

UNIVERSITÉ D'ALGER
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

3/74

201

THESE DE FIN D'ETUDES

ÉTUDE COMPARATIVE
ENTRE LA THERMOLYSE ET LA
PYROLYSE DU TÉTRAMÉTHYLÈNE
SULFOXYDE

Proposée par :

Mr P. HERTOGHE Dr Sc.

Présentée par :

M^{lle} Khadidja REBOUH

ANNÉE 1974

UNIVERSITÉ D'ALGER
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE FIN D'ETUDES

ÉTUDE COMPARATIVE
ENTRE LA THERMOLYSE ET LA
PYROLYSE DU TÉTRAMÉTHYLÈNE
SULFOXYDE

Proposée par :

Mr P. HERTOGHE Dr Sc.

Présentée par :

M^{lle} Khadidja REBOUH

ANNÉE 1974

Thèse de fin d'études
soutenue le 20 Juin 1974 devant la comission d'examen

MM. P. HERTOGHE	Dr Sc	Président
P. LIBERT	Dr Sc	Examineurs
S. CHITOUR	Dr Ing	

Je remercie Monsieur LIBERT, Dr Sc, et
Monsieur CHITOUR, Dr Ing, d'avoir bien voulu faire
partie de mon jury de thèse.

La thermolyse et la pyrolyse du tétraméthylène sulfoxyde ont été effectuées à L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE de L'UNIVERSITE D'ALGER, au département Génie-Chimique, dans le laboratoire de cinétique chimique dirigé par Monsieur P. HERTOGHE, Dr Sc, que je tiens à remercier pour m'avoir fait bénéficier de son aide, tout au long de cette étude.

Je suis très heureuse de pouvoir témoigner ici ma gratitude à tous les professeurs qui ont contribué à ma formation d'ingénieur.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CONSIDERATIONS THEORIQUES	
I - Influence de l'oxygène moléculaire sur les réactions radicalaires en chaînes.	2
II - Mécanisme de décomposition thermique des hydrocarbures.	5
III - Détermination de l'ordre initial.	8
PARTIE EXPERIMENTAL	
I - Réactifs	9
II - Dispositif expérimental	9
1° - Système d'évacuation	9
2° - Réacteur	10
3° - Introduction des réactifs	10
4° - Appareil d'analyses	11
a - Conditions opératoires	11
b - Analyse des produits	12
III - Description d'une expérience type	12
INTERPRETATION DES RESULTATS	
I - Thermolyse	
1° - Considérations générales	14
2° - Processus de formation des principaux produits.	
a - Formation du propylène et de l'anhydride sulfureux	16

b - Formation du méthane et du monoxyde de carbone.	18
c - Formation des butènes	19
d - Formation de l'acide sulfhydrique.	19
II - Pyrolyse du tétraméthylène sulfoxyde	
1° - Analyse quantitative des produits de la pyrolyse du TMSO	23
a - Etude de l'évolution du monoxyde de carbone et de l'anhydride sulfureux.	25
b - Etude de l'évolution du méthane et de l'éthylène.	25
c - Etude de l'évolution du propylène, des butènes et de l'acide sulfhydrique.	26
2° - Cinétique de décomposition du TMSO en présence d'oxygène.	
a - Etude de la cinétique de formation du propylène.	29
b - Etude de la cinétique de formation du monoxyde de carbone et de l'anhydride sulfureux.	31
c - Etude de la cinétique de formation du monoxyde de carbone et de l'éthylène.	31
d - Etude de la cinétique de formation du méthane.	33
CONCLUSION	35
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

Depuis quelques années, la chimie des sulfoxydes connaît une extension considérable due à la découverte de produits soufrés dans le pétrole et dans le gaz naturel. De ce fait, les sulfoxydes sont passés du stade de curiosité de laboratoire au stade de produit commercial.

La thermolyse et la pyrolyse d'une molécule de sulfoxyde aliphatique symétrique telle que le sulfoxyde de diméthyle ont fait l'objet de divers travaux antérieurs (2-4).

Nous nous intéresserons particulièrement au mécanisme de décomposition thermique, en présence de faibles quantités d'oxygène moléculaire, d'une molécule de sulfoxyde cyclique, telle que le sulfoxyde de tétraméthylène C_4H_8SO ou TMSO.

