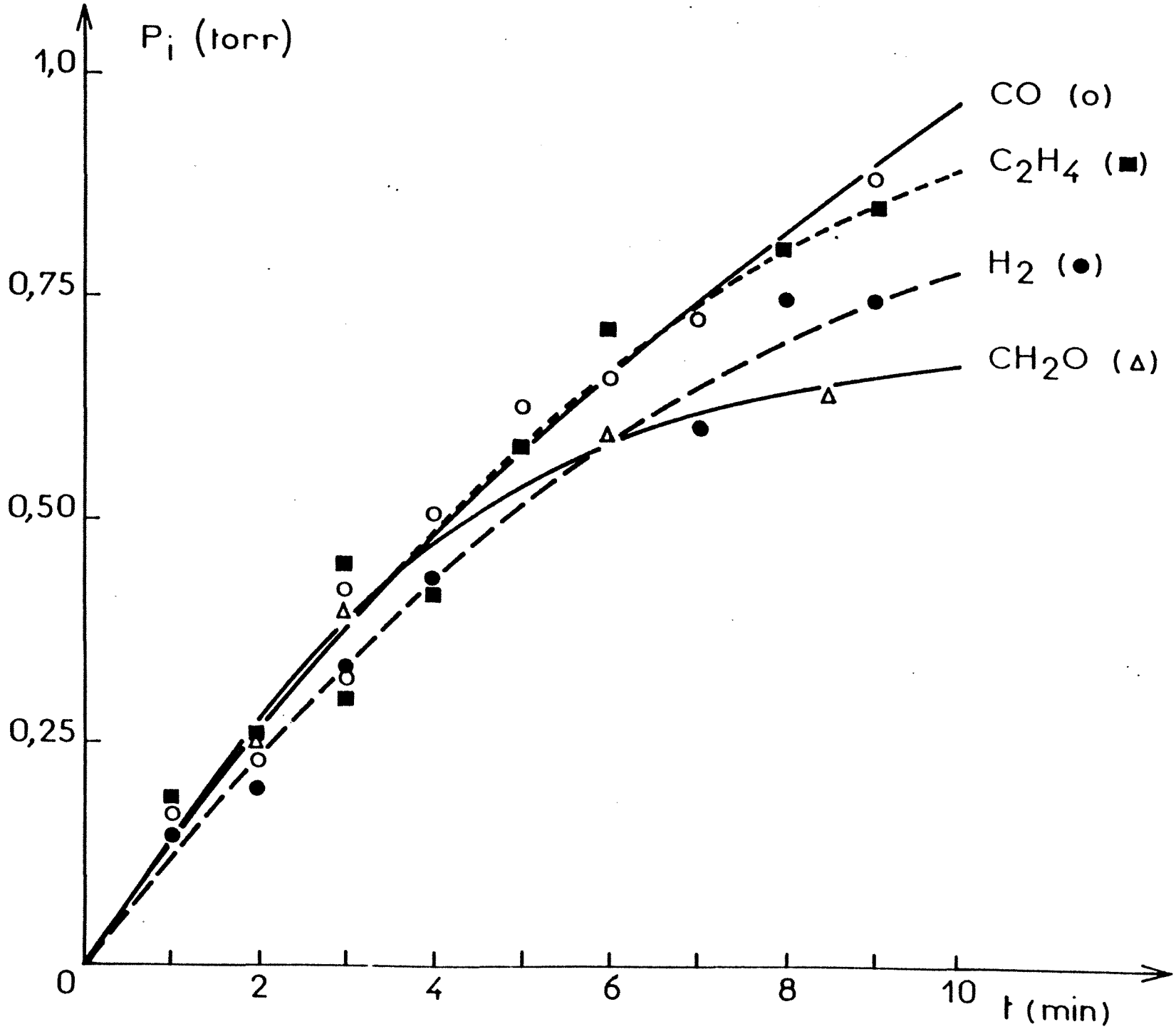

P_i (torr)
1,0
0,75
0,50
0,25
0
2
4
6
8
10
t (min)
CO (o)
C_2H_4 (■)
H_2 (●)
CH_2O (Δ)

Figure 4:

Pyrolyse du dioxanne

Evolution des pourcentages de C_2H_6, C_3H_4O et C_2H_4O dans le total des produits formés en fonction du temps de réaction
(Température : 510°C, Pression initiale : 14,5Torr).

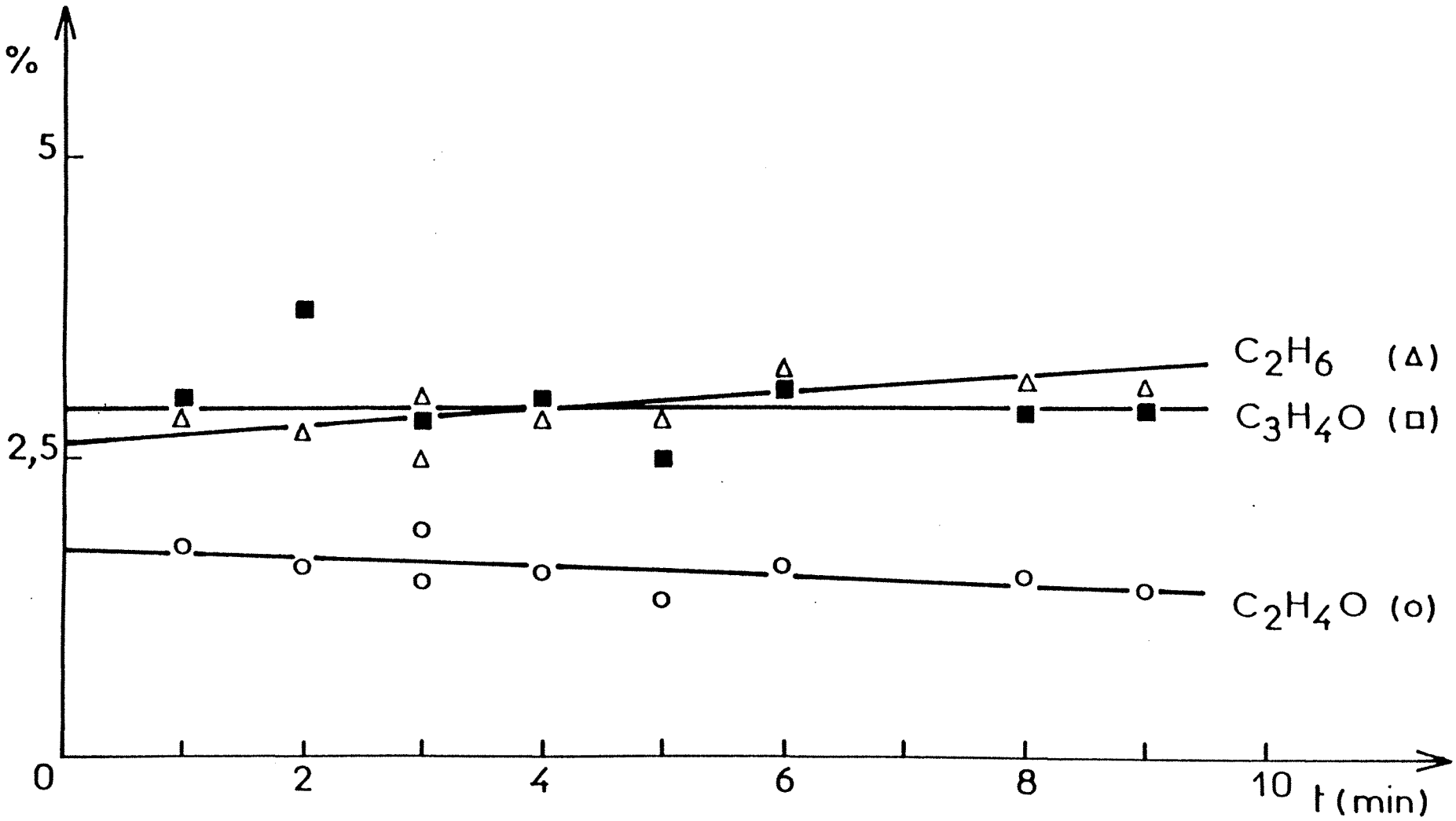

%
5
2,5
0
2
4
6
8
10
t (min)
C_2H_6 (Δ)
C_3H_4O (□)
C_2H_4O (o)

Figure 5:

Pyrolyse du dioxanne

Diagramme horizontal :
Evolution des pourcentages de CH_4 et C_3H_6 dans le total des produits formés en fonction du temps de réaction
(Température : 510°C, Pression initiale : 14,5Torr).

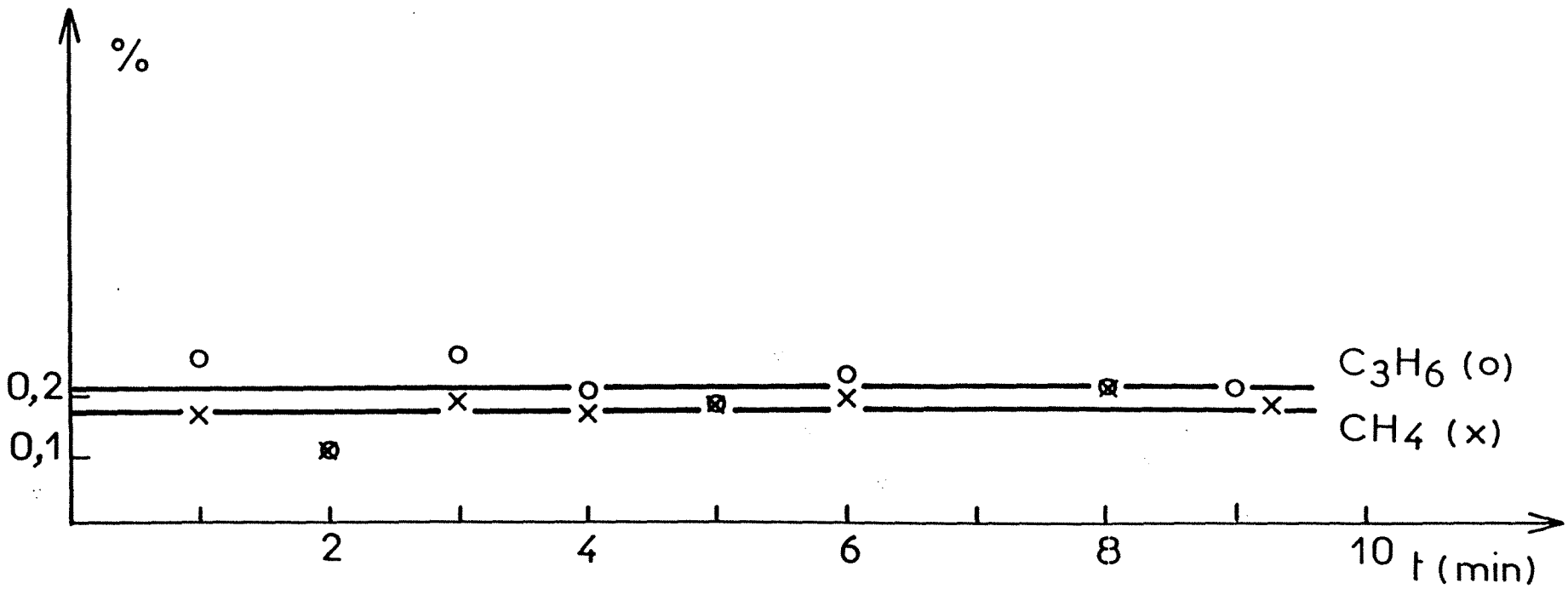

%
0,2
0,1
2
4
6
8
10
t (min)
C_3H_6 (o)
CH_4 (x)

Figure 6:

Pyrolyse du dioxanne

Schéma du mécanisme de pyrolyse du 1,4-dioxanne.

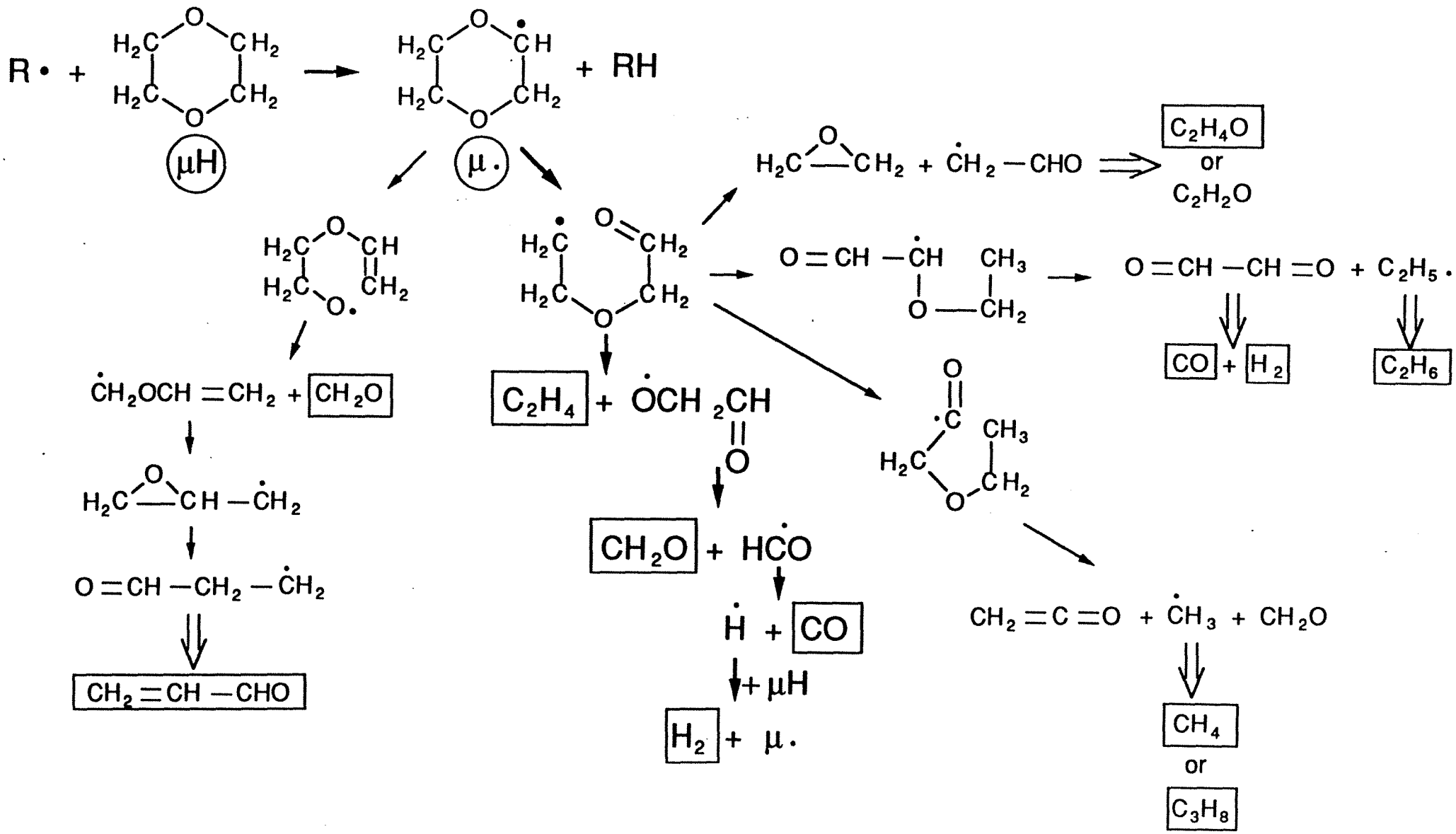

R• +
μH
+ RH
μ.
C2H4O
or
C2H2O
CO + H2
C2H6
CH2OCH=CH2 + CH2O
CH2=CH—CHO
C2H4 + ȮCH2CH
CH2O + HĊO
Ḣ + CO
+ μH
H2 + μ.
CH2=C=O + ĊH3 + CH2O
CH4
or
C3H8

Figure 7:

Réactions avec l'oxygène

Photographie du réacteur.

Figure 8:

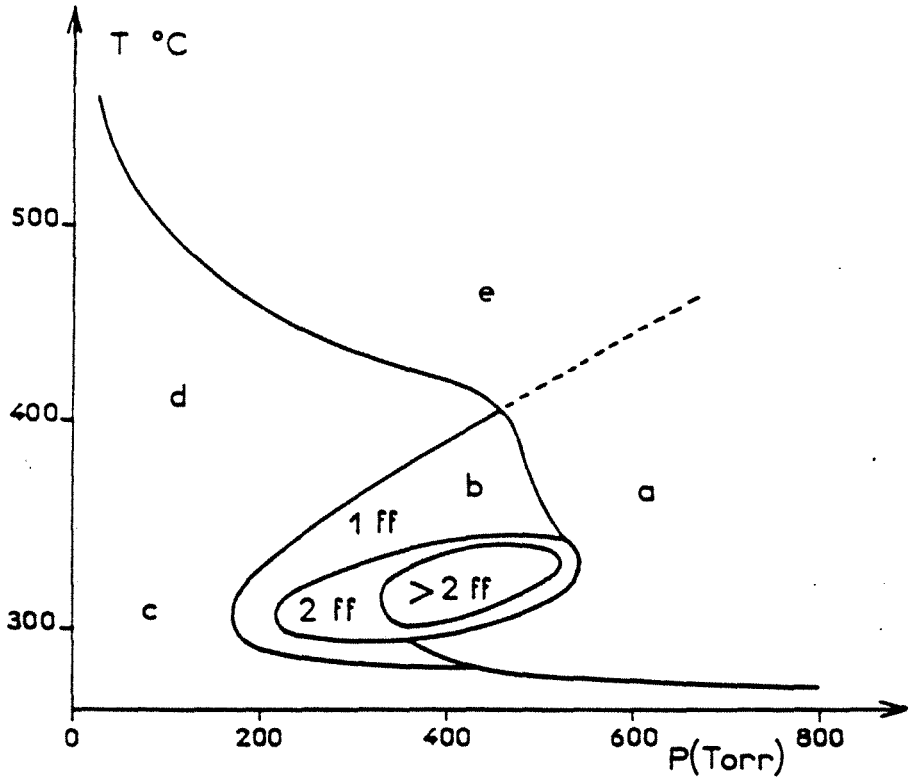
Réactions avec l'oxygène

Diagramme pression-température
d'un mélange équimolaire
propane oxygène (NEWITT et THORNES [26])
déterminé dans un appareillage statique
à volume constant.
(a: Auto-inflammation de second stade, b: Flammes froides,
c: Réaction lente de basse température, d: Réaction lente de haute température,
e: Auto-inflammation de premier stade)

Figure 8':

Réactions avec l'oxygène

Simulation d'une inflammation de deuxième stade
d'un mélange équimolaire acétaldéhyde-oxygène et argon
Température initiale: 297°C; Pression initiale : 248 Torr
(HALSTEAD, PROTHERO et QUINN [30]).


T °C
500
400
300
e
d
b
a
c
1 ff
2 ff
>2 ff
0
200
400
600
800
P(Torr)

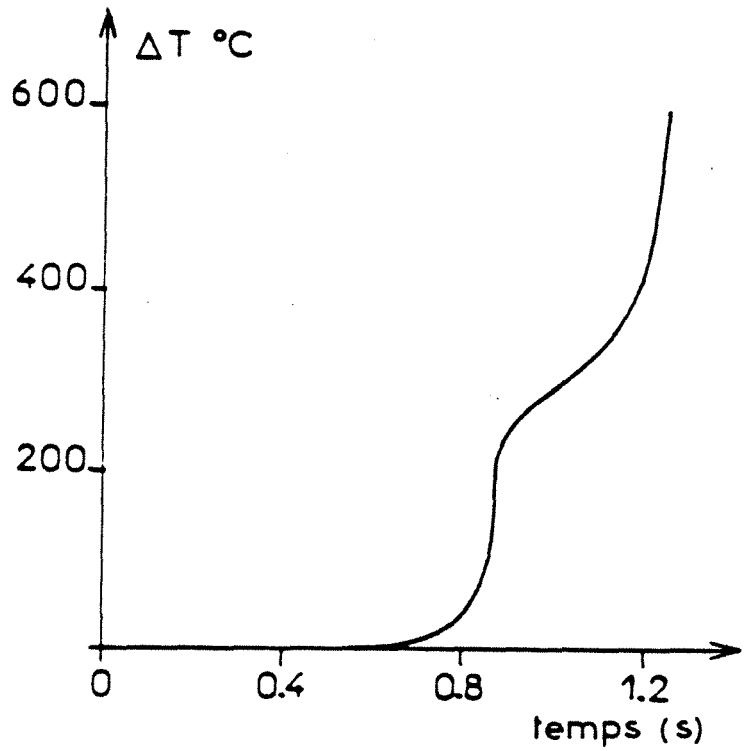

ΔT °C
600
400
200
0
0.4
0.8
1.2
temps (s)

Figure 8":

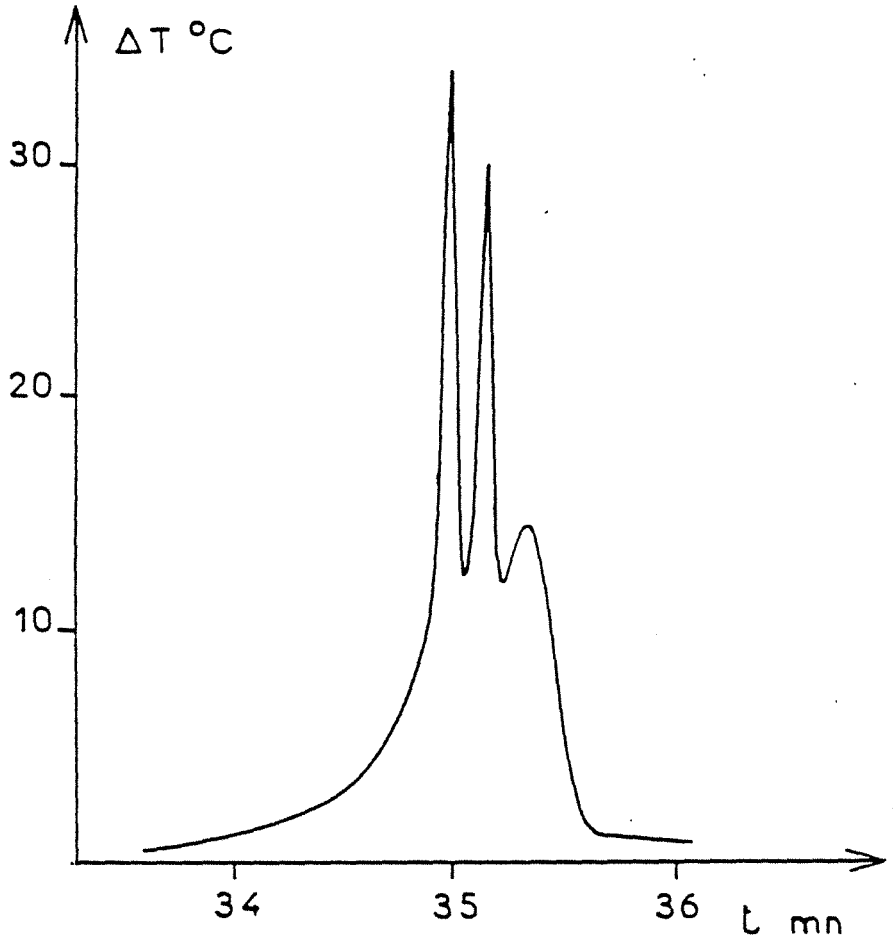
Réactions avec l'oxygène

Enregistrement de température
sur un mélange propane-oxygène (2/1)
Température initiale: 323°C
Pression initiale : 292 Torr
(Résultats du laboratoire).