CONSIDERATIONS THEORIQUES

Les réactions de thermolyse et de pyrolyse comprennent un nombre d'étapes variées par lesquelles sous l'influence de la chaleur seule, les substances organiques sont décomposées en produits de complexité moléculaire inférieure.

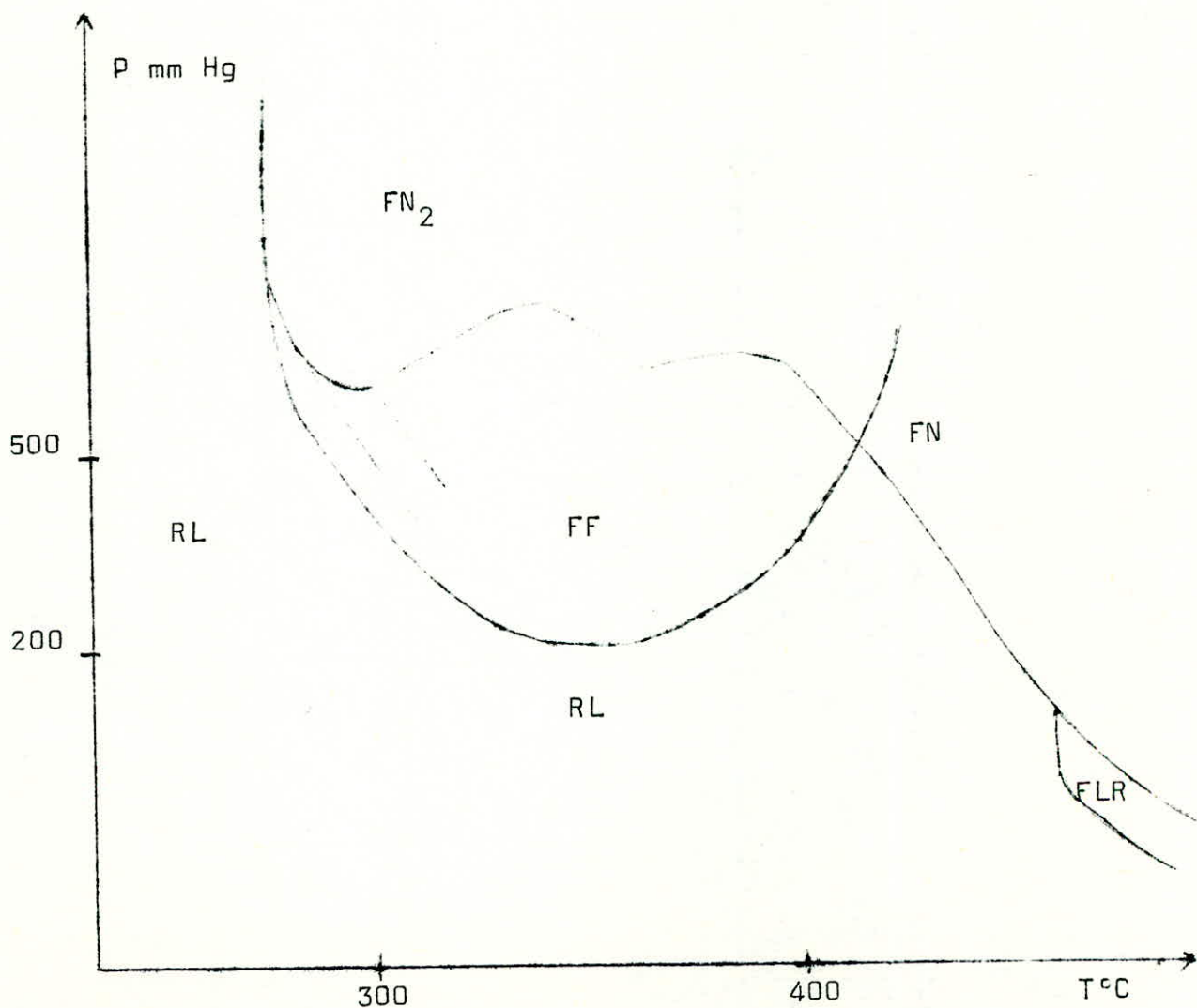
I - Influence de l'oxygène moléculaire sur les réactions radicalaires en chaînes

Les réactions radicalaires en chaînes sont susceptibles d'être accélérées ou retardées par des traces de substances appelées promoteur ou inhibiteur. Certains composés, tel que l'oxygène moléculaire, jouent à la fois le rôle de promoteur et d'inhibiteur.

Il agit comme promoteur quand un initiateur meilleur n'existe pas dans le milieu réactionnel. En présence de promoteur plus réactif, il se comporte comme un inhibiteur en réagissant avec un radical alkyl pour former un radical peroxyde moins réactif. Si l'inhibiteur n'est pas détruit au cours de la réaction, l'effet dure tout au long de celle-ci. Par contre s'il est consommé, la vitesse faible en début de réaction finie par augmenter. La période d'induction, temps au bout duquel la vitesse atteint une valeur appréciable, est alors appelée période d'inhibition.

L'oxydation des hydrocarbures ne se fait pas sans difficulté. L'oxygène et les hydrocarbures, dans certaines conditions de températures et de pression, conduisent à des mélanges explosifs. Pour opérer en dehors des limites d'explosion, nous devons travailler soit avec un excès d'oxygène soit avec un excès d'hydrocarbures.

Des diagrammes d'explosion ont été établis, pour les réactions en phase gazeuse se déroulant en statique. Le diagramme ci-dessous représente les limites d'explosion des réactions d'oxydation de tous les hydrocarbures et de nombreuses substances organiques.



FN₂ : flamme normale de deuxième stade

FN' : flamme normale

FLR : flamme à long retard si (O₂) est importante

Ces trois régions constituent le domaine d'explosion. Nous constatons que la pression critique d'explosion diminue quand la température augmente. On admet que la recombinaison des radicaux libres se fait de préférence aux parois. Si la pression est élevée, la diffusion des radicaux est freinée, la réaction prend une allure explosive. Au contraire aux faibles pressions, les radicaux diffusent vers la paroi où ils sont neutralisés : la réaction est lente.

La nature, l'étendue et le vieillissement de la paroi ont une grande influence sur les limites d'explosion. En général, si le volume du réacteur augmente où que le rapport Surface sur Volume diminue, la vitesse de réaction croît.

FF : flammes froides multiples

Elles se produisent dans des conditions de pressions et de températures inférieures à celles de l'explosion. D'après FISH, elles apparaissent dans l'intervalle de température 250-450°C et celui de pression 200-500 mm de mercure. SEMENOV explique ce phénomène par le concept de réactions en chaînes à ramification dégénérées. (VAN TIGGELEN préfère le terme plus général : ramification indirecte.)

Le phénomène de flammes froides consiste en un développement très rapide (suivant une loi exponentielle) de la chaîne primaire qui donne naissance non pas à des produits finals mais à des produits intermédiaires relativement stables qui sont à l'origine de nouveaux centres actifs conduisant au développement de chaînes secondaires.

RL : réaction lente

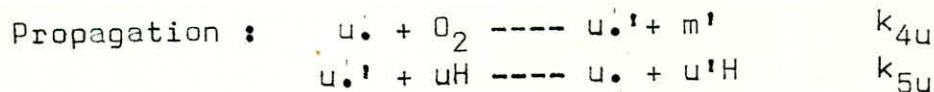
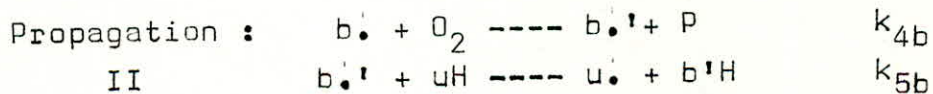
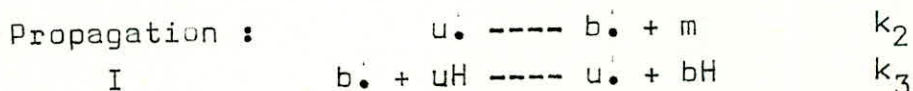
C'est le domaine des réactions d'oxydation ménagée qui donnent naissance à des produits oxygénés tels que : le monoxyde de carbone, le gaz carbonique, les aldéhydes,...