Figure 8''':

Réactions avec l'oxygène

Enregistrement de pression
sur un mélange propane-oxygène (2/1)
Température initiale: 323°C
Pression initiale : 292 Torr
(Résultats du laboratoire).


ΔT °C
30
20
10
34
35
36
t mn

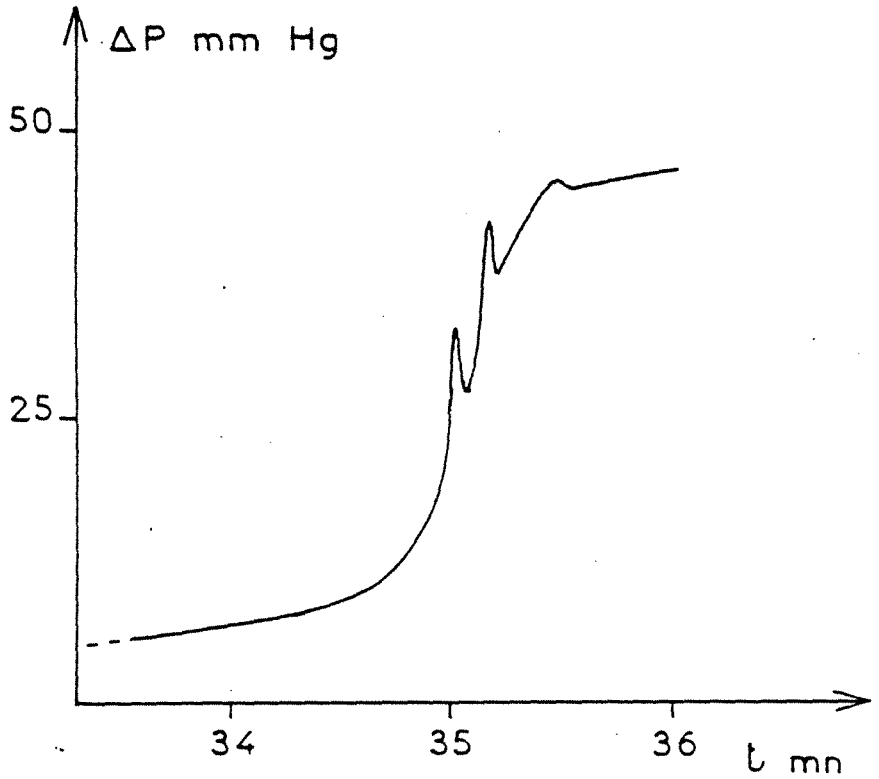

ΔP mm Hg
50
25
34
35
36
t mn

Figure 9:

Réactions avec l'oxygène

Variation de la pression et de la température en fonction du temps lors d'une flamme froide simple

Température initiale: 215°C

Pression initiale : 200 Torr

Mélange initial équimolaire.

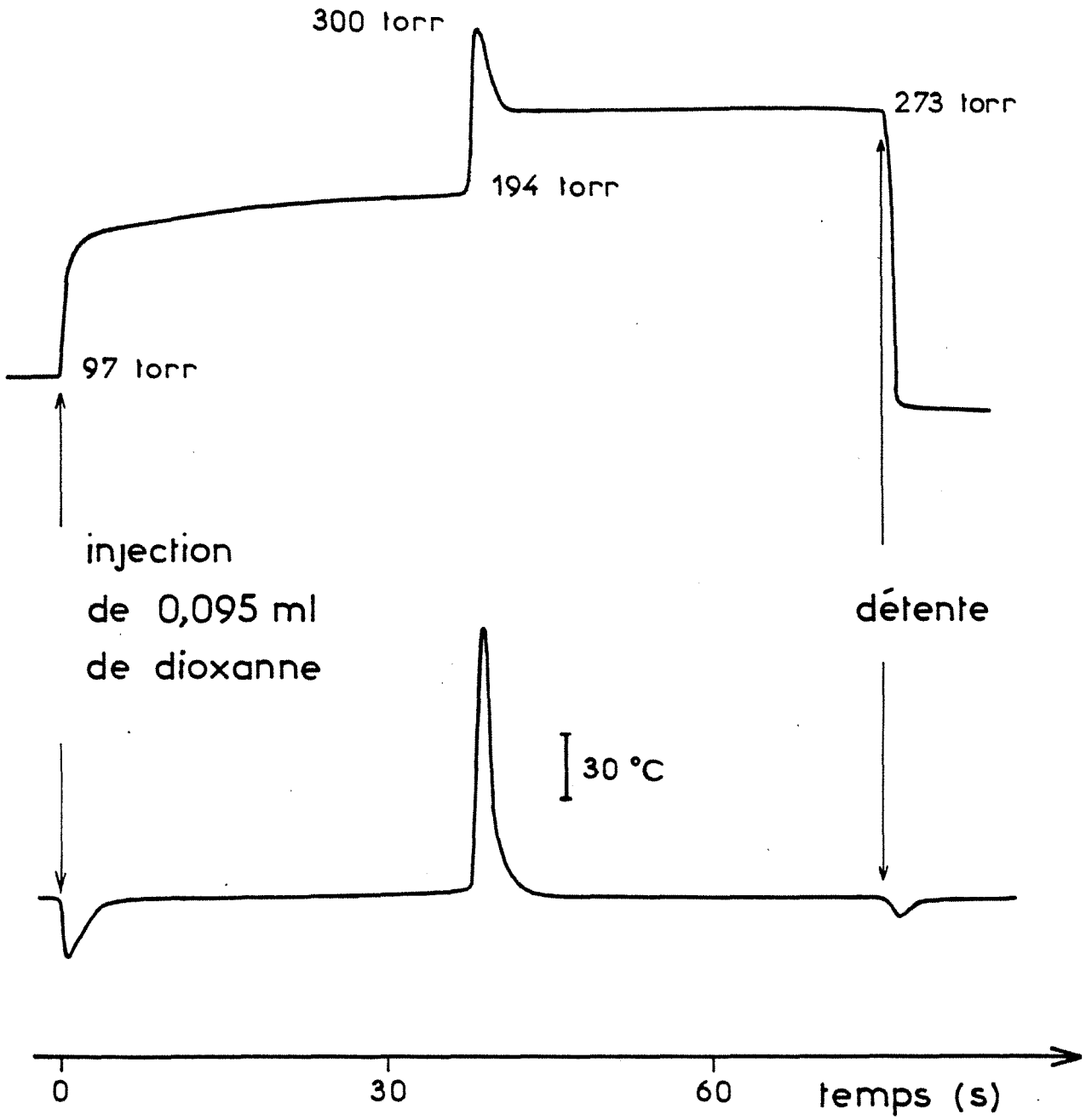

300 torr
273 torr
194 torr
97 torr
injection
de 0,095 ml
de dioxanne
détente
30 °C
0
30
60
temps (s)

Figure 10:

Réactions avec l'oxygène

Variation de la pression et de la température en fonction du temps lors d'une flamme froide double

Température initiale: 230°C

Pression initiale : 210 Torr

Mélange initial équimolaire.

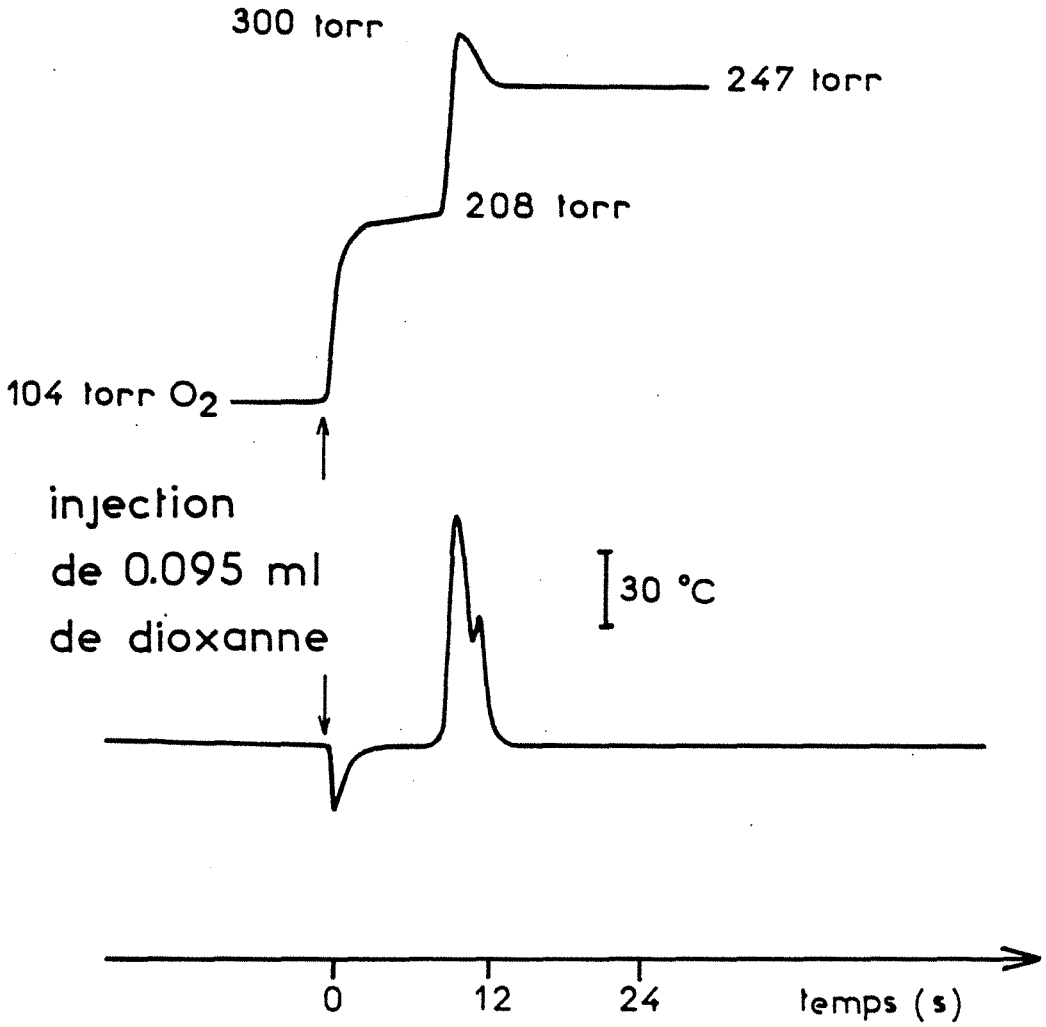

300 torr
247 torr
208 torr
104 torr O_2
injection
de 0.095 ml
de dioxanne
30 °C
0
12
24
temps (s)

Figure 11:

Réactions avec l'oxygène

Variation de la pression et de la température en fonction du temps lors d'une inflammation de second stade
(Ces variations de pressions et de température sont certainement minimisées à cause de l'inertie du système de mesure et d'enregistrement)
Température initiale: 230°C
Pression initiale : 220 Torr
Mélange initial équimolaire.

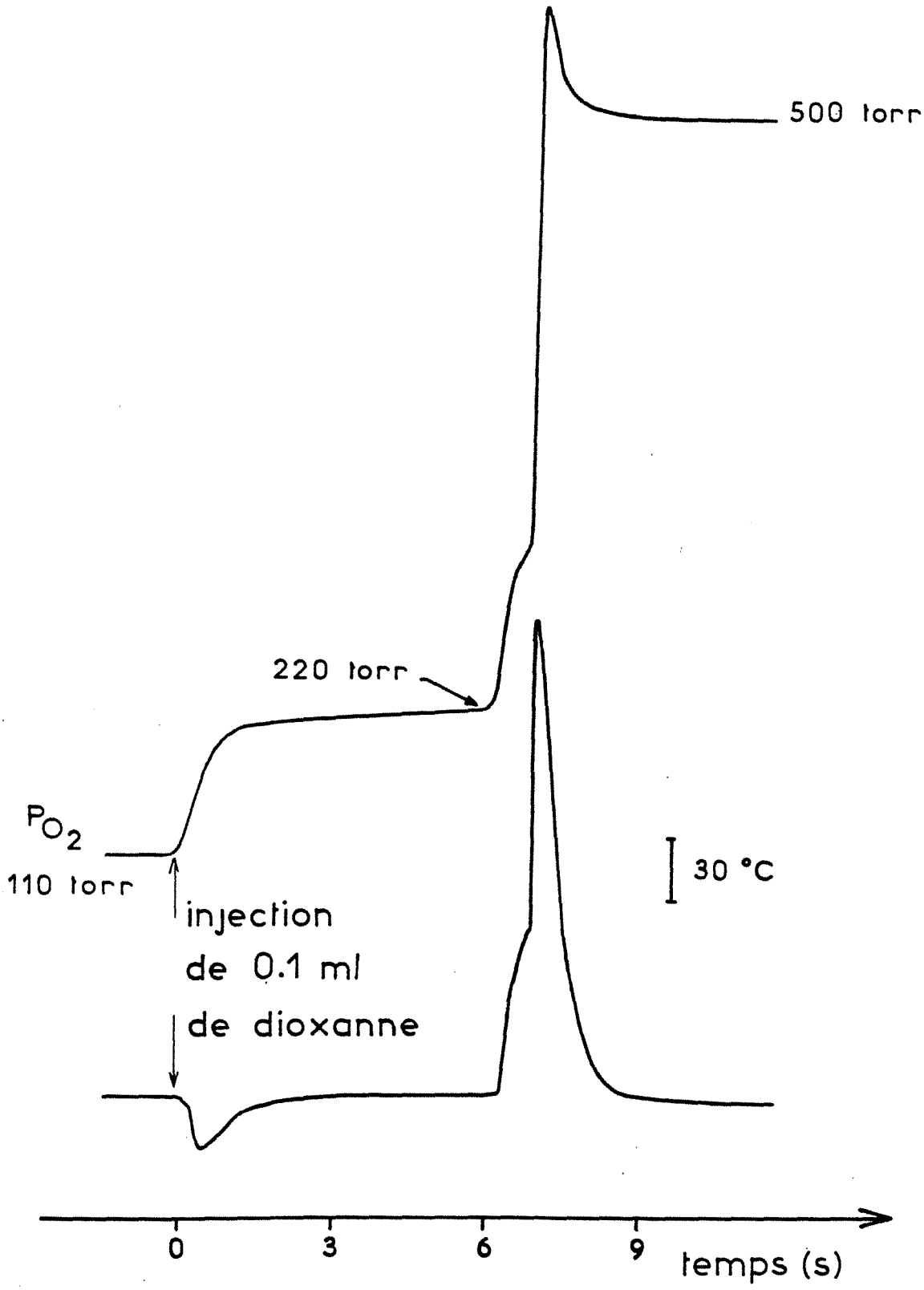

500 torr
220 torr
P_{O_2}
110 torr
injection
de 0.1 ml
de dioxanne
30 °C
0
3
6
9
temps (s)

Figure 12:

Réactions avec l'oxygène

Diagramme pression-température
des phénomènes thermiques
dans les mélanges équimolaires dioxanne-oxygène.

-Limite en traits pointillés :

Obtenue en travaillant entre 220 et 210°C

- Limite en trait plein :

Obtenue après avoir chauffé le réacteur jusqu'à 390°C

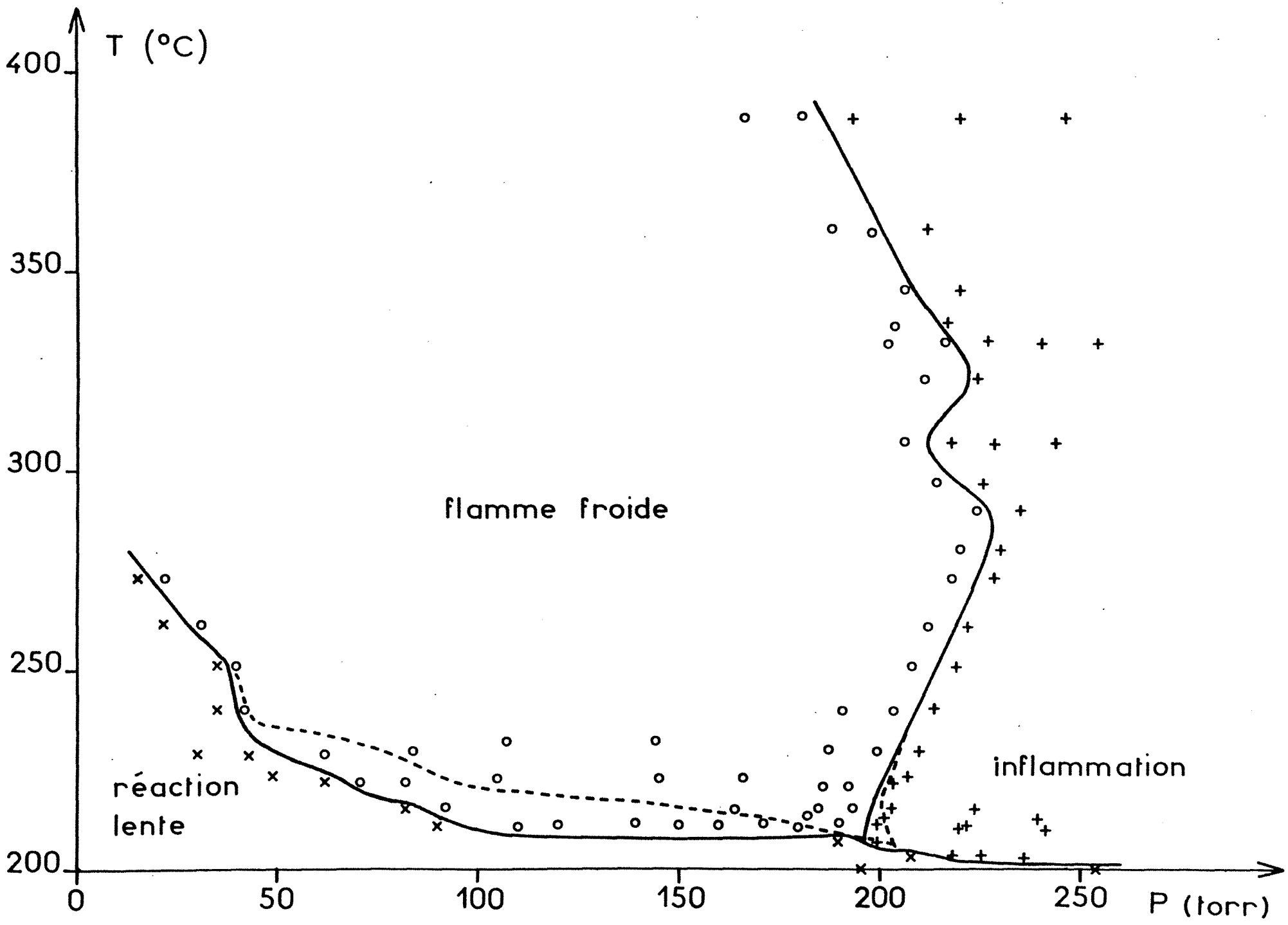

T (°C)
400
350
300
250
200
0
50
100
150
200
250
P (torr)
flamme froide
réaction
lente
inflammation

Figure 13:

Réactions avec l'oxygène

Diagramme pression-température
des phénomènes thermiques
dans les mélanges équimolaires acétaldéhyde-oxygène (en présence d'argon)
(HALSTEAD, PROTHERO et QUINN [32]).

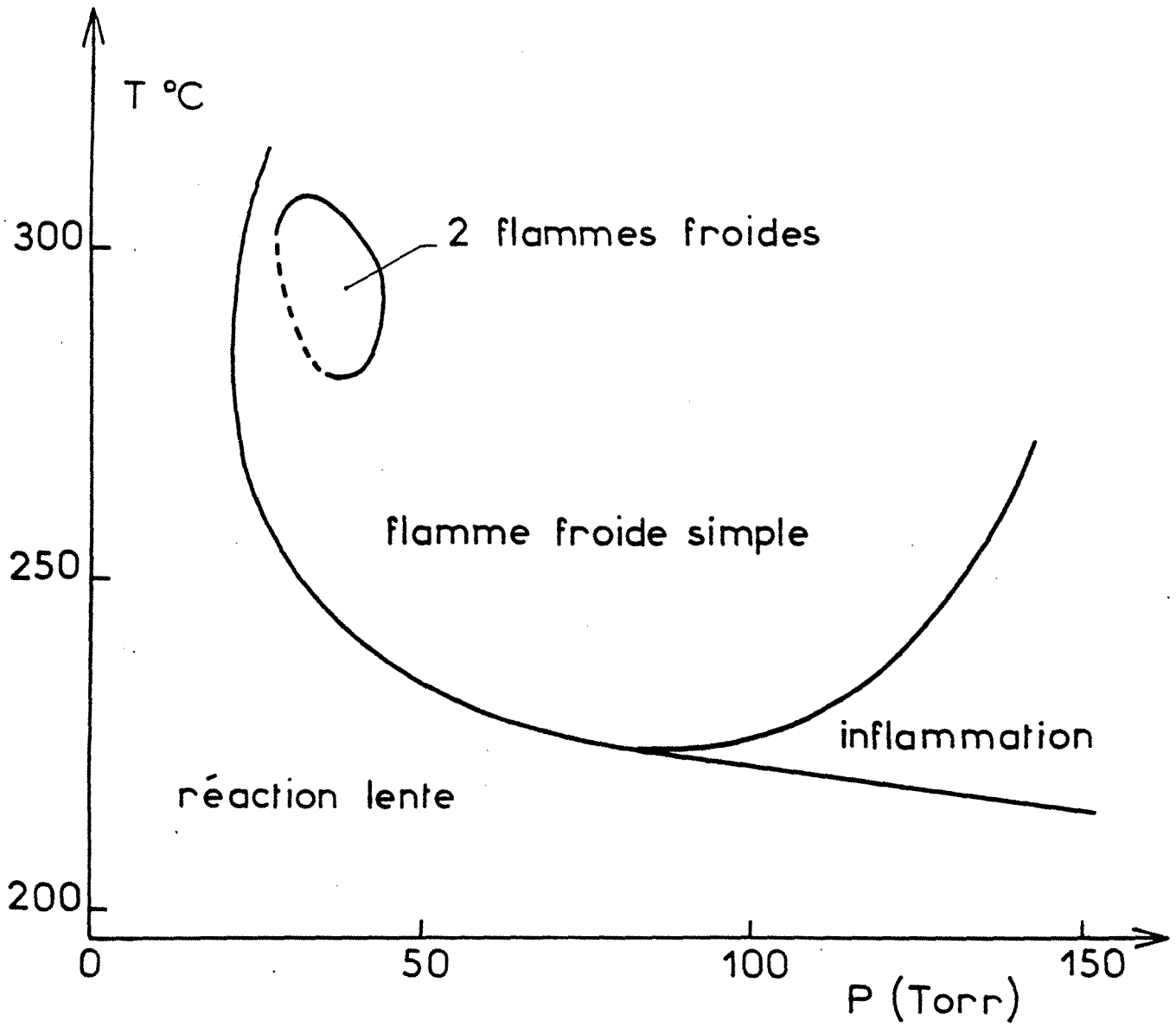

T °C
300
250
200
2 flammes froides
flamme froide simple
inflammation
réaction lente
0
50
100
150
P (Torr)

Figure 14:

Réactions avec l'oxygène

Evolution des pressions partielles de O_2, CO, CO_2, CH_2O, C_2H_4 , H_2 et H_2O
en fonction du temps de réaction
Température : 220°C
Pression initiale : 30 Torr
Mélange initial équimolaire.