II - Mécanisme de décomposition thermique des hydrocarbures

GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE proposent le schéma suivant de décomposition thermique, en présence d'oxygène, d'une substance organique pure.

A l'instant initial :

Initiation : processus donnant des radicaux libres.



Terminaison : recombinaison des radicaux libres.

Signification des symboles :

- uH représente la substance à décomposer.
- u· désigne le radical porteur de chaînes qui se décompose monomoléculairement (processus de propagation I-2) u· peut être un radical C₂H₅
- b· désigne le radical libre porteur de chaînes qui réagit bimoléculairement avec uH en lui arrachant un atome

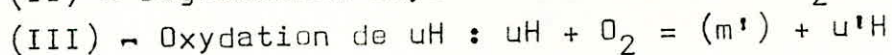
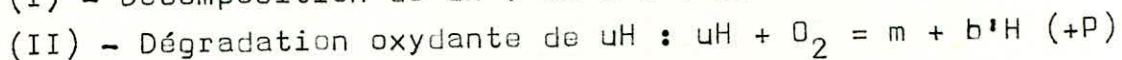
H. (processus de propagation I-3) b. peut être un radical CH_3 , H.

- m et bH désignent les produits primaires principaux de décomposition de uH.

- u.' et b.' sont des radicaux libres oxygénés du type : $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{HO}\cdot$.

- P et m' représentent généralement les oléfines formées.

En présence d'oxygène, trois réactions concurrentes se propagent :



En supposant que :

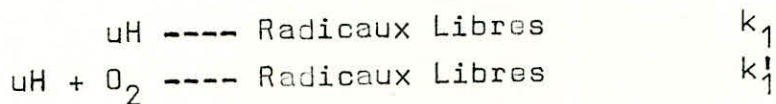
- Les réactions soient homogènes

- Les chaînes soient longues

- La réaction de terminaison prépondérante soit du type (bb) c'est à dire que $K_3(\text{uH})_0$ très supérieur à K_2 (propagation I)

- L'oxygène réagit avec uH en donnant naissance à de nouveaux radicaux libres, hypothèse qui se traduit par : vitesse initiale d'initiation des chaînes en présence d'oxygène supérieure à la vitesse d'initiation des chaînes en absence d'oxygène.

L'étape d'initiation comprend donc deux types de réactions :



R. MARTIN et M. NICLAUSE montrent, dans le cas général, que le rapport des vitesses initiales de décomposition de uH, en présence ou en absence d'oxygène (toutes autres choses égales par ailleurs) est de la forme :

$$\frac{(V_o)_{uH, O_2}}{(V_o)_{uH}} = \frac{(1 + k_1'(O_2)_o/k_1)^{1/2}}{(1 + x(O_2)_o + y(O_2)_o^2 + z(O_2)_o^3 + v(O_2)_o^4)^{1/2}}$$

$(V_o)_{uH, O_2}$: vitesse initiale globale de décomposition de uH en présence d'oxygène.

$(V_o)_{uH}$: vitesse initiale globale de décomposition de uH pur.

x, y, z, et v : sont des fonctions de $(uH)_o$ et des constantes de propagation et de terminaison.

L'oxygène tend à accélérer la décomposition de uH, vraisemblablement parce que, par réaction homogène avec uH, il provoque l'apparition d'un nouveau processus d'initiation de chaînes (1') plus facile que le processus d'initiation (1). Il tend aussi à inhiber cette pyrolyse car les radicaux libres oxygénés sont détruits aux parois du réacteur. De ce fait l'influence inhibitrice de l'oxygène est plus forte que celle qui a été calculée en supposant la réaction strictement homogène.

La représentation graphique de la fonction :

$$f(P_{O_2}) = \frac{(V_o)_{uH, O_2}}{(V_o)_{uH}}$$

nous renseignera sur l'effet accélérateur et inhibiteur de l'oxygène moléculaire sur la pyrolyse du TMSO.

III - Détermination de l'ordre initial

La vitesse initiale fournit souvent des renseignements précieux dans le cas d'une réaction suffisamment lente, l'ordre partiel des produits de réaction joue un rôle fondamental dans la détermination du mécanisme réactionnel.