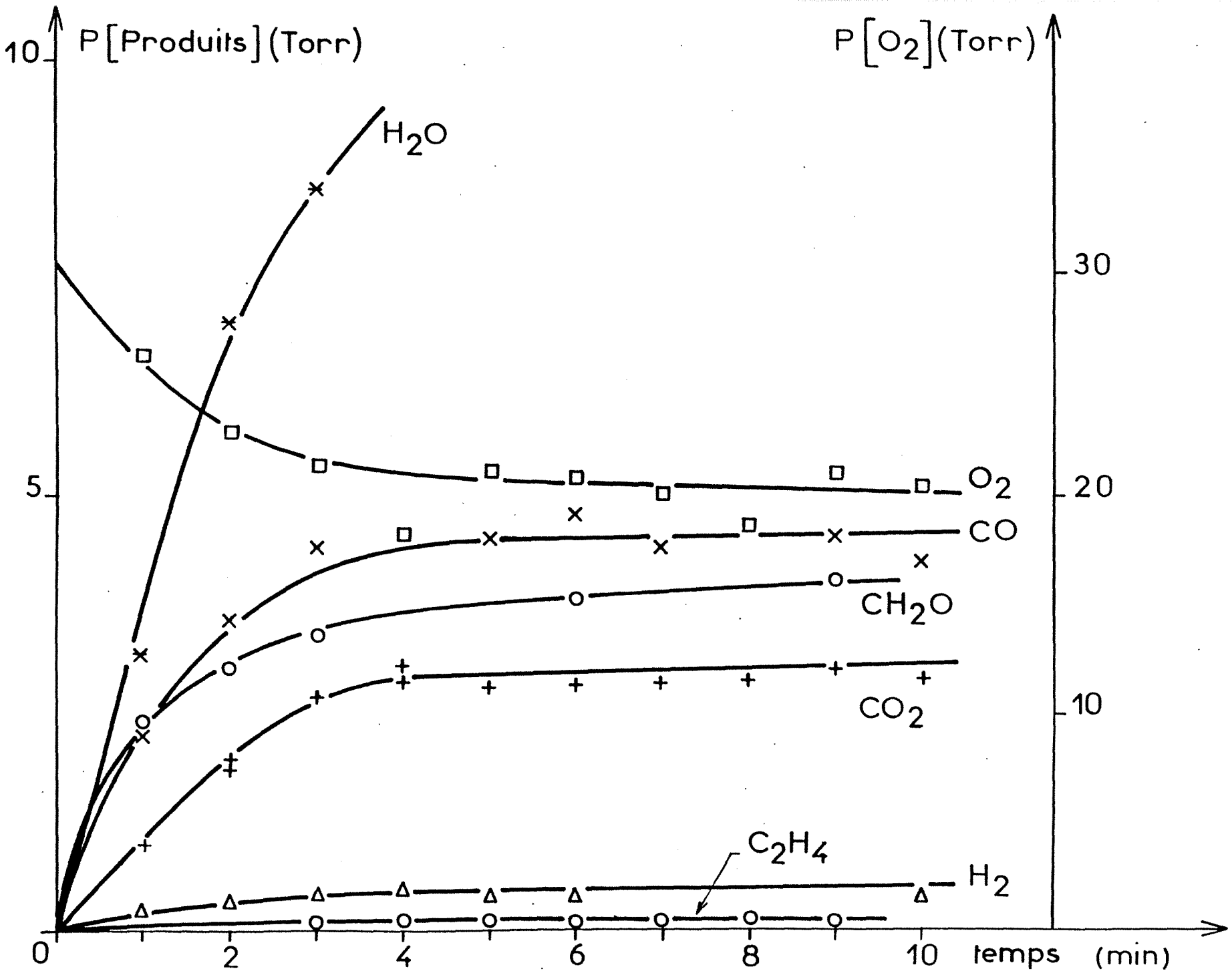

P[Produits](Torr)
P[O2](Torr)
10
5
0
30
20
10
H2O
O2
CO
CH2O
CO2
C2H4
H2
2
4
6
8
10
temps (min)

Figure 15:

Réactions avec l'oxygène

Diagramme horizontal :

Evolution des pourcentages dans le total des produit formés (sauf l'eau) de CO, CO_2, CH_2O, C_2H_4 et H_2

en fonction du temps de réaction

Température : 220°C

Pression initiale : 30 Torr

Mélange initial équimolaire.

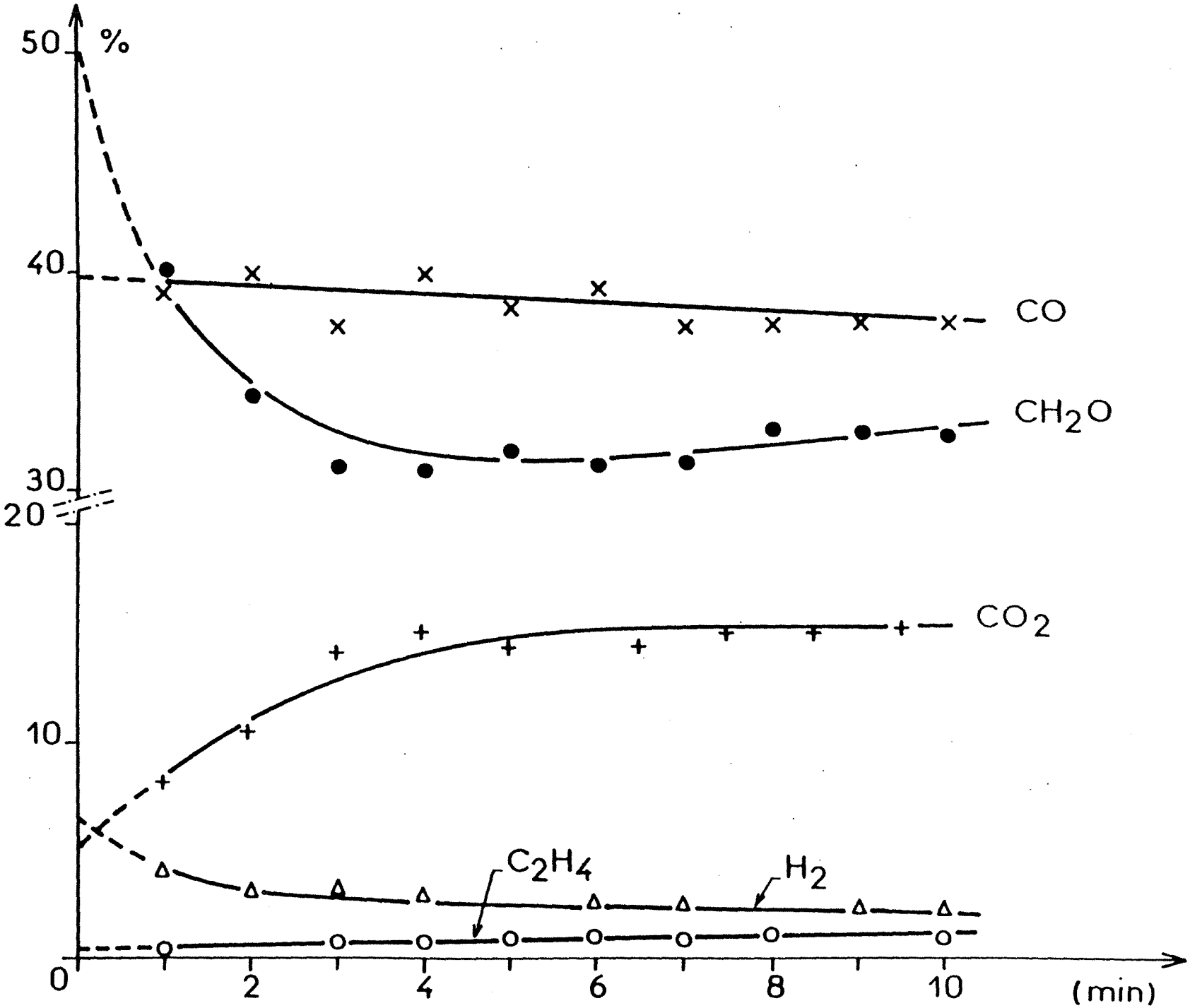
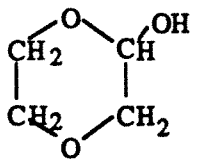

50
%
40
30
20
10
0
2
4
6
8
10
(min)
CO
CH_2O
CO_2
C_2H_4
H_2

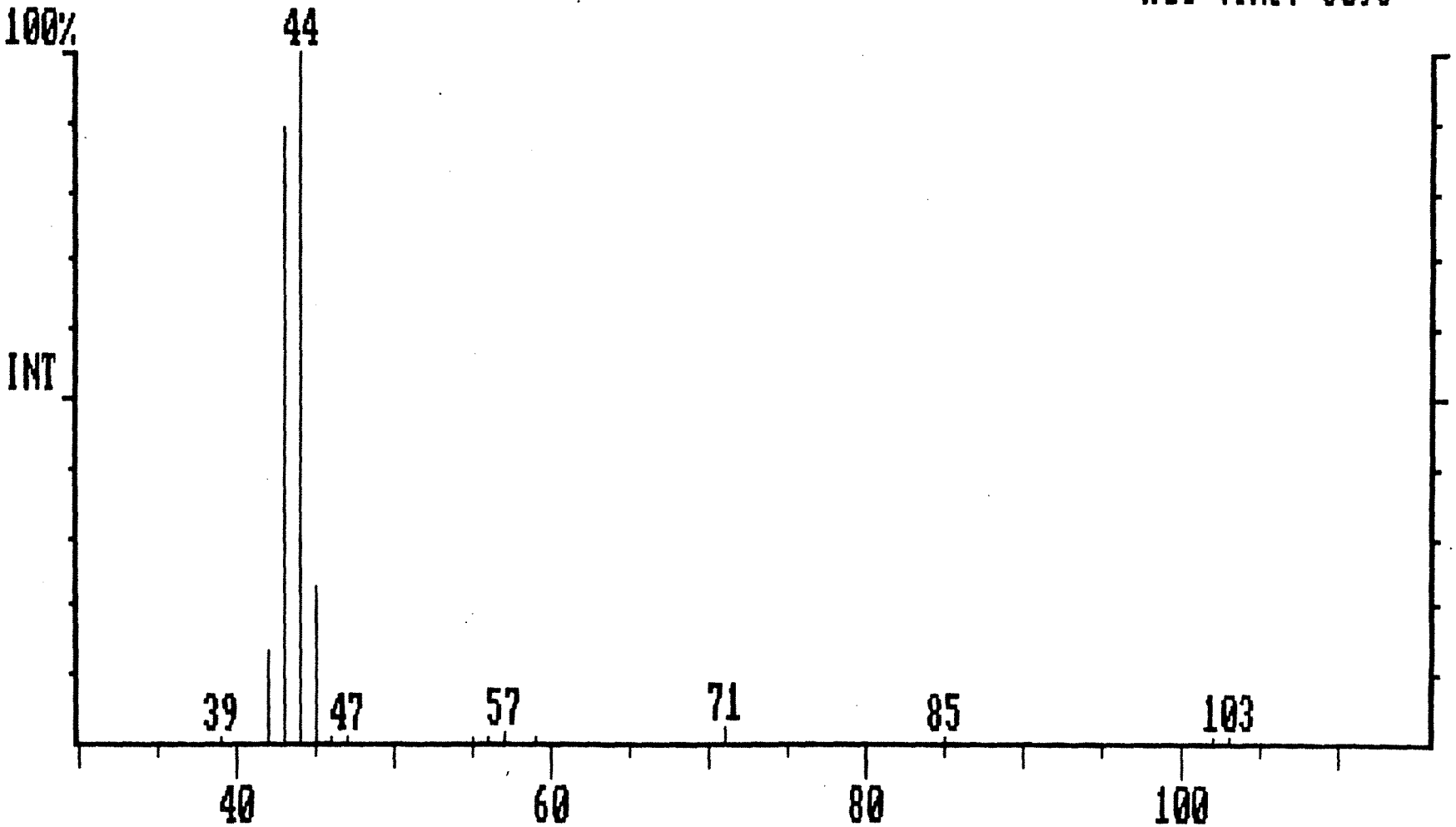
Figure 16

Réactions avec l'oxygène

Spectre de masse conduisant à l'identification du dioxanne-1-ol.:



Spectrum # 296 Filename: FRB02I07 Acquired: Feb-01-1990 14:16:42 + 4:57
Comment: ESSAI FLAMME FROIDE DIOXANNE 02 PONA 80 C
Base Pk: 44 Int: 5784 Range: 39-103 RIC: 13816 100.00% = 5784
AGC time: 5093



SPEC>

Figure 17

Réactions avec l'oxygène

Schéma du mécanisme d'oxydation du 1,4-dioxanne

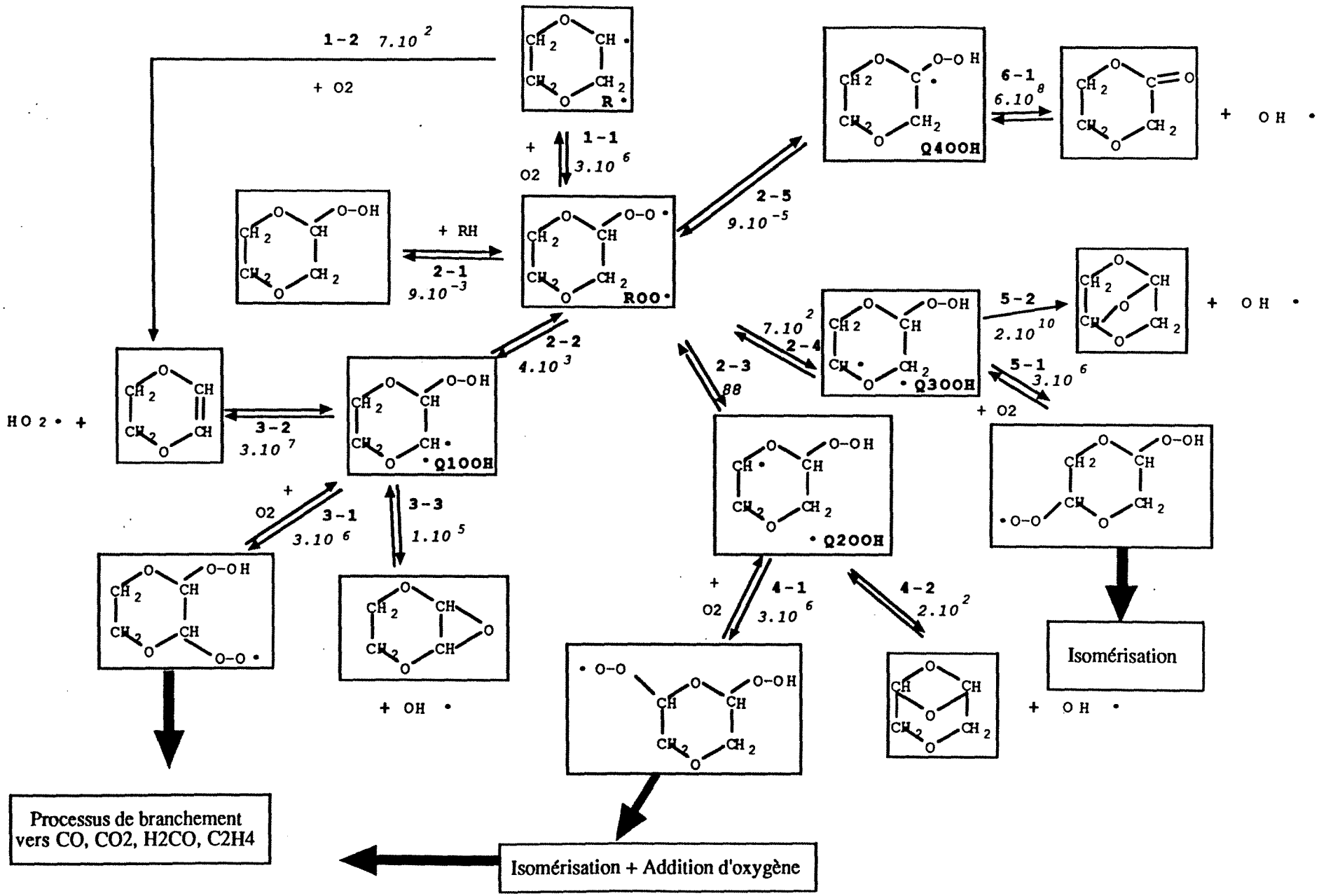


Tableau n°6: Mécanisme simplifié de l'oxydation du 1,4-dioxane

Figure 18:

Réactions avec le chlore

Schéma du réacteur d'auto-inflammation
(Volume du réacteur 250 cc.).

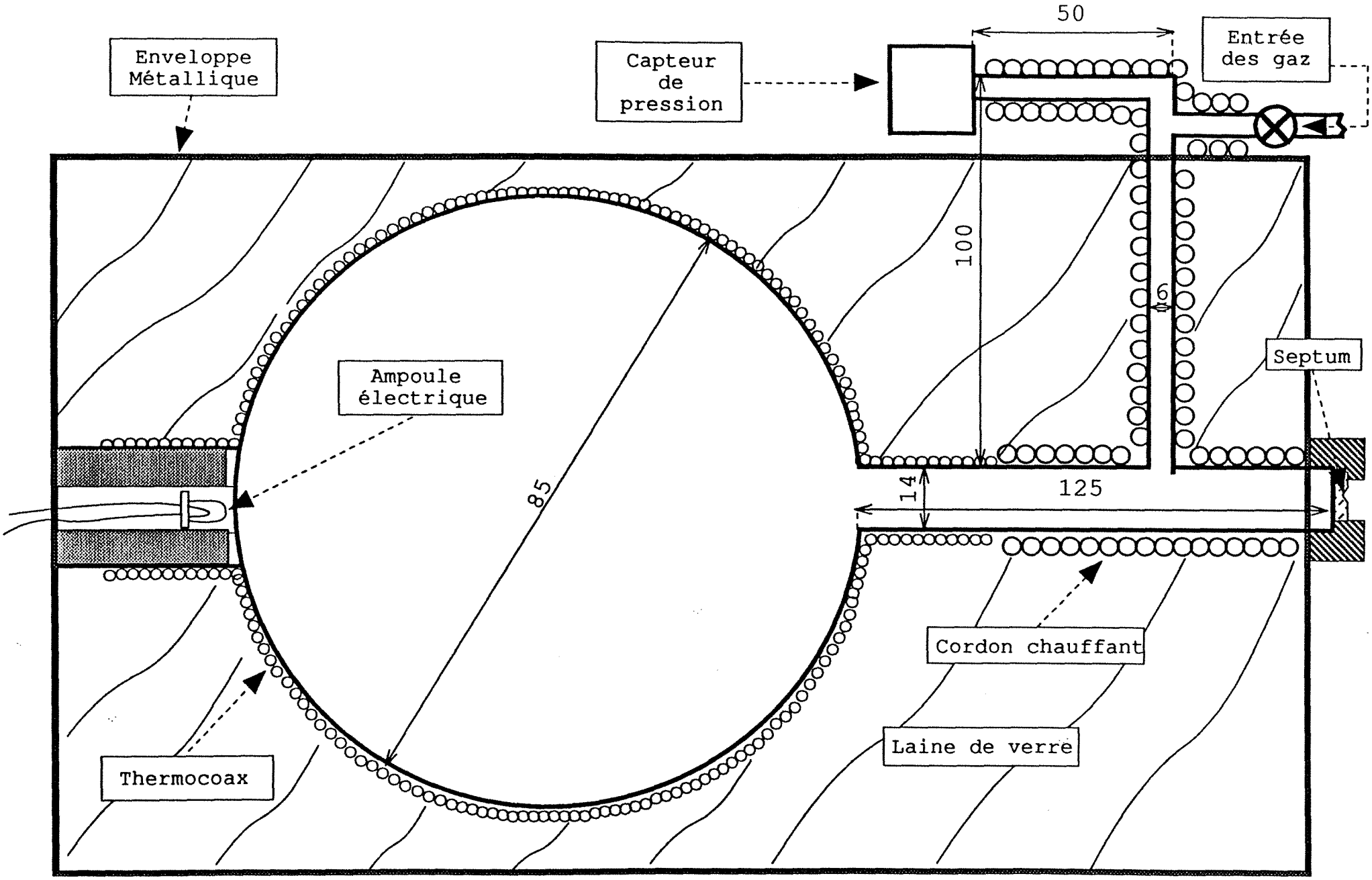

Enveloppe Métallique
Capteur de pression
50
Entrée des gaz
100
6
Septum
Ampoule électrique
85
14
125
Cordon chauffant
Laine de verre
Thermocoax

Figure 19:

Réactions avec le chlore

Comparaison des profils d'auto-inflammation
en fonction de la composition du mélange.
Température : 150°C
Pression initiale : 300 Torr
Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

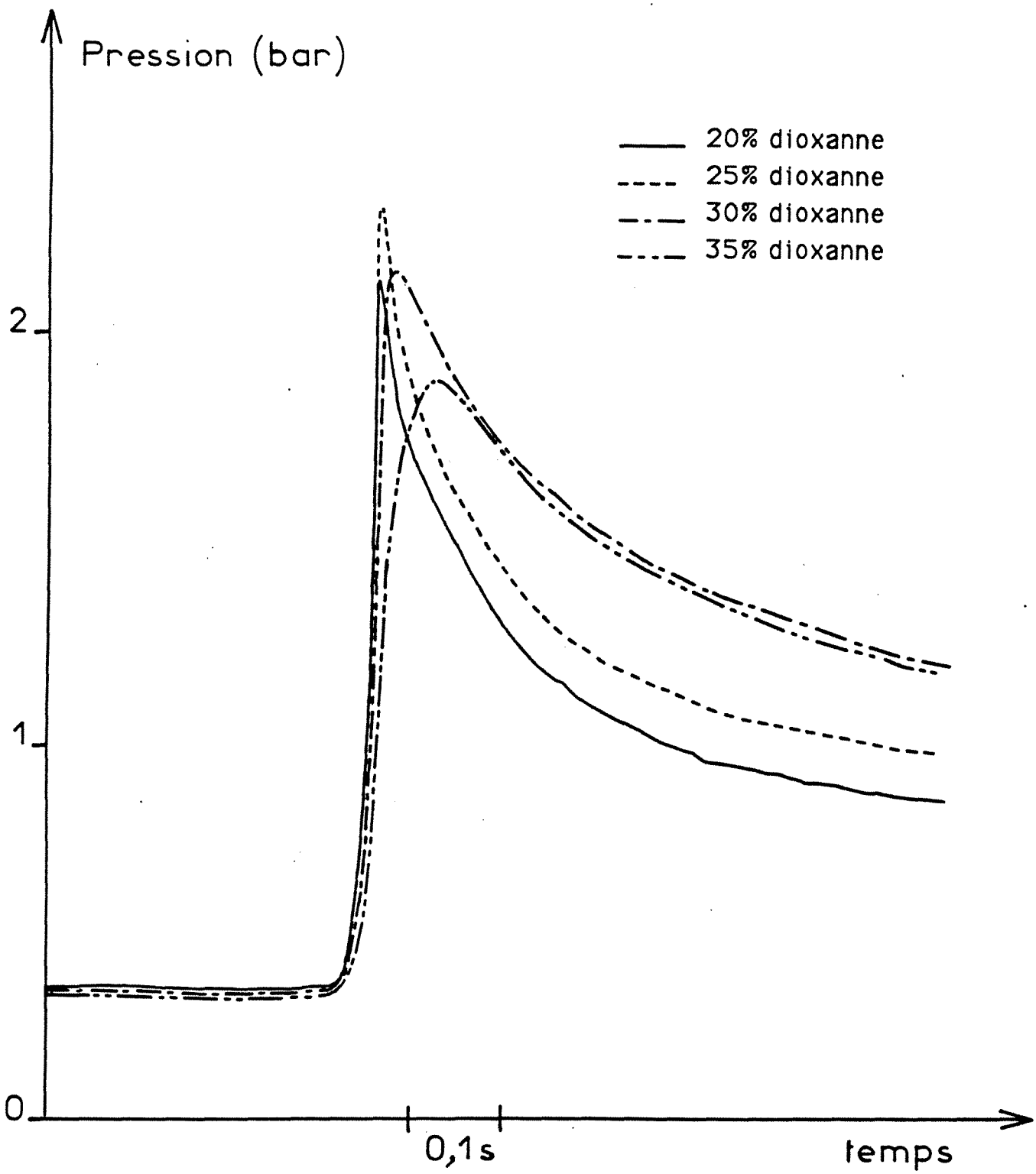

Pression (bar)
20% dioxanne
25% dioxanne
30% dioxanne
35% dioxanne
2
1
0
0,1 s
temps

Figure 20:

Réactions avec le chlore

Variation de la pression finale après explosion
en fonction de la teneur en dioxanne du mélange.

Température : 200°C
Pression initiale : 200 Torr
Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

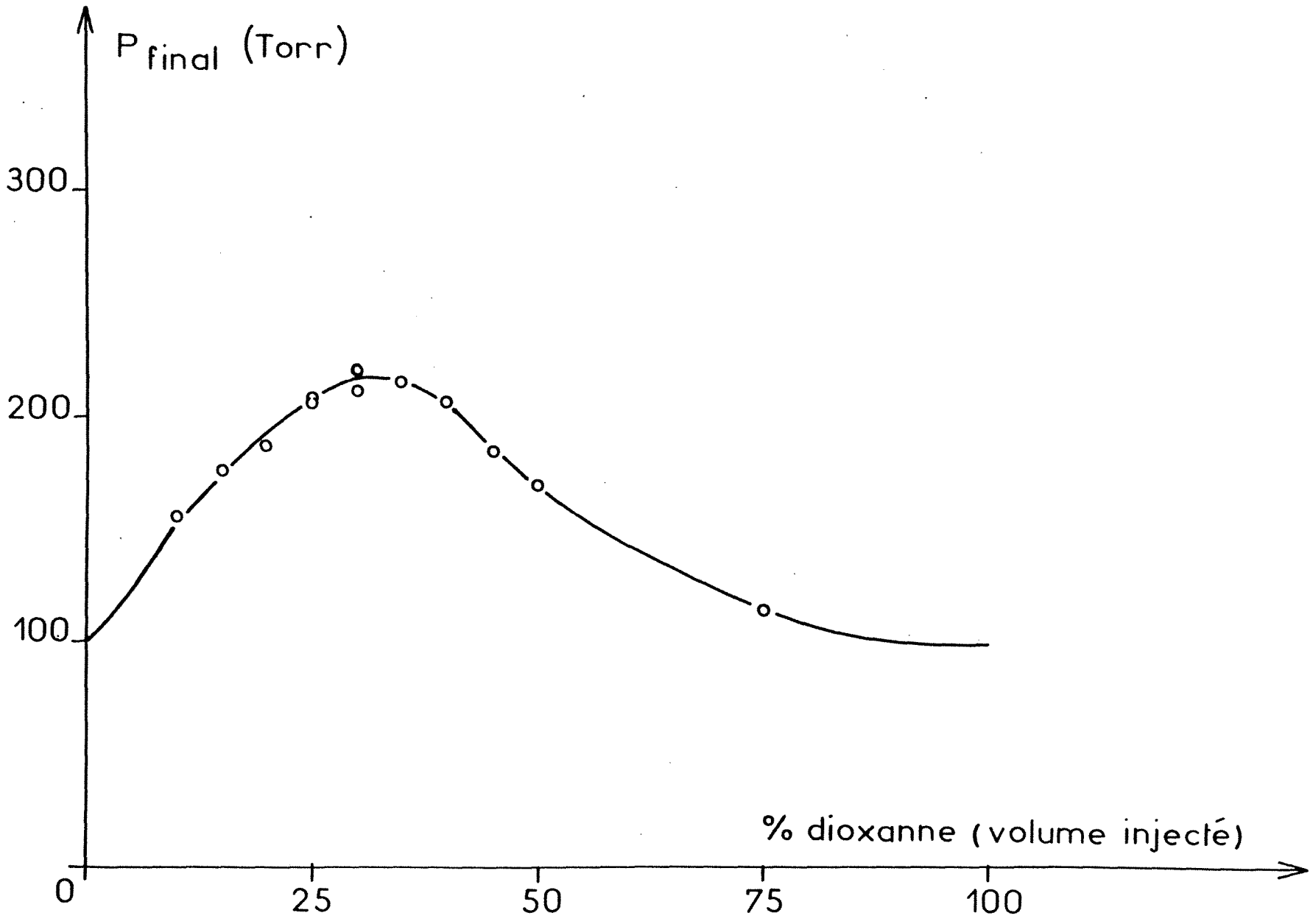

P final (Torr)
300
200
100
0
25
50
75
100
% dioxanne (volume injecté)

Figure 21:

Réactions avec le chlore

Variation de la pression d'explosion maximale
en fonction de la teneur en dioxanne du mélange
(Dans le but de montrer que les formes des courbes obtenues ne dépendent
ni de la pression initiale, ni de la température du réacteur,
chaque courbe a été normée par rapport à la valeur de son maximum).

+: Température : 200°C, Pression initiale : 0,4bar, Pmax=2,4bar
o: Température : 200°C, Pression initiale : 0,26bar, Pmax=1,6bar
x: Température : 150°C, Pression initiale : 0,4bar, Pmax=2,2bar

Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

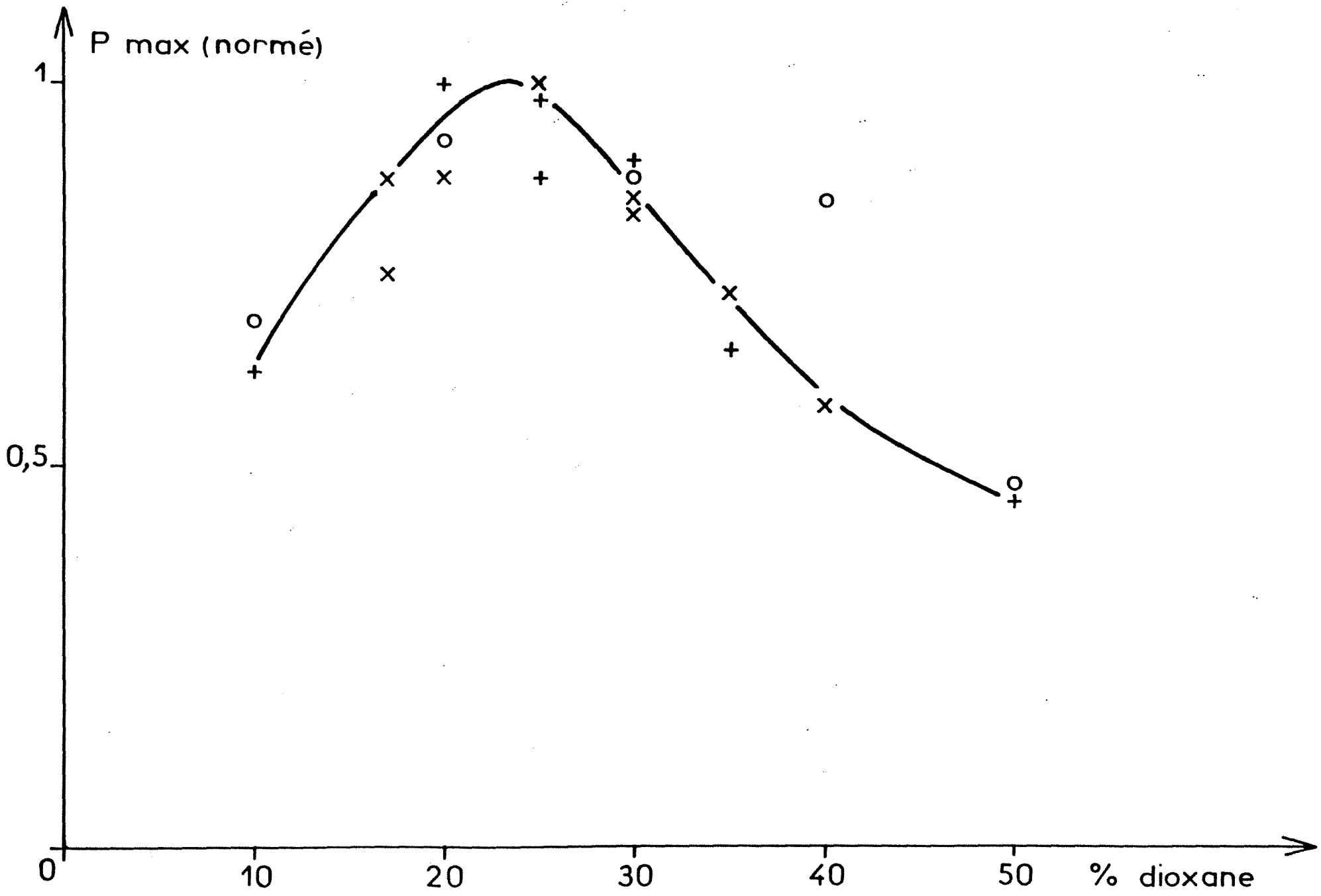

P max (normé)
1
0,5
0
10
20
30
40
50
% dioxane

Figure 22:

Réactions avec le chlore

Variation de la vitesse maximale de montée en pression
en fonction de la teneur en dioxanne du mélange
(Dans le but de montrer que les formes des courbes obtenues ne dépendent
ni de la pression initiale, ni de la température du réacteur,
chaque courbe a été normée par rapport à la valeur de son maximum).

o: Température : 200°C, Pression initiale : 0,4bar
$(\Delta P)/(\Delta t)max=258bar/s$
+ Température : 200°C, Pression initiale : 0,26bar,
$(\Delta P)/(\Delta t)max=123bar/s$
x: Température : 150°C, Pression initiale : 0,4bar
$(\Delta P)/(\Delta t)max=123bar/s$

Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

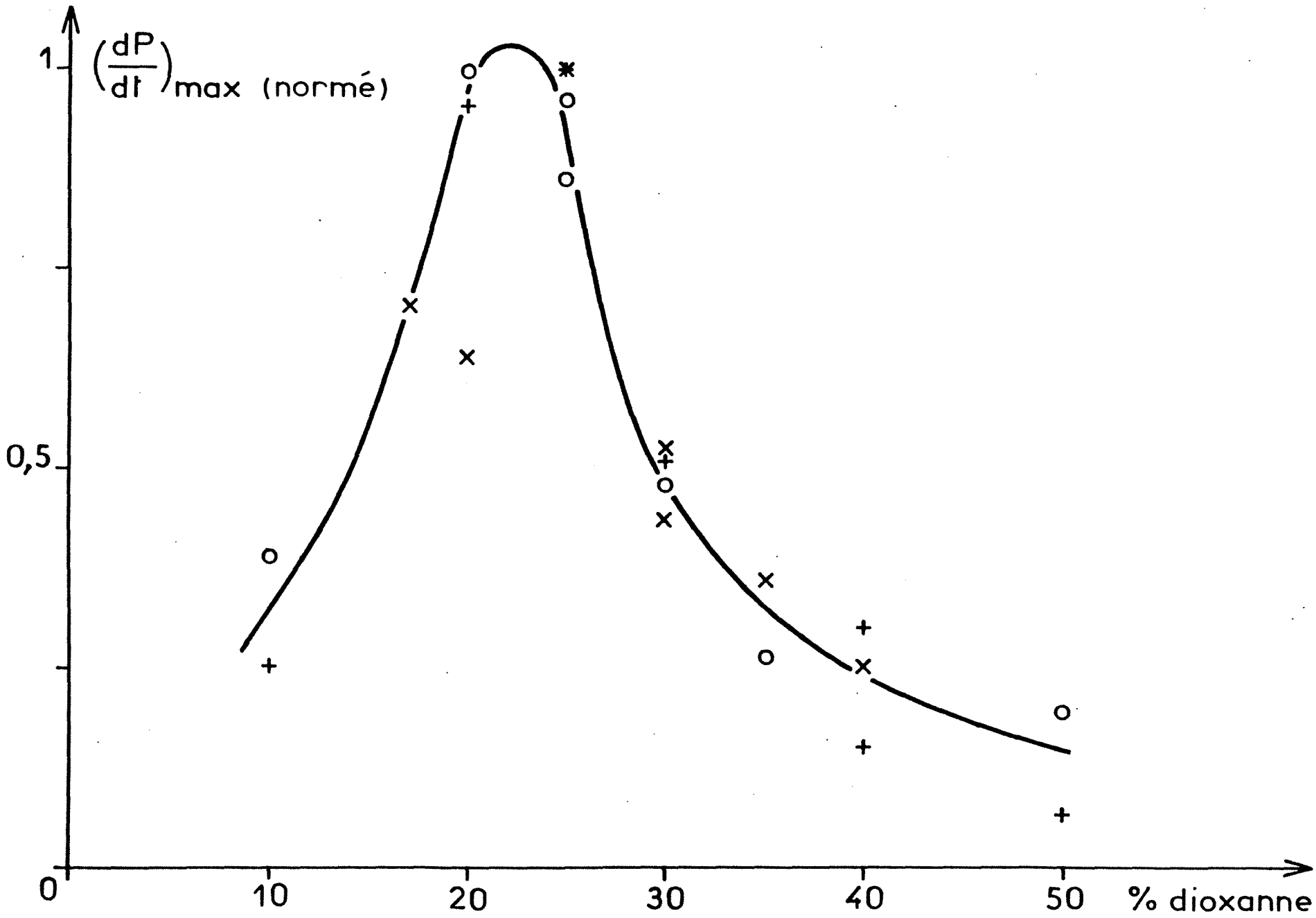

$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max}$ (normé)
1
0,5
0
10
20
30
40
50
% dioxanne

Figure 23:

Réactions avec le chlore

Variation de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la pression maximale d'explosion.

+: Température : 150°C, Pression initiale : 0,4bar
Pmax=2,4bar
o: Température : 200°C, Pression initiale : 0,4bar
Pmax=1,6bar
x: Température : 200°C, Pression initiale :0,26bar
Pmax=2,2bar

Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

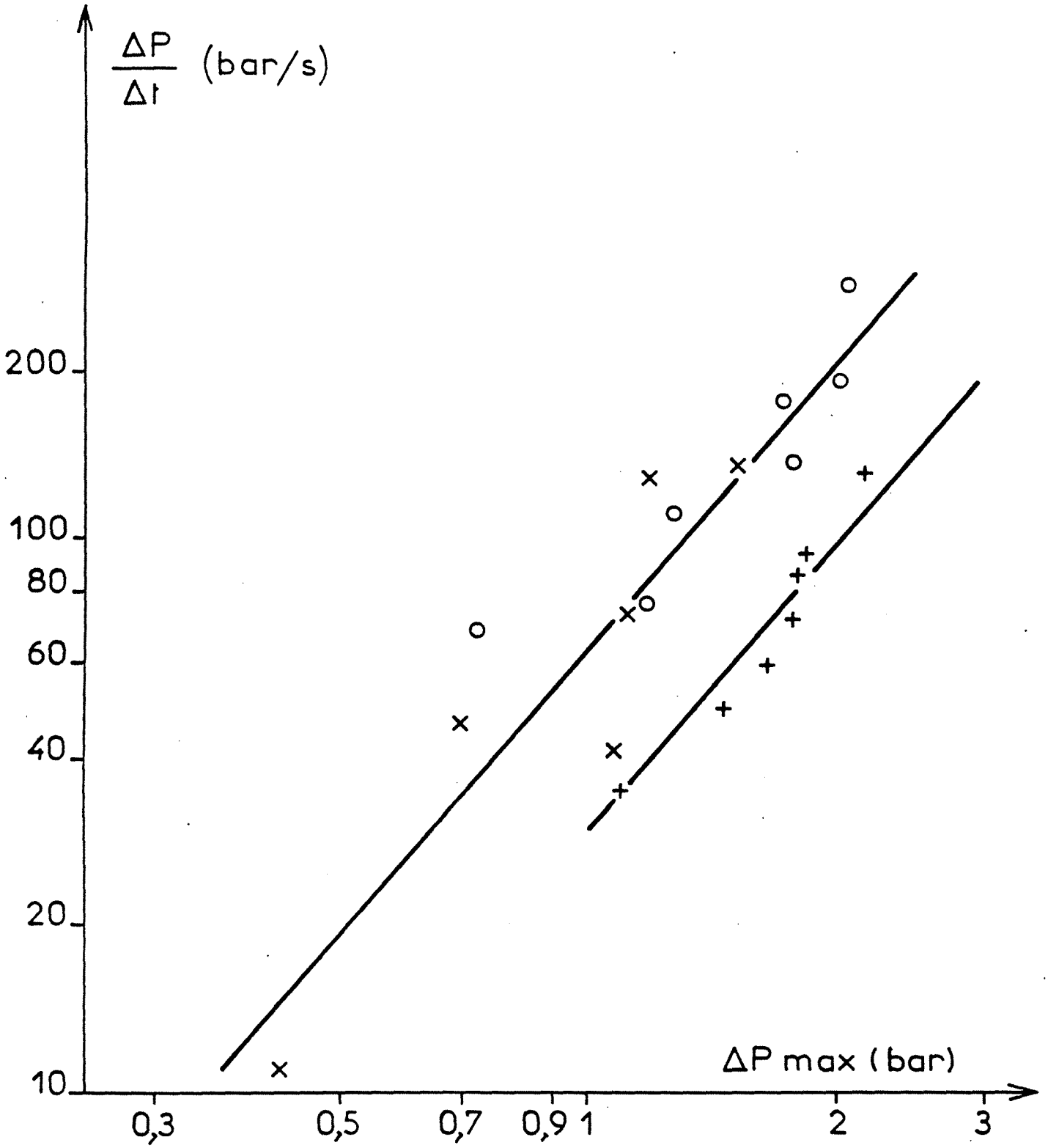

ΔP/Δt (bar/s)
200
100
80
60
40
20
10
ΔP max (bar)
0,3
0,5
0,7
0,9
1
2
3

Figure 24:

Réactions avec le chlore

Comparaison entre le profil de montée en pression d'une auto-inflammation atténuée et celui d'une auto-inflammation habituellement observée

Température : 240°C
Pression initiale :
-240 Torr (inflammation normale)
-180 Torr (inflammation atténuée)
Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