La pente de la droite obtenue, en portant le logarithme décimal de la vitesse initial (pente de la tangente issue de l'origine à la courbe concentration-temps), de chaque produit formé en thermolyse, en fonction du logarithme décimal de la concentration initiale en TMSO, donne l'ordre partiel de formation du produit par rapport au TMSO.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactions de thermolyse et de pyrolyse se font en statique. Cette méthode est caractérisée, en phase gazeuse par un bon vide et des conditions opératoires choisies une fois pour toute (température et volume constants).

I - Réactifs

- Le TMSO a été fourni par "THE ALDRICH CHEMICAL COMPAGNY" avec un degré de pureté de 99%. Vu son hygroscopicité, il est séché sur tamis moléculaire et conservé dans un dessiccateur (P_2O_5).

- "AIR LIQUIDE" nous a fourni des cartouches de gaz : He, CH_4 , C_2H_6 ... L'oxygène servant à la pyrolyse a été prélevé d'une bouteille de gaz (pureté : 98%).

II - Dispositif expérimental

1° - Système d'évacuation

Le vide est un élément déterminant quand on travaille en phase gazeuse. Une pompe rotative réalise un vide primaire de l'ordre de 5×10^{-3} mmHg. Une pompe à diffusion d'huile (fig: I-7) améliore ce vide primaire par un vide secondaire allant jusqu'à des valeurs inférieures à 10^{-4} mmHg. Pour empêcher la détérioration de l'huile des pompes, un piège refroidit à $-190^\circ C$

par de l'azote liquide, condense les vapeurs organiques. Une deuxième pompe rotative (fig : I-8) conjugue son effet à celui du piège en refoulant, en fin d'expérience, toutes les vapeurs nocives hors du laboratoire.

2° - Réacteur

Le réacteur est constitué par une cellule cylindrique en pyrex de 400 cm³ de volume (fig : II). Cette cellule se trouve dans un four à régulation automatique de température (ADAMEL, type T5HT). Un thermomètre logé dans un doigt interne de la cellule indique la température de réaction. Faisant face au doigt interne, un tube en pyrex prolonge le réacteur. De part et d'autre de ce tube se greffent deux autres tubes, l'un doté d'un robinet d'isolement à piston en teflon, l'autre d'un porte septum. Le septum utilisé est à double couche, résistant aux fortes températures et étanche au vide.