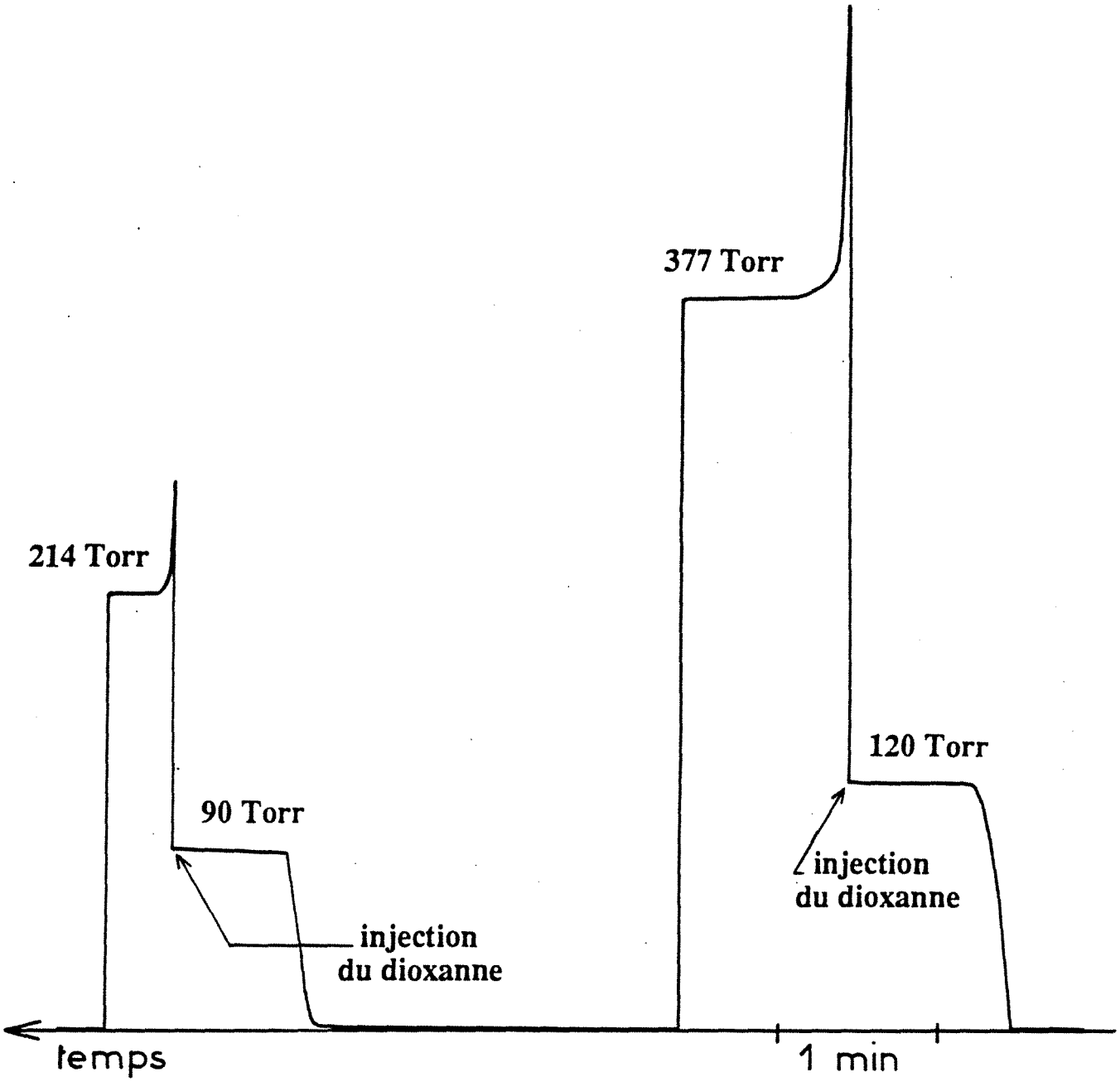

377 Torr
214 Torr
120 Torr
90 Torr
injection
du dioxanne
injection
du dioxanne
temps
1 min

Figure 25:

Réactions avec le chlore

Recherche d'un coefficient négatif de température

Température : 130°C, Pression initiale : 50 Torr
Mélange équimolaire
Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

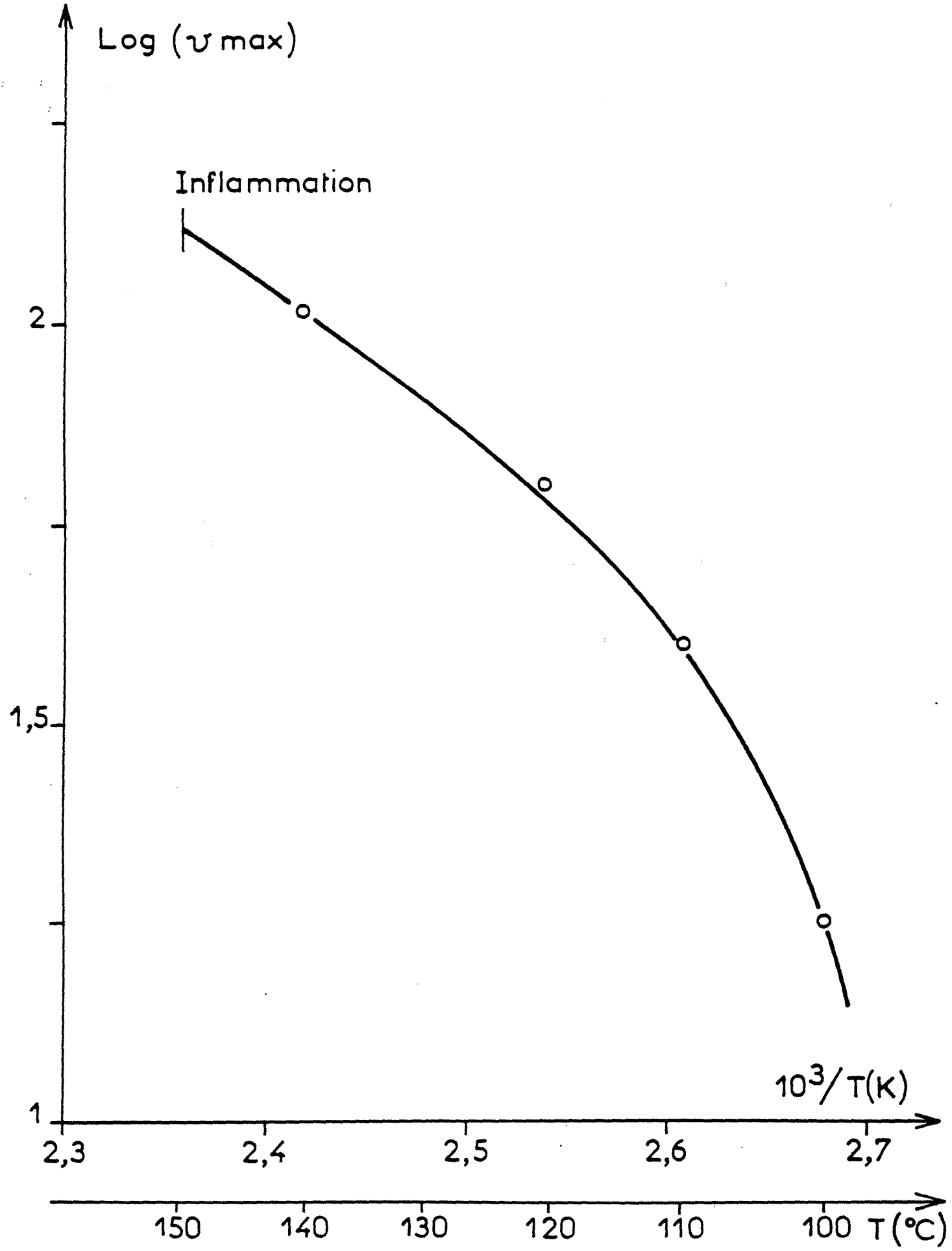

Log (υ max)
Inflammation
2
1,5
1
10³/T(K)
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
150
140
130
120
110
100
T (°C)

Figure 26:

Réactions avec le chlore

Chromatogramme du mélange obtenu après réaction lente juste avant auto-inflammation en réacteur statique.

Température du réacteur: 100°C, Pression initiale : 70 Torr
Mélange dioxanne-chlore équimolaire
Réacteur charbonné
(Suies d'apparence grasse)

Colonne : P.O.NA (Hewlett Packard)
Température du four: 80°C
Détecteur: Ion Trap detector (Ion total).

Chromatogram C:\itds\FRBICL04 Acquired: Feb-16-1990 12:44:23
Comment: REACTION LENTE 100C 70 TORR PONA 80C
Scan Range: 60 - 250 Scan: 60 Int = 1109 @ 1:01 100% = 18220

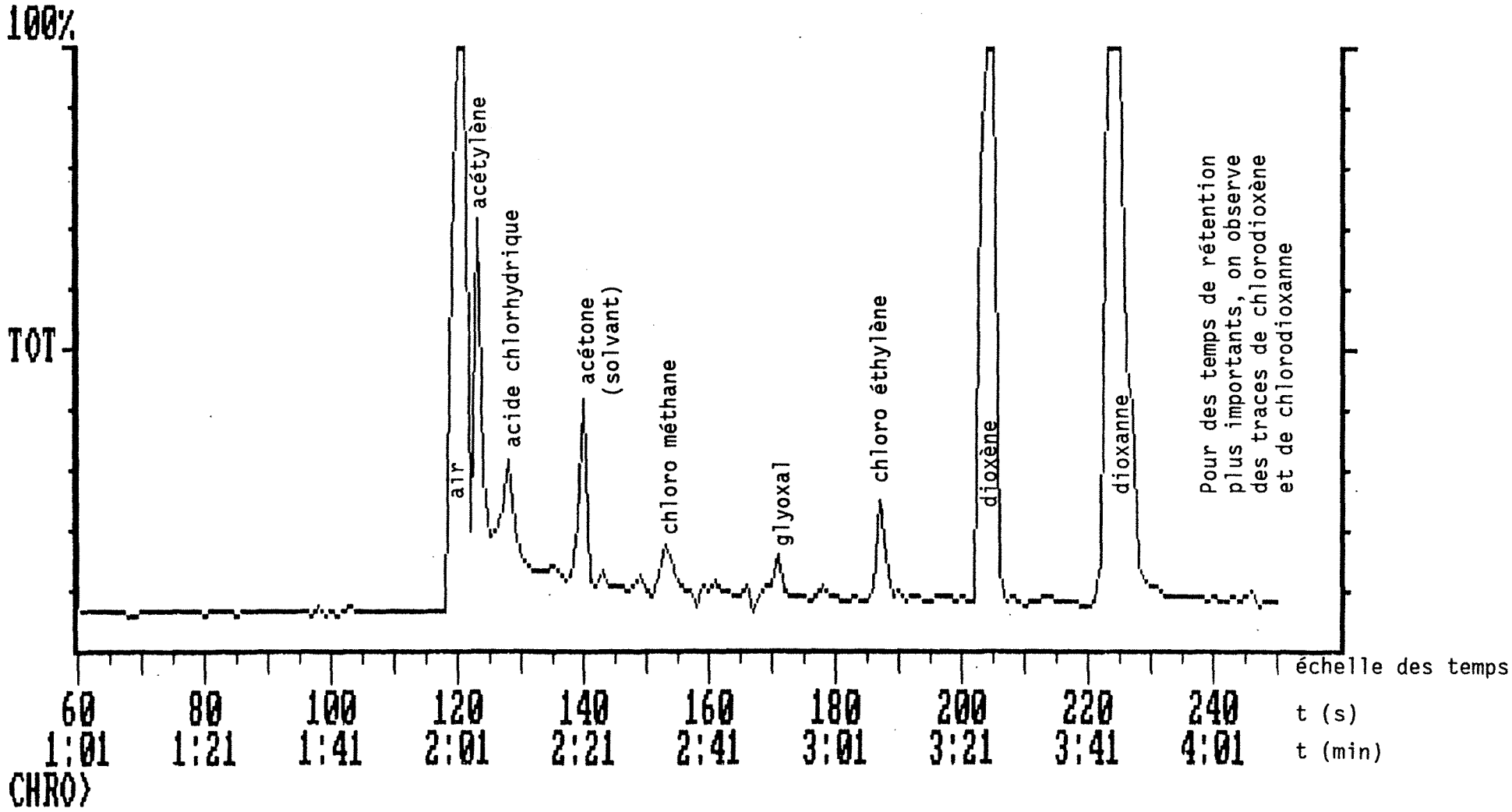


Figure 27:

Réactions avec le chlore

Diagramme pression-température
des phénomènes thermiques
dans les mélanges équimolaires dioxanne-chlore.

Réacteur propre
(Porté à 500°C sous atmosphère d'oxygène)

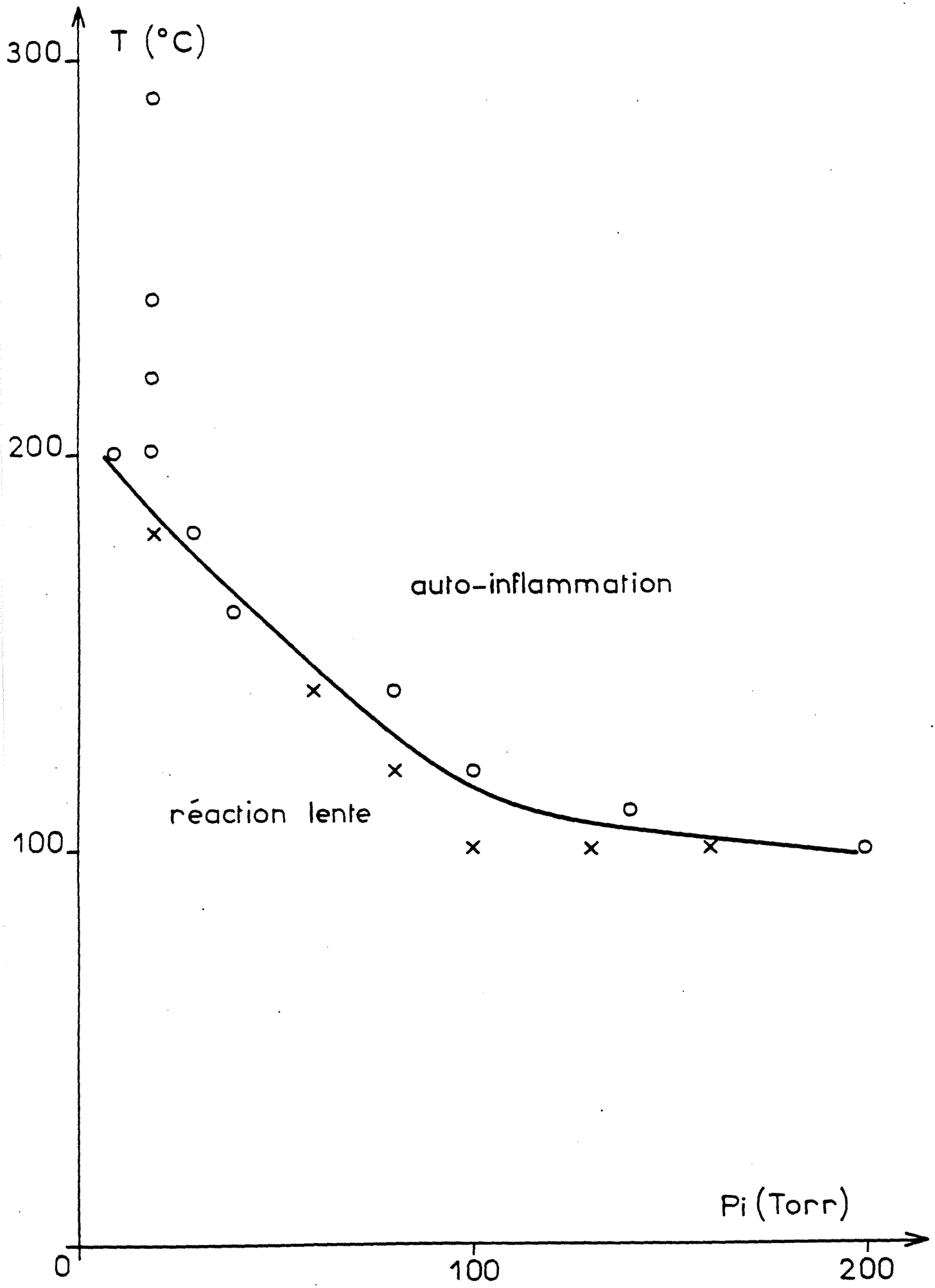

T (°C)
300
200
100
0
100
200
Pi (Torr)
auto-inflammation
réaction lente

Figure 28:

Réactions avec le chlore

Diagramme pression-température
des phénomènes thermiques
dans les mélanges équimolaires dioxanne-chlore.

Réacteur charbonné par auto-inflammations
de mélanges riches en chlore
(Suies d'apparence grasse)

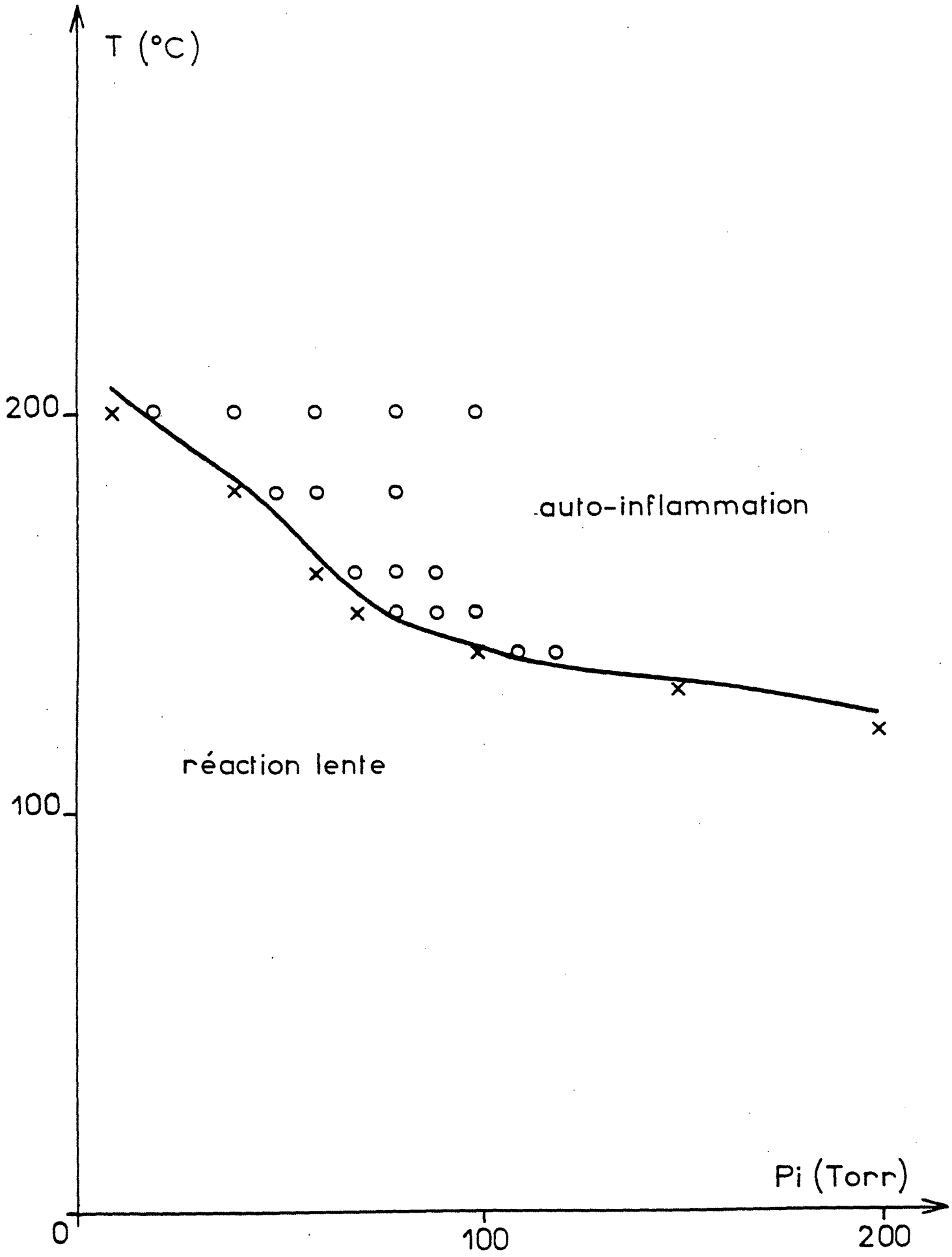

T (°C)
200
100
0
100
200
Pi (Torr)
auto-inflammation
réaction lente

Figure 29:

Réactions avec le chlore

Diagramme pression-température
des phénomènes thermiques
dans les mélanges équimolaires dioxanne-chlore.

Réacteur charbonné par auto-inflammations
de mélanges équimolaires.
(Suies d'apparence sèche)

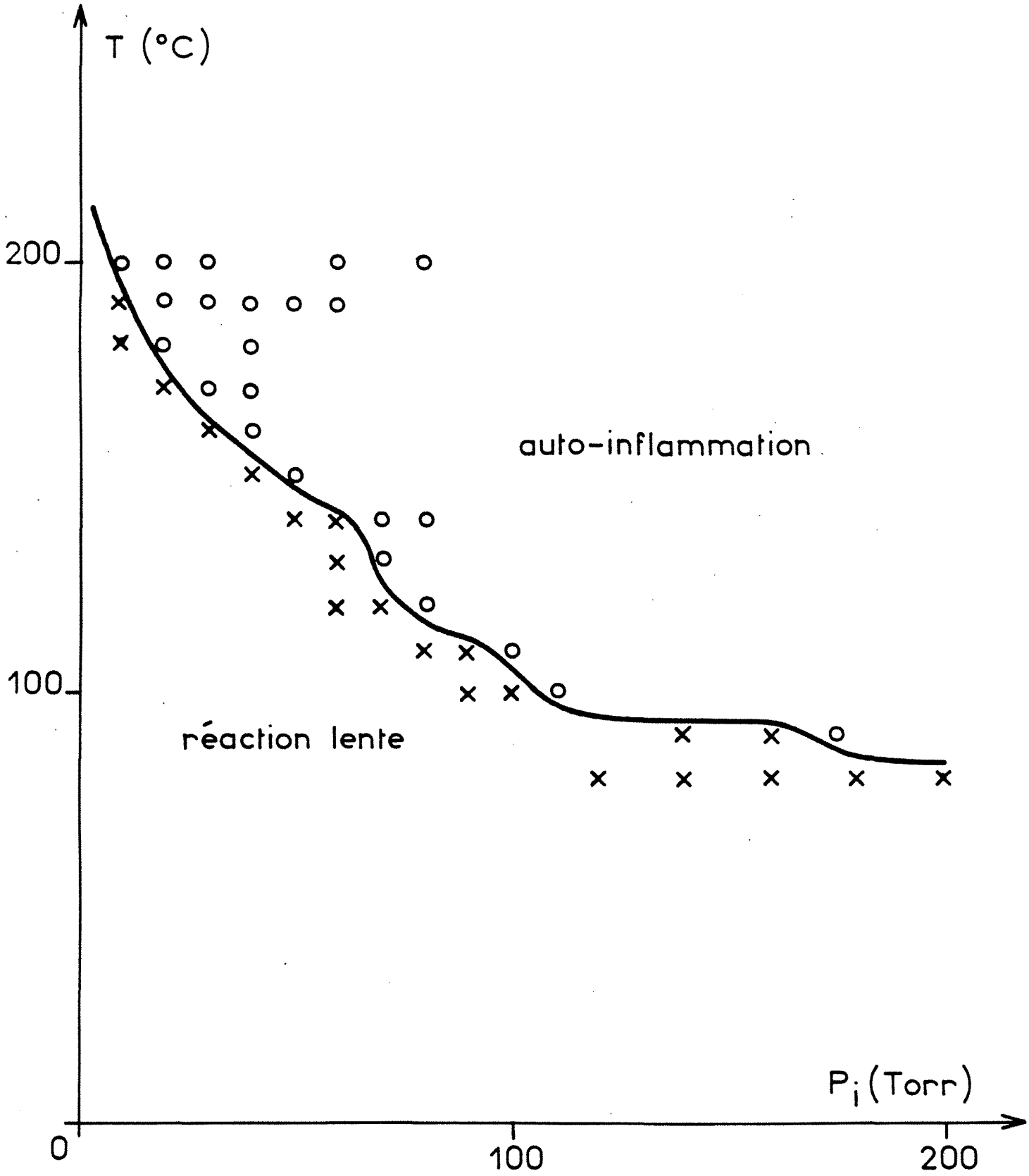

T (°C)
200
100
0
100
200
P_i (Torr)
auto-inflammation
réaction lente

Figure 30:

Réactions avec le chlore

Influence de l'état des parois du réacteur
sur les diagrammes pression-température des phénomènes thermiques
dans les mélanges chlore-dioxanne

-Réacteur propre

-Réacteur recouvert de suies d'apparence grasse

-Réacteur recouvert de suies d'apparence sèche

Mélanges équimolaires

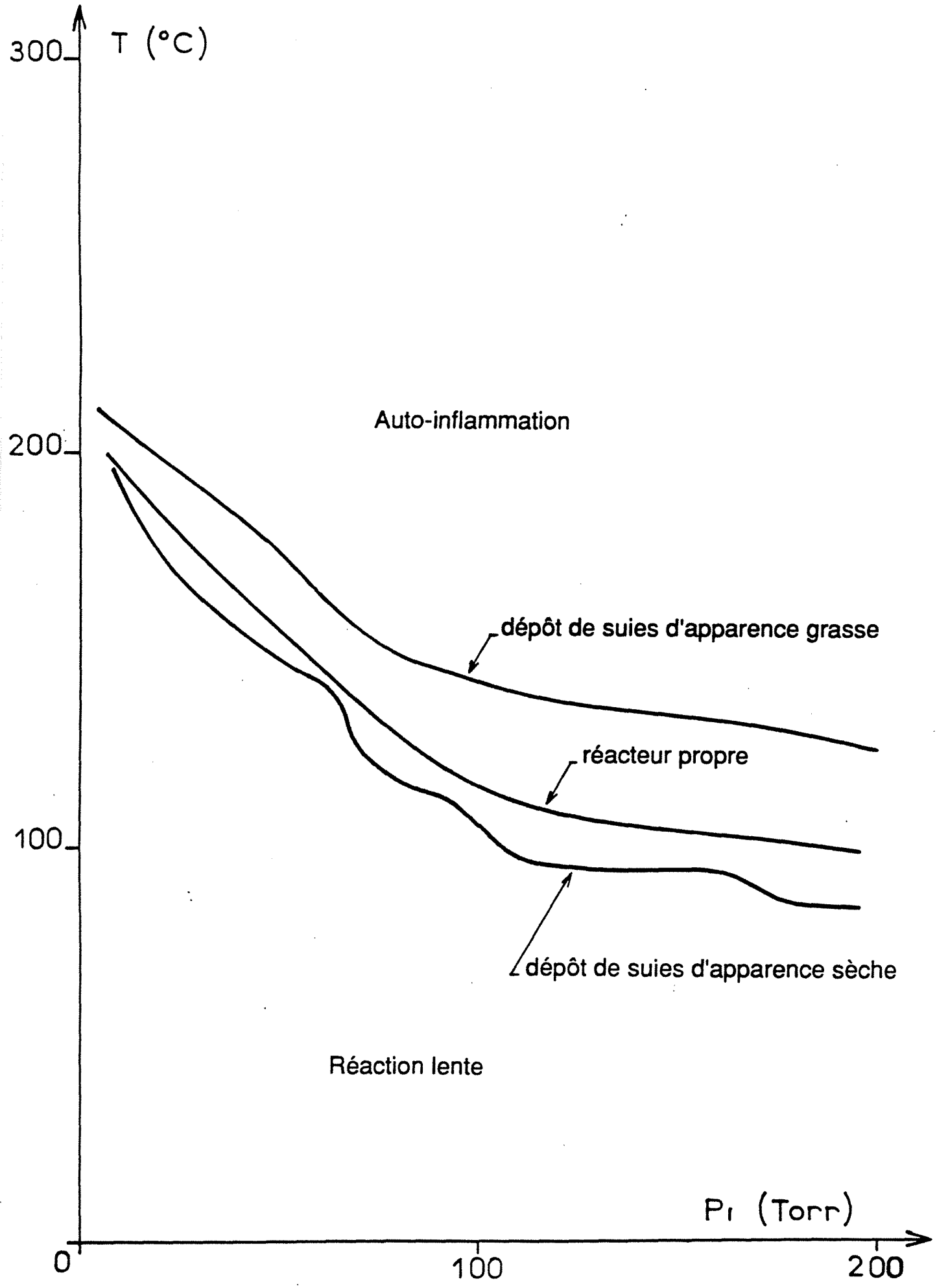

T (°C)
300
200
100
0
100
200
Pi (Torr)
Auto-inflammation
dépôt de suies d'apparence grasse
réacteur propre
dépôt de suies d'apparence sèche
Réaction lente

Figure 31:

Réactions avec le chlore

Influence de la composition du mélange sur
les diagrammes pression-température des phénomènes thermiques
- mélanges équimolaires dioxanne-chlore
(trait continu)
- mélanges de 20 % dioxanne et 80 % chlore
(traits pointillés)

Réacteur charbonné par auto-inflammations
de mélanges riches en chlore
(Suies d'apparence grasse)

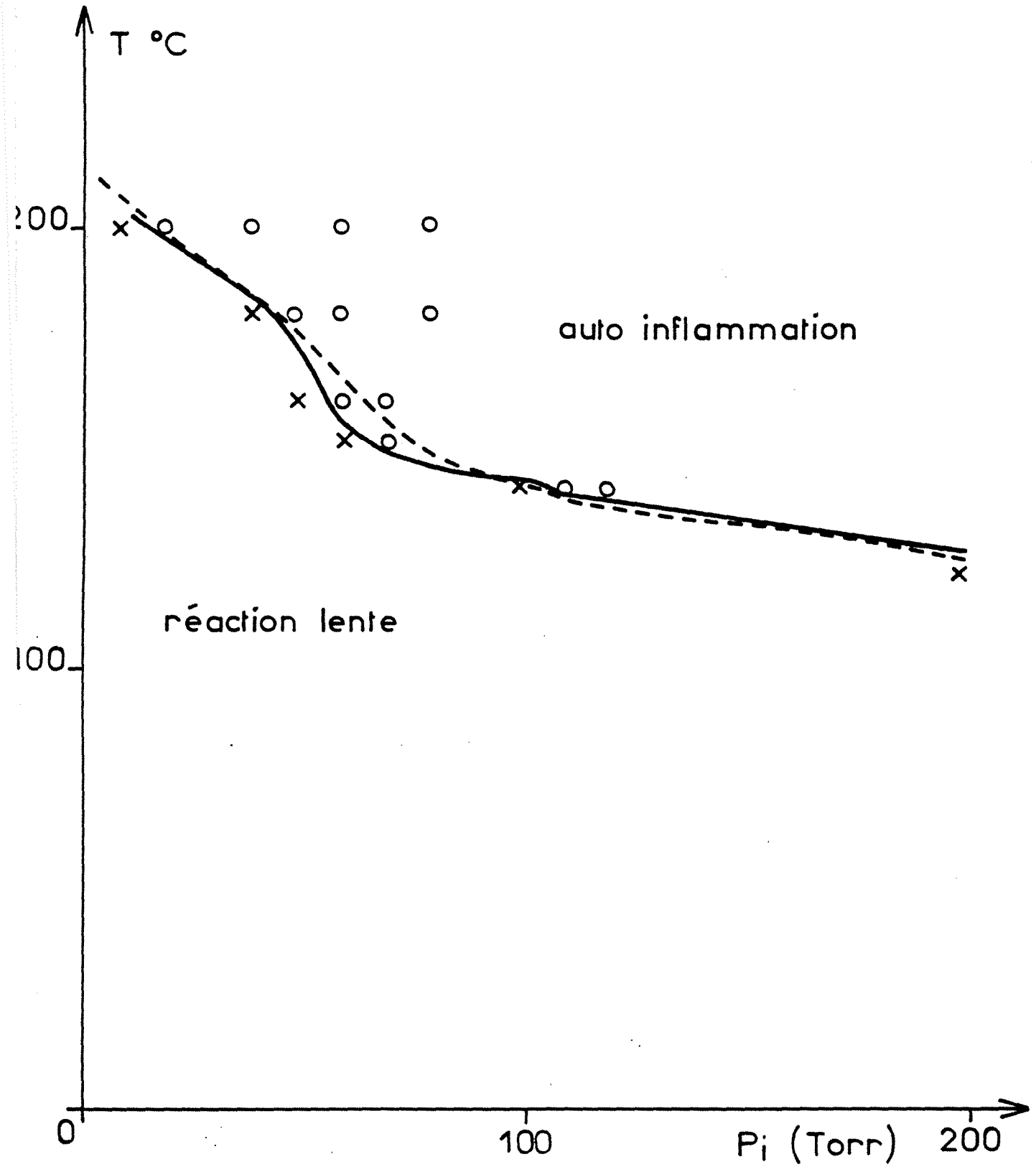

T °C
200
100
0
100
200
Pi (Torr)
auto inflammation
réaction lente

Figure 32:

Réactions avec le chlore

Influence de la lumière sur les diagrammes
pression-température des phénomènes thermiques
dans les mélanges chlore-dioxanne
-Réacteur maintenu dans l'obscurité
-Réacteur éclairé par une ampoule électrique 10W

Mélanges équimolaires

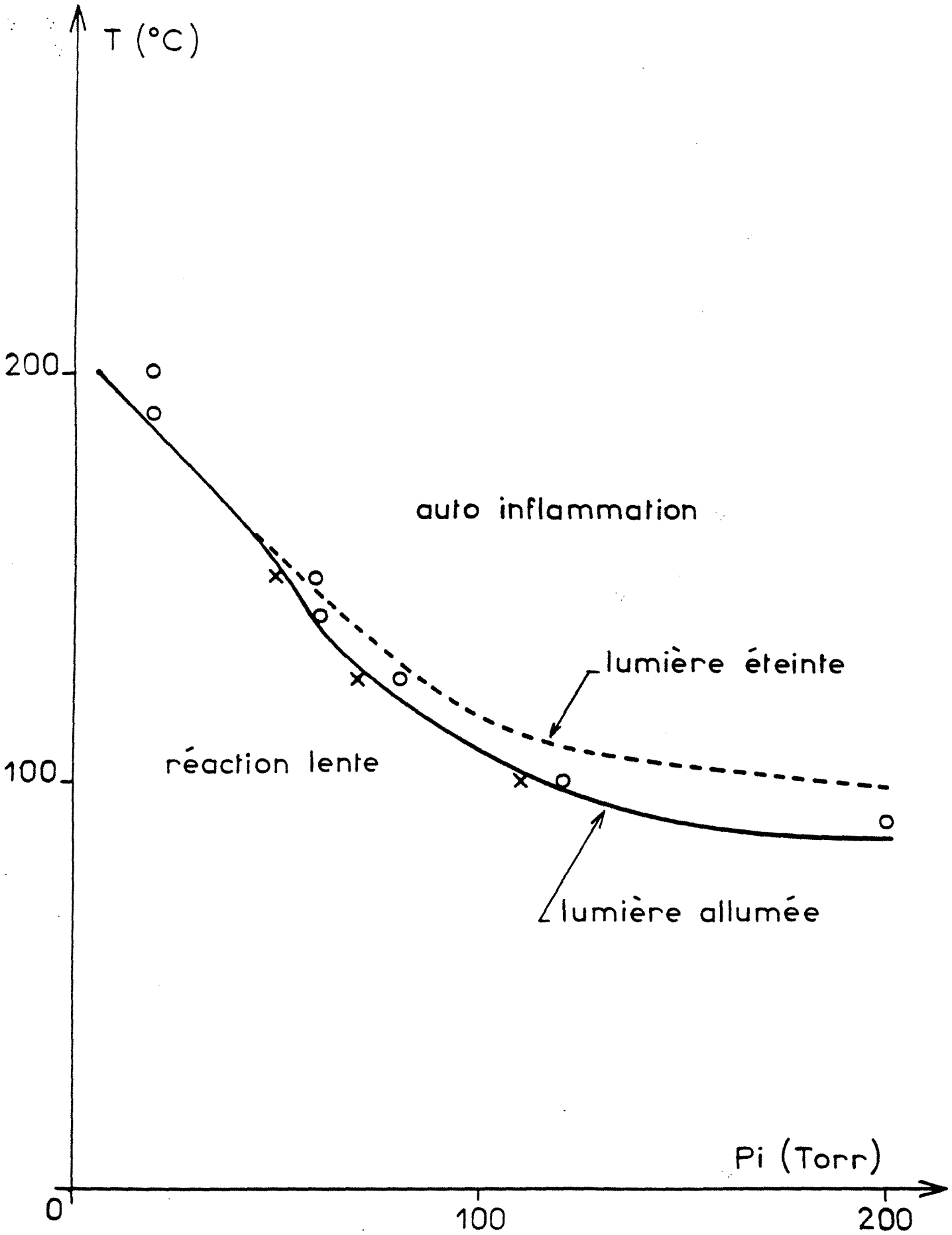

T (°C)
200
100
0
100
200
Pi (Torr)
auto inflammation
lumière éteinte
réaction lente
lumière allumée

Figure 33:

Réactions avec le chlore

Schéma simplifié du montage
utilisé pour l'étude de la réaction lente
chlore-dioxanne

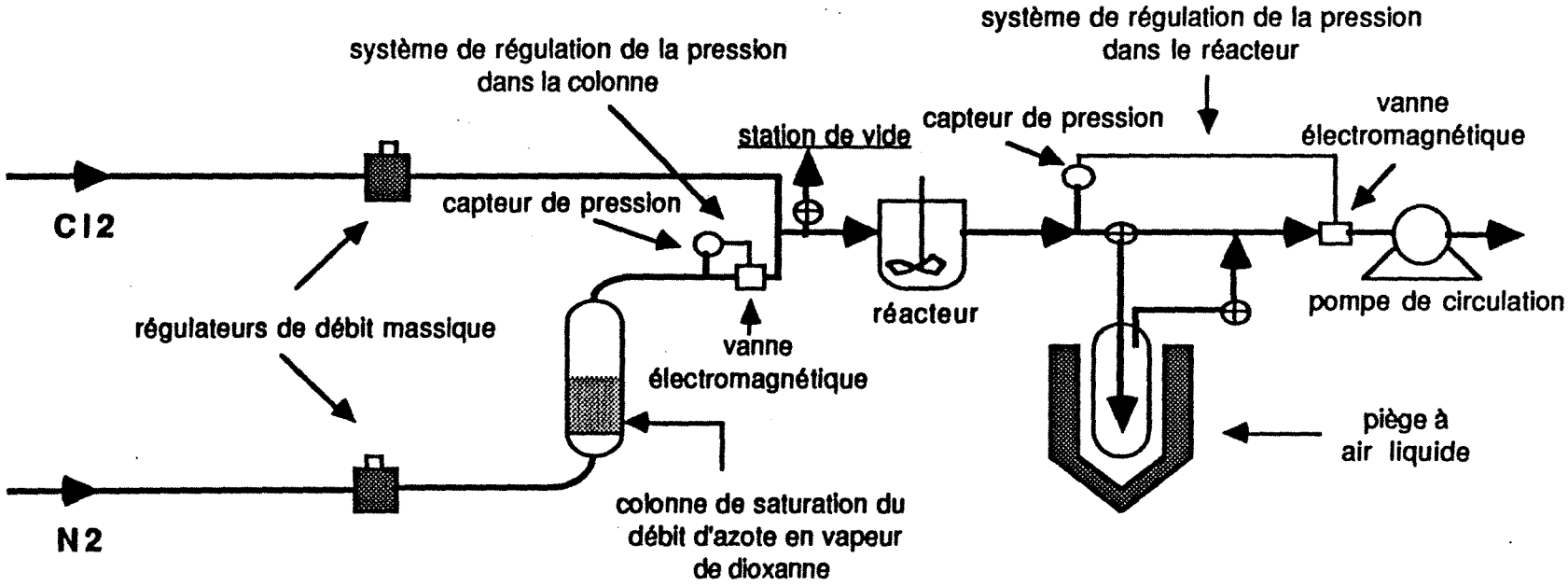

système de régulation de la pression
dans la colonne
système de régulation de la pression
dans le réacteur
station de vide
capteur de pression
vanne
électromagnétique
Cl2
capteur de pression
régulateurs de débit massique
vanne
électromagnétique
réacteur
pompe de circulation
piège à
air liquide
N2
colonne de saturation du
débit d'azote en vapeur
de dioxanne

Figure 34:

Réactions avec le chlore

Schéma du réacteur continu auto-agité par jets gazeux
avec préchauffage intégré
volume du réacteur = 75cc.

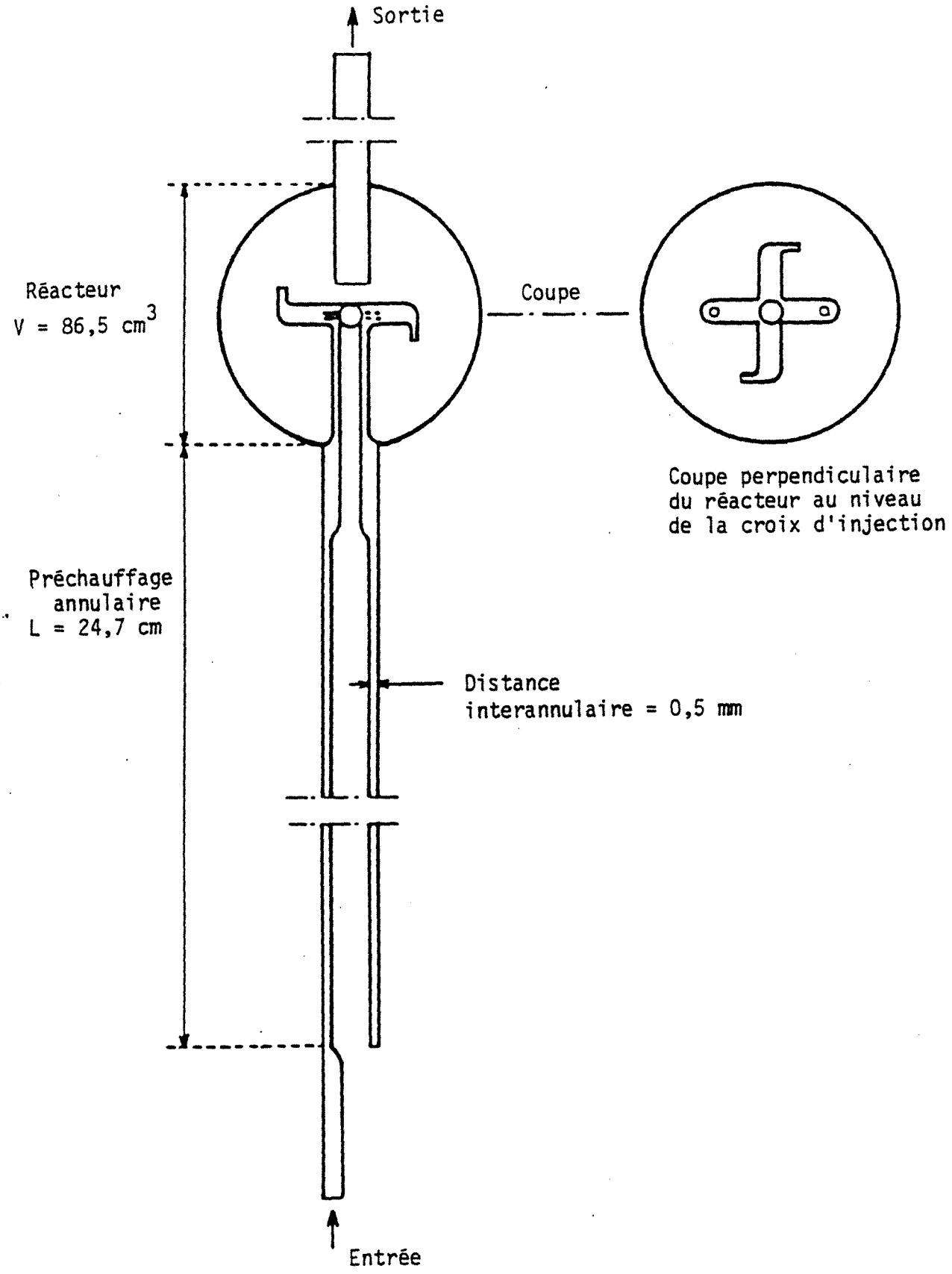

Sortie
Réacteur
V = 86,5 cm3
Coupe
Coupe perpendiculaire
du réacteur au niveau
de la croix d'injection
Préchauffage
annulaire
L = 24,7 cm
Distance
interannulaire = 0,5 mm
Entrée

Figure 35:

Réactions avec le chlore

Photographie du système de chauffage du réacteur [12]

-A droite de la photo: le réacteur sphérique avec ses deux demi-coquilles en fil résistant

-A gauche de la photo: la forme demi-sphérique utilisée pour la réalisation du bobinage des résistances

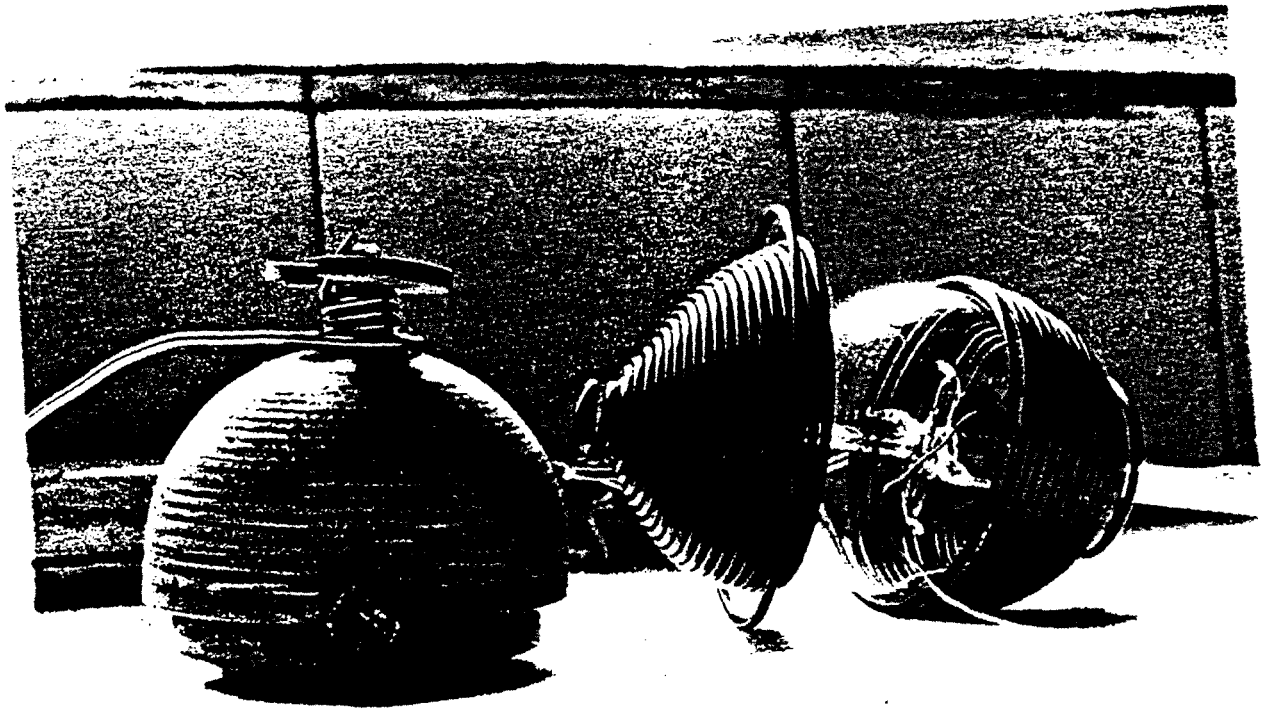


Figure 36:

Réactions avec le chlore

Schéma du dispositif de prélèvement utilisé pour l'étude de la réaction lente chlore-dioxanne

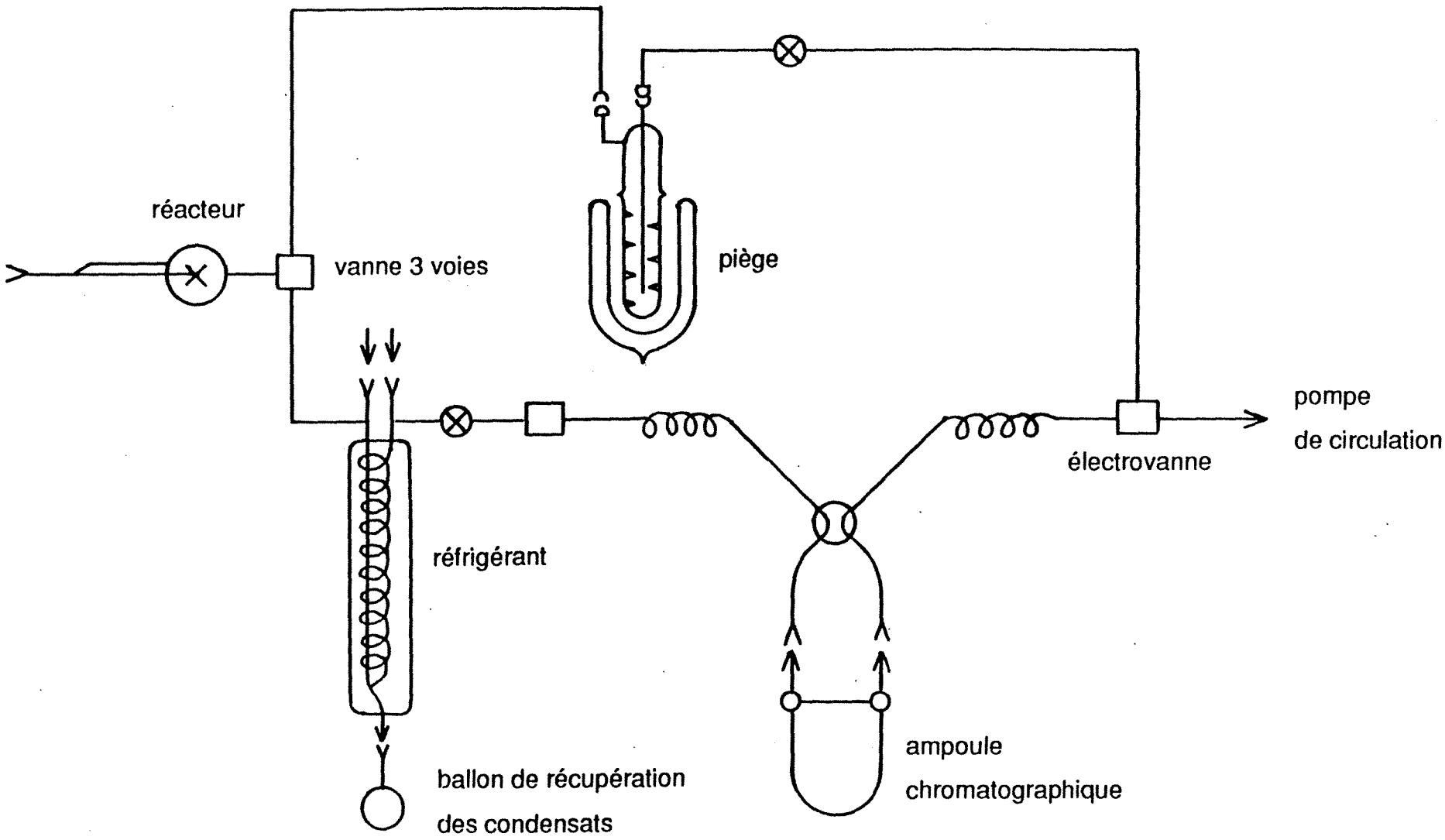

réacteur
vanne 3 voies
piège
pompe
de circulation
électrovanne
réfrigérant
ampoule
chromatographique
ballon de récupération
des condensats

Figure 37:

Réactions avec le chlore

Spectre de masse conduisant à l'identification du 1,4-dioxène

Spectrum # 105 Filename: DIOXEN Acquired: Aug-09-1989 16:52:50 + 1:46
Comment: N1 ESSAI DIOXENE
Base Pk: 86 Int: 31105 Range: 30-99 RIC: 95260 100.00% = 31105
AGC time: 5000

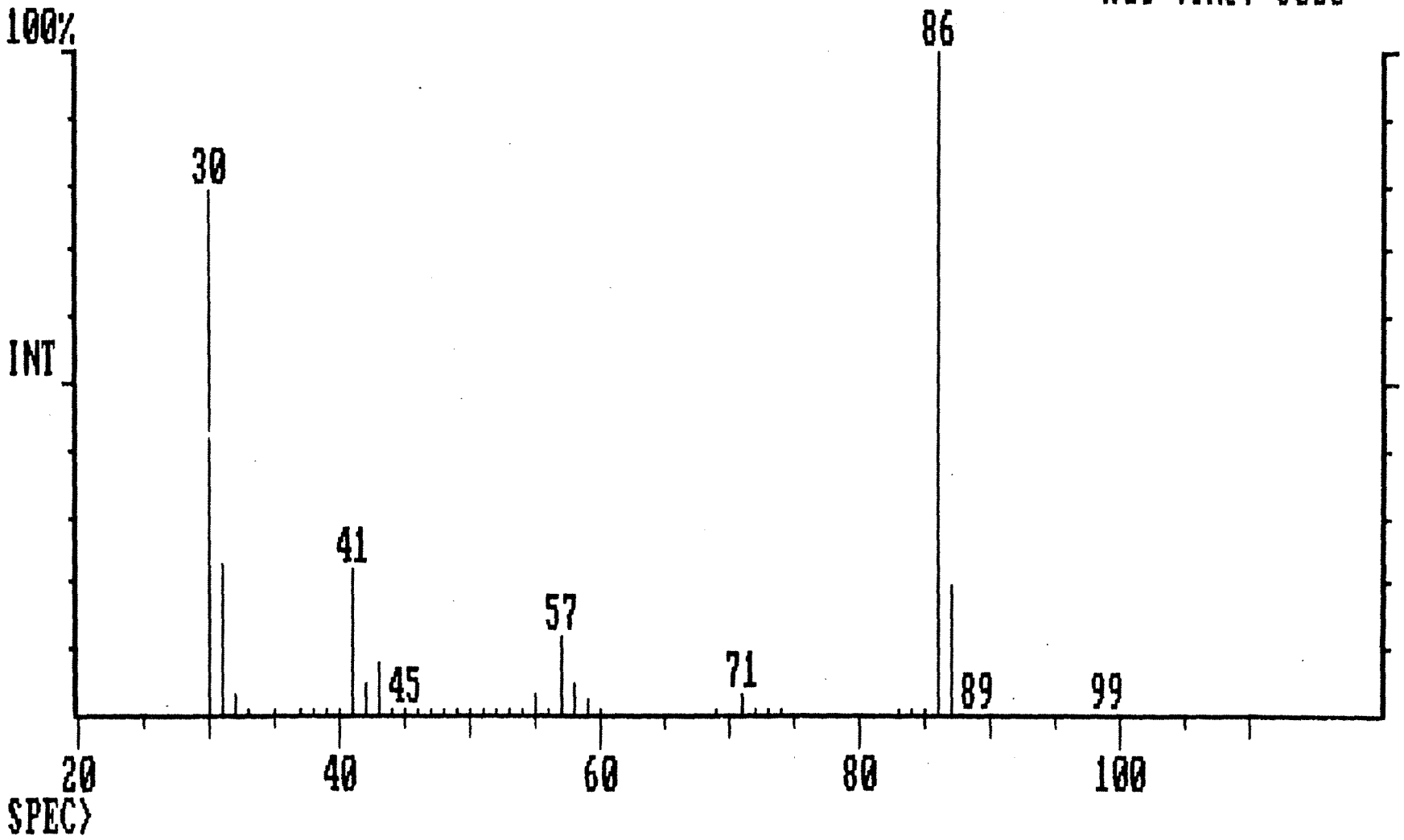
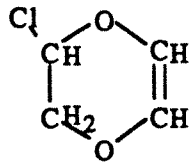


Figure 38:

Réactions avec le chlore

Spectre de masse conduisant à l'identification du monochloro-1,4-dioxène



Spectrum # 103 Filename: ENSIC2 Acquired: Feb-10-1989 15:34:27 + 1:44
Comment: DB5 30M. 120C ISOT. SPLIT 1/100 1UL
Base Pk: 85 Int: 25003 Range: 35-123 RIC: 89049 100.00% = 25003
AGC time: 351

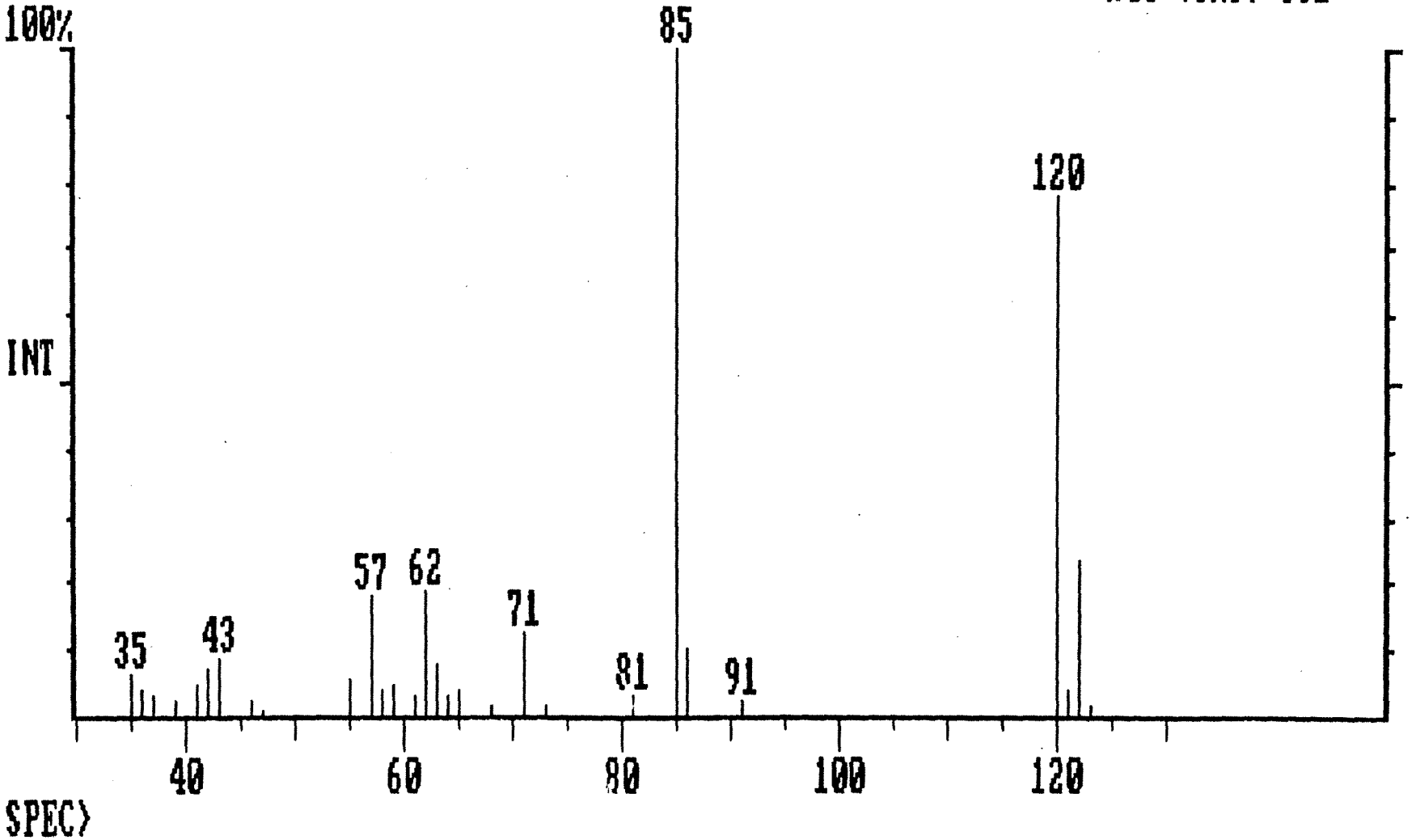
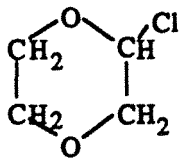


Figure 39:

Réactions avec le chlore

Spectre de masse conduisant à l'identification du monochloro-1,4-dioxanne



Spectrum # 115 Filename: ENSIC2 Acquired: Feb-10-1989 15:34:27 + 1:56
Comment: DB5 30M. 120C ISOT. SPLIT 1/100 1UL
Base Pk: 87 Int: 23431 Range: 35-124 RIC: 57103 100.00% = 23431
AGC time: 824

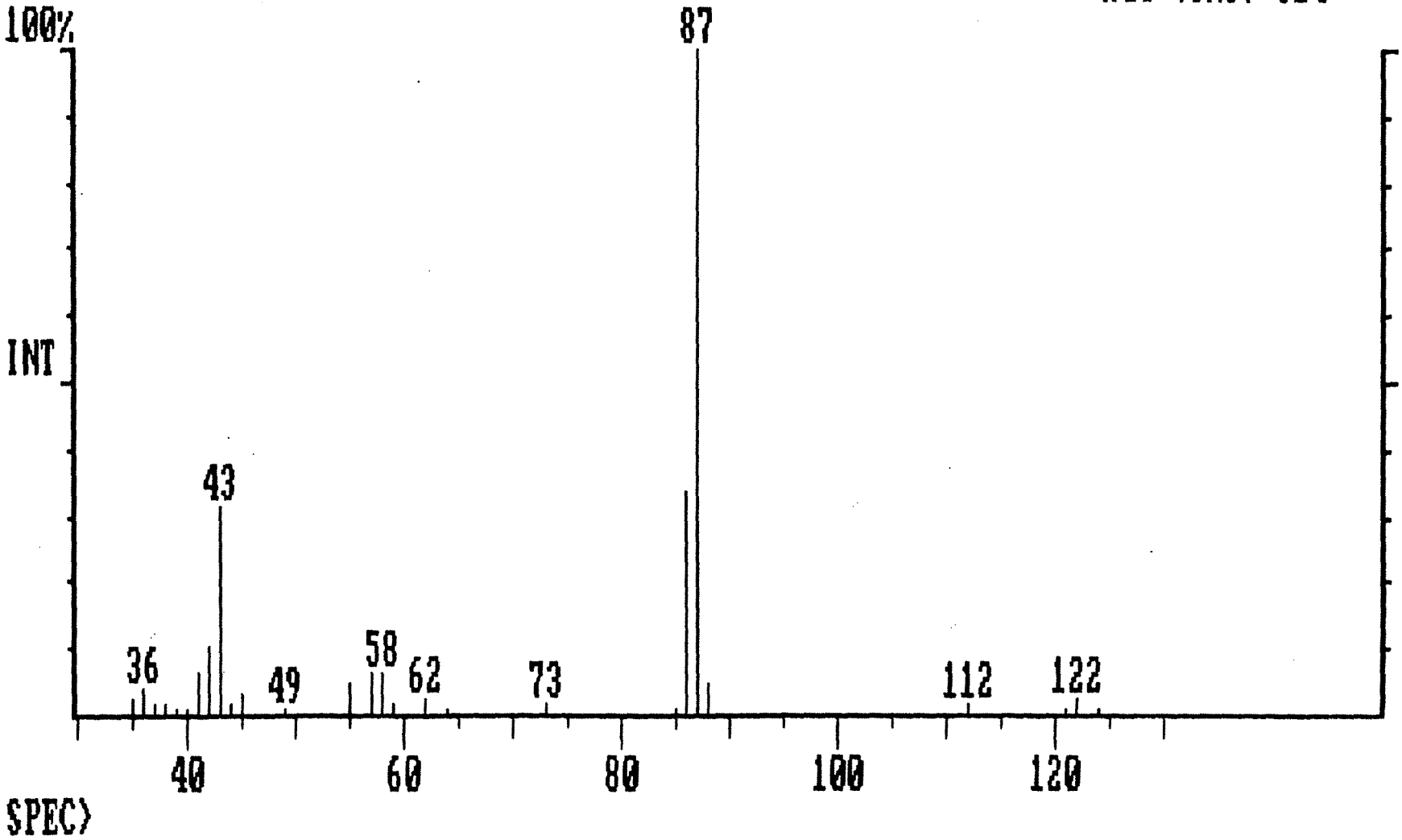


Figure 40:

Réactions avec le chlore

Spectre de masse conduisant à l'identification d'un isomère du dichloro-1,4-dioxanne

Spectrum # 160 Filename: ENSIC2 Acquired: Feb-10-1989 15:34:27 + 2:41
Comment: DB5 30M. 120C ISOT. SPLIT 1/100 1UL
Base Pk: 121 Int: 31823 Range: 35-158 RIC: 122876 100.00% = 31823
AGC time: 223

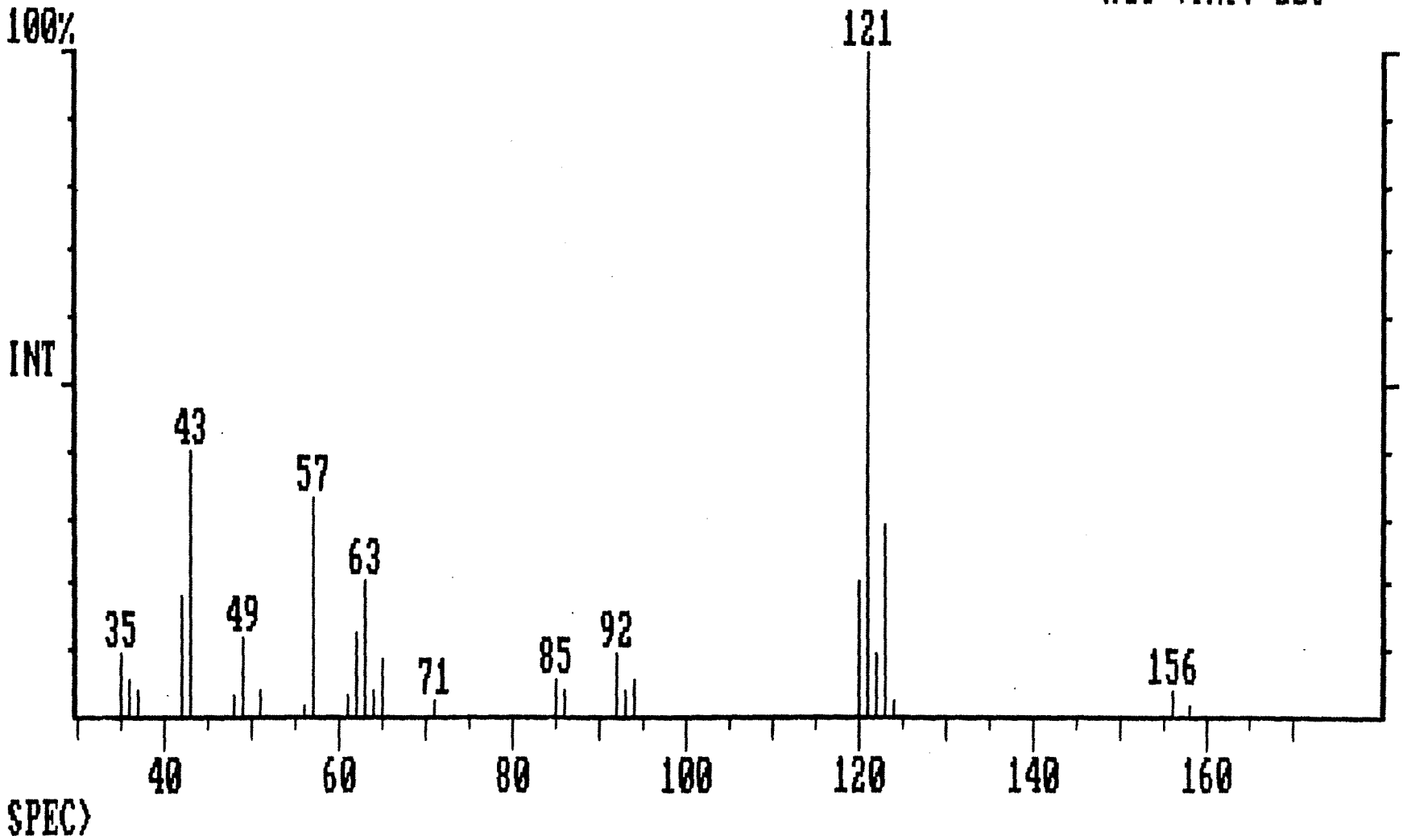


Figure 41:

Réactions avec le chlore

Chromatogramme du mélange obtenu après réaction lente en réacteur dynamique.

Température du réacteur: 100°C, Pression initiale : 400 Torr
Pression de dioxanne:12Torr, Pression de chlore: 9Torr
Temps de passage; 1,2s

Colonne : P.O.NA (Hewlett Packard)
Température du four: 150°C
Détection par ionisation de flamme

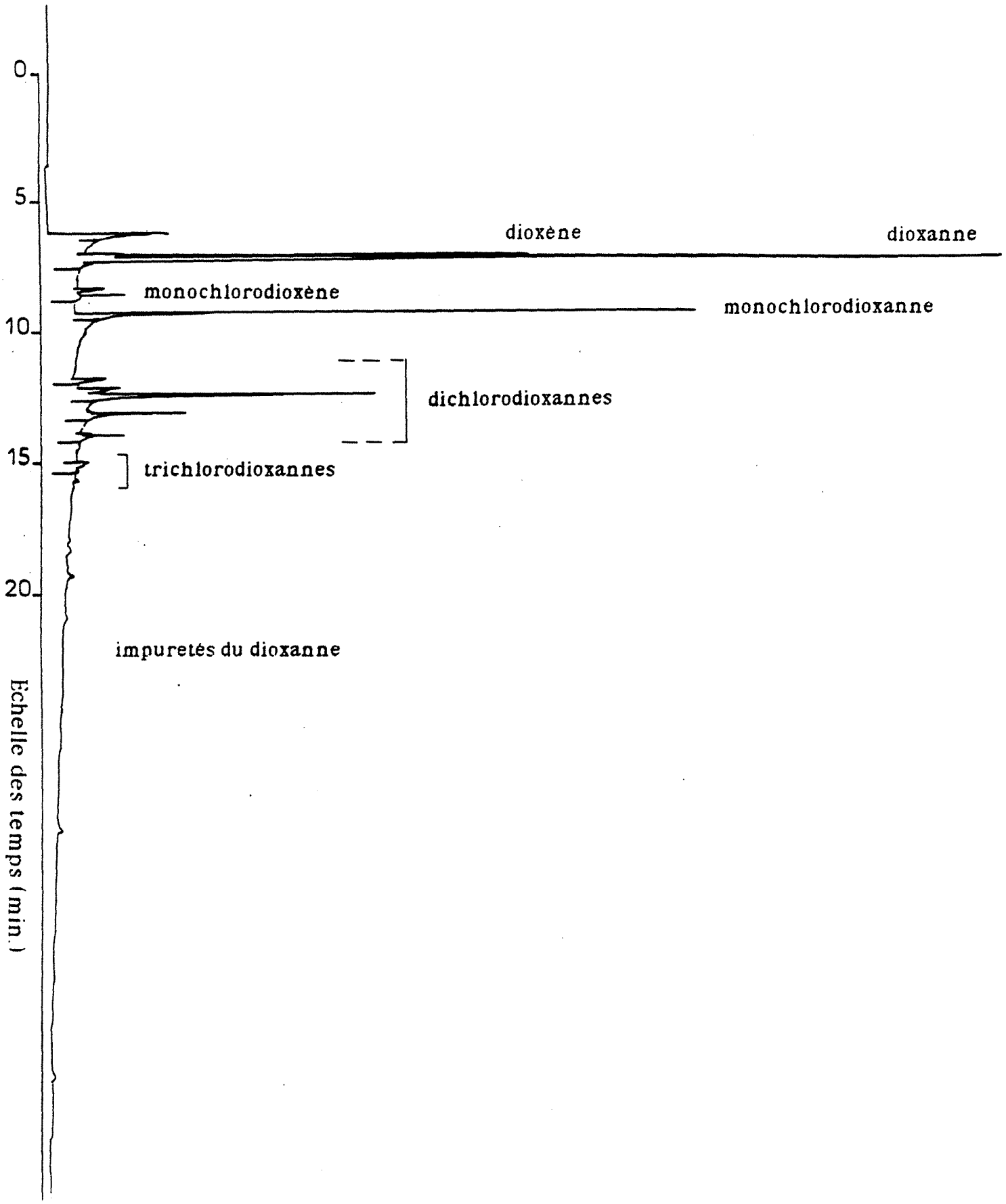

0
5
10
15
20
dioxène
dioxanne
monochlorodioxène
monochlorodioxanne
dichlorodioxannes
trichlorodioxannes
impuretés du dioxanne
Echelle des temps (min.)

Figure 42:

Réactions avec le chlore

Etude de l'influence de la température sur la conversion du dioxanne lors de la réaction lente

Pression initiale : 400 Torr

Pression de dioxanne:10 Torr, Pression de chlore: 10 Torr

Temps de passage; 1,65s

Réacteur préalablement conditionné à 80°C par circulation d'un mélange réactionnel équimolaire pendant une heure.

Tous les prélèvements ont été effectués le même jour, suivant l'ordre indiqué sur les points avec un intervalle de 20 minutes entre chaque mesure.

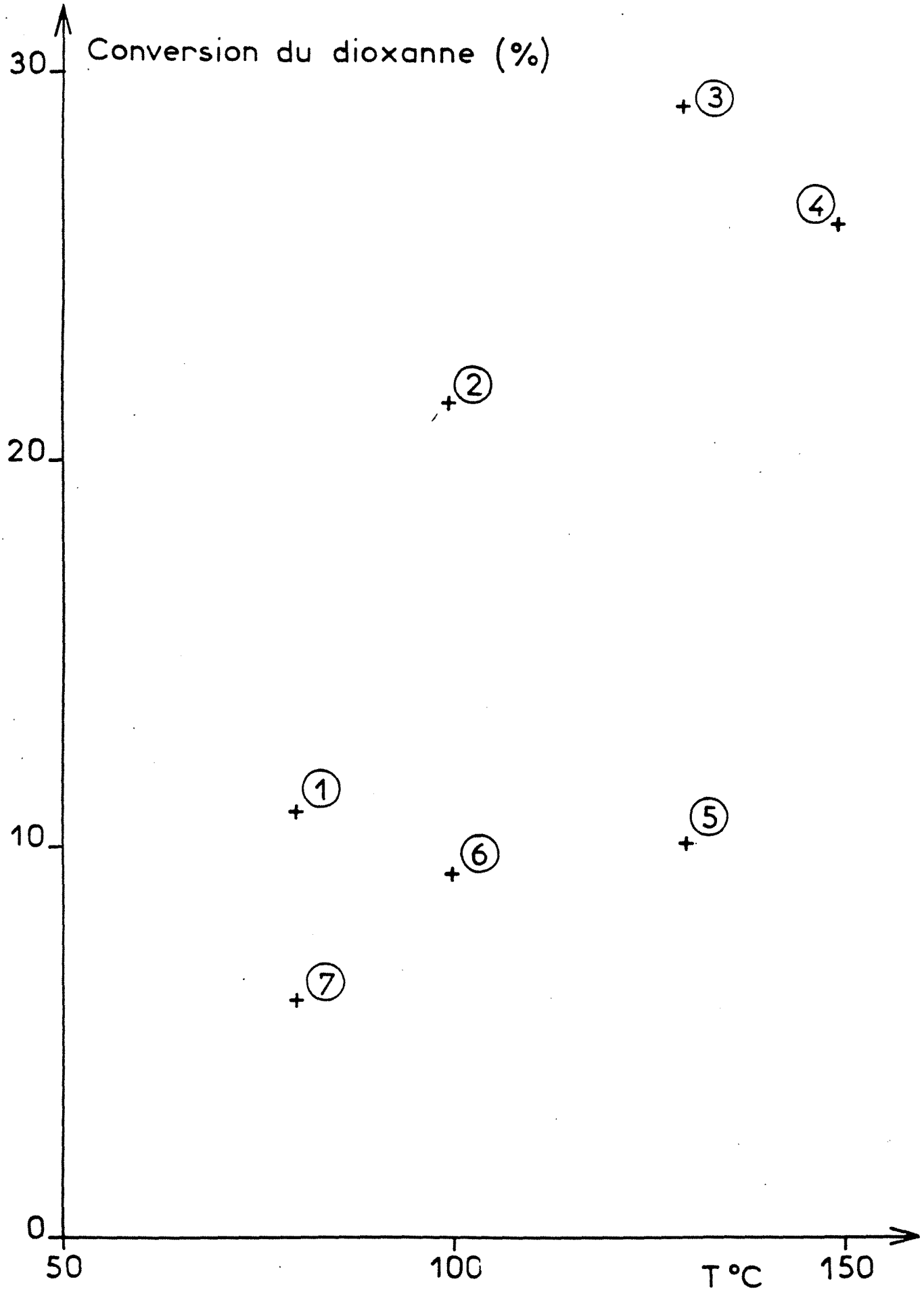

Conversion du dioxanne (%)
30
20
10
0
50
100
150
T °C
1
2
3
4
5
6
7

Figure 43:

Réactions avec le chlore

Etude de l'influence de la teneur en chlore sur la conversion du dioxanne lors de la réaction lente

Température du réacteur:100°C, Pression initiale : 400 Torr

Pression de dioxanne:10Torr

Temps de passage; 1,74s

Réacteur préalablement conditionné à 80°C par circulation d'un mélange réactionnel équimolaire pendant une heure.

Tous les prélèvements ont été effectués le même jour, suivant l'ordre indiqué sur les points avec un intervalle de 20 minutes entre chaque mesure.

(Suite à un problème, il s'est écoulé 40 minutes entre les prélèvements 4 et 5)

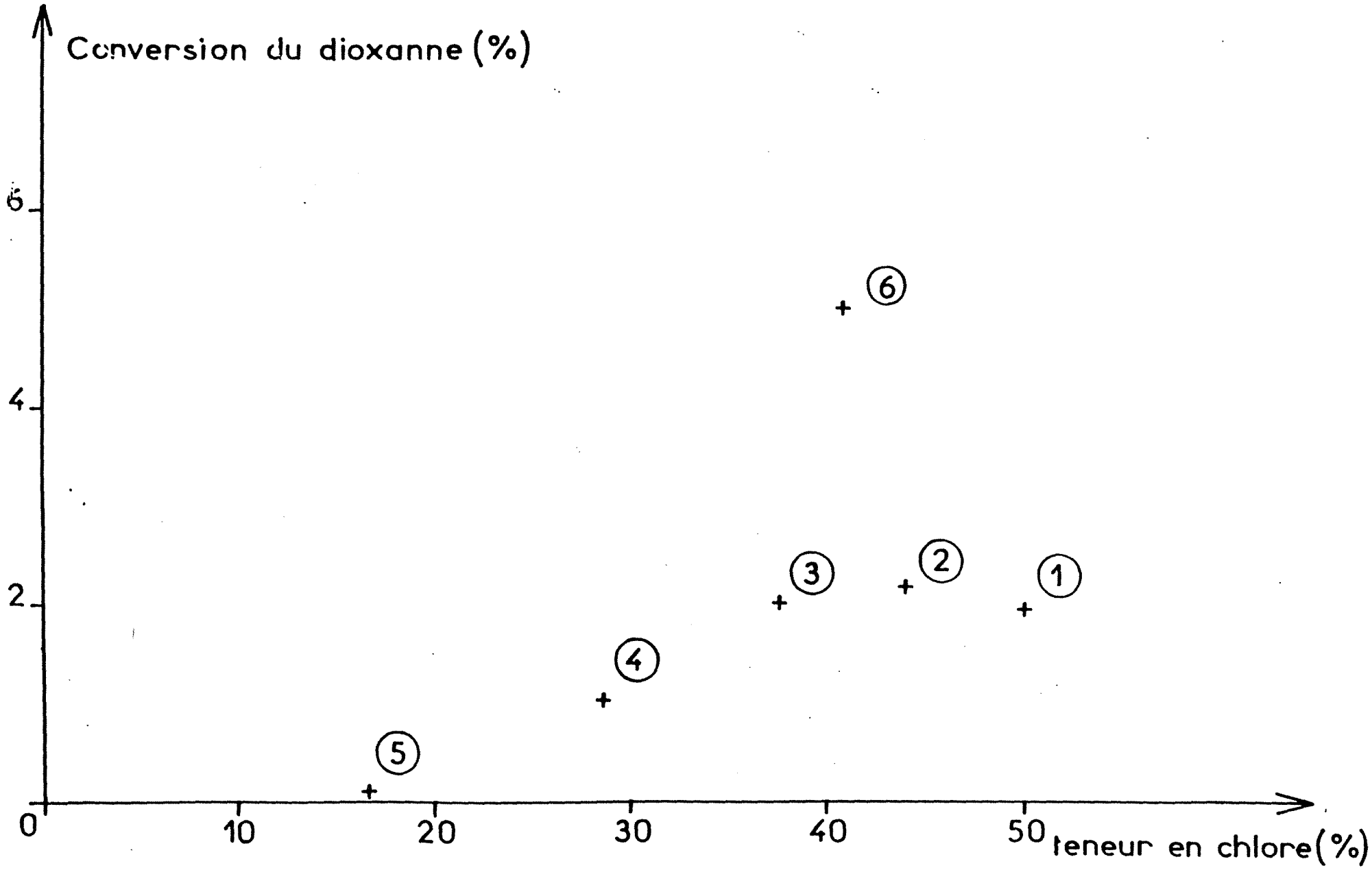

Conversion du dioxanne (%)
6
4
2
0
10
20
30
40
50
teneur en chlore (%)
1
2
3
4
5
6

Figure 44:

Réactions avec le chlore

Etude de l'influence du temps de passage sur la conversion du dioxanne lors de la réaction lente

Pression initiale : 400 Torr

Pression de dioxanne:10Torr, Pression de chlore: 10Torr

+: 1ère étude effectuée le 23-41990

o:2ème étude effectuée le 4-5-1990

Tous les prélèvements de chaque étude ont été effectués le même jour, suivant l'ordre indiqué sur les points avec un intervalle de 20 minutes entre chaque mesure.

Le point 1 de la 1ère étude corespond au point 6 de la figure 40; Pour la 2ème étude le réacteur a été préalablement conditionné à 80°C par circulation du mélange réactionnel équimolaire pendant une heure. (Suite à un problème, il s'est écoulé 40 minutes entre les prélèvements 1 et 2 de la 1èreétude et 2 et 3 de la 2èmeétude et le débit de chlore a été stoppé pendant quelques minutes juste avant la mesure correspondant au point 3 de la 2ème étude)

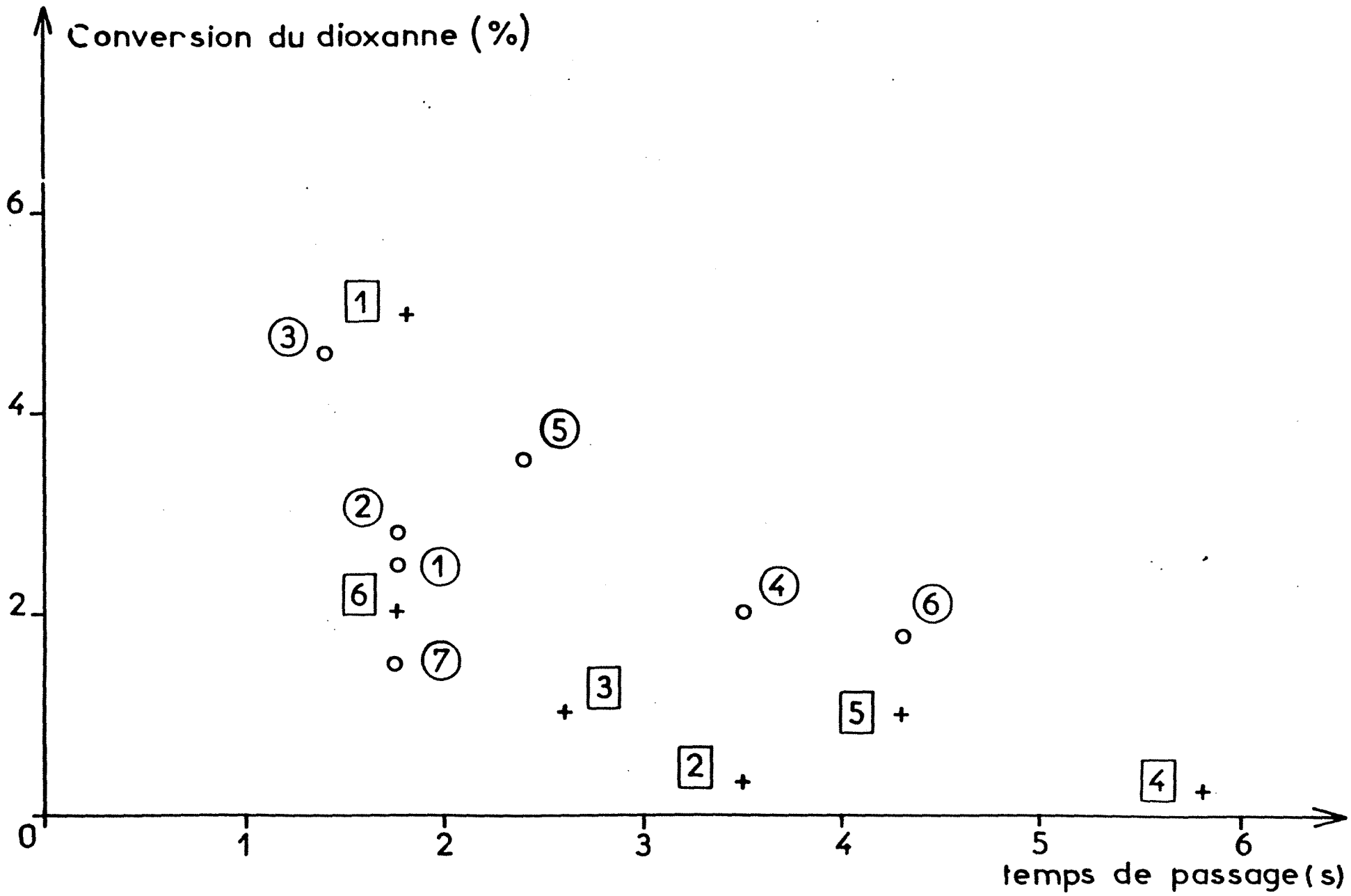
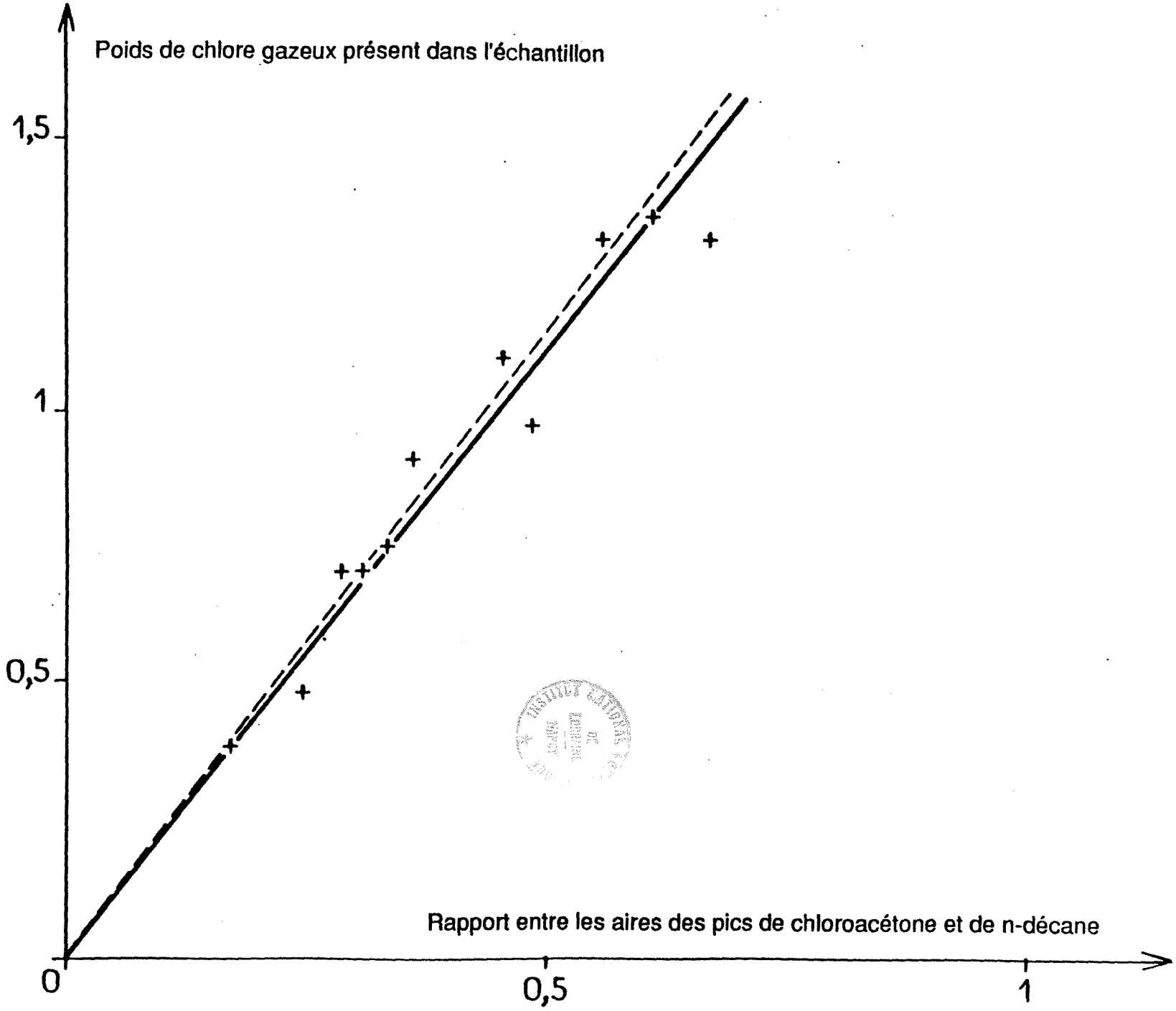

Conversion du dioxanne (%)
6
4
2
0
1
2
3
4
5
6
temps de passage (s)

Figure 45:

Méthodes analytiques

Courbe de calibration du poids de chlore présent dans l'échantillon en fonction du rapport entre les aires des pics de chloroacétone et de l'étalon interne


Poids de chlore gazeux présent dans l'échantillon
1,5
1
0,5
0
0,5
1
Rapport entre les aires des pics de chloroacétone et de n-décane