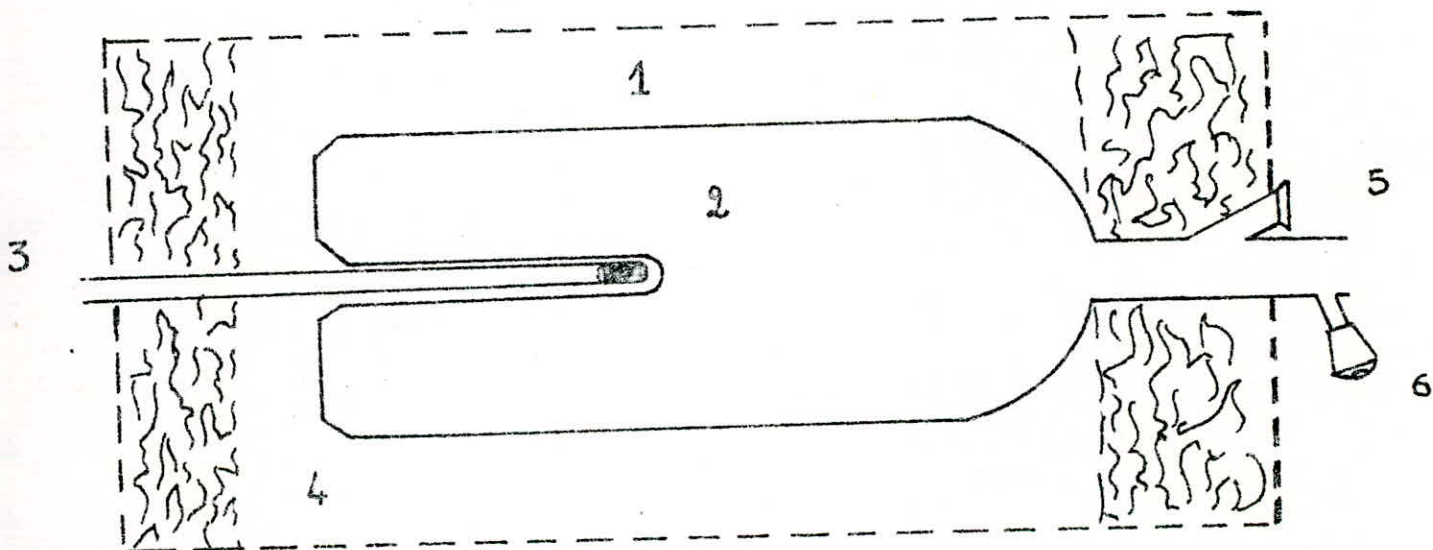
3° - Introduction des réactifs

Il existe deux voies d'introduction des réactifs.

- A travers le septum, le TMSO est injecté directement, à l'aide d'une microsiringue HAMILTON, dans le réacteur.

- Les réactifs gazeux contenus dans le manomètre à mercure en U et le petit réservoir (fig : I-3) sont introduits dans la cellule par le robinet d'isolement. Pour mesurer les pressions de gaz inférieures à 10 mm de mercure, nous nous servons d'un manomètre du type "vacustat".

Fig II - RÉACTEUR



1 - Four

2 - Cellule en pyrex

3 - Thermomètre

4 - laine de verre

5 - Septum d'introduction

6 - Robinet d'isolement en teflon

Les trois canalisations issues :

- du système d'évacuation
- du réacteur
- de l'appareil d'analyse

elles croisent en un point où se trouve un robinet en teflon à trois voies nous permettant de faire le vide dans chaque branche et de les faire communiquer entre elles (fig : I-D). Les voies V_1 et V_2 sont enroulées d'une résistance chauffante.

4° - Appareil d'analyse

L'analyse des produits de réaction se fait par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est muni d'une vanne à gaz qui nous permet d'introduire dans la colonne, le mélange gazeux issu de la réaction.

a - Conditions opératoires

Appareils :

- Chromatographe BECKMANN GC-2A
- Enregistreur BECKMANN 1mV

Détecteur :

- Catharomètre

Température :

- 100°C - 250 mA

Gaz vecteur :

- Nature Hydrogène
- Débit 30 cm³/mn

Colonne :

- Nature acier inoxydable
- Diamètre 1/8 de pouce
- Phase stationnaire PORAPAK Q (polymère de l'éthyl vinyl-benzène). Elle sépare bien les hydrocarbures et jouit d'une bonne stabilité thermique. Elle s'altère peu sous l'action de gaz corrosifs tels que l'acide sulfhydrique et de l'anhydride sulfureux.

b - Analyse des produits

- Etude qualitative

La détermination de la nature des produits formés a été faite par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux des substances pures.

- Etude quantitative

Dans les mêmes conditions expérimentales de thermolyse ou de pyrolyse (température et volume constants), nous étalonnons l'intensité du pic (cm) de la substance pure (soupçonnée d'être formée par la suite en thermolyse ou en pyrolyse) en fonction de sa pression en mm de mercure. Il est alors facile ensuite, connaissant la hauteur ou la surface du pic du produit formé pendant la réaction de calculer sa pression et sa concentration en micromoles/cm³ en supposant les gaz parfaits.

III - Description d'une expérience type

Avant toute chose il faut vider la cellule.

Si elle contient déjà le mélange réactionnel, en fin d'expérience, pour la vider, nous fermons d'abord les robinets E et G ; le robinet à trois voies en teflon étant dans la position d₁, nous ouvrons le robinet d'isolement (fig : II-6). Une partie des vapeurs organiques va se condenser dans le piège, l'autre sera évacuée hors du laboratoire par la pompe (fig : I-8) quand nous ouvrirons le robinet F. La majorité des produits nocifs étant évacués, nous pouvons réutiliser la pompe 7 en ouvrant les robinets E et G et en refermant le F.

Après avoir vider le réacteur, nous vidons le manomètre et la voie V₂ en ouvrant les robinets B et C, D étant dans la position d₃.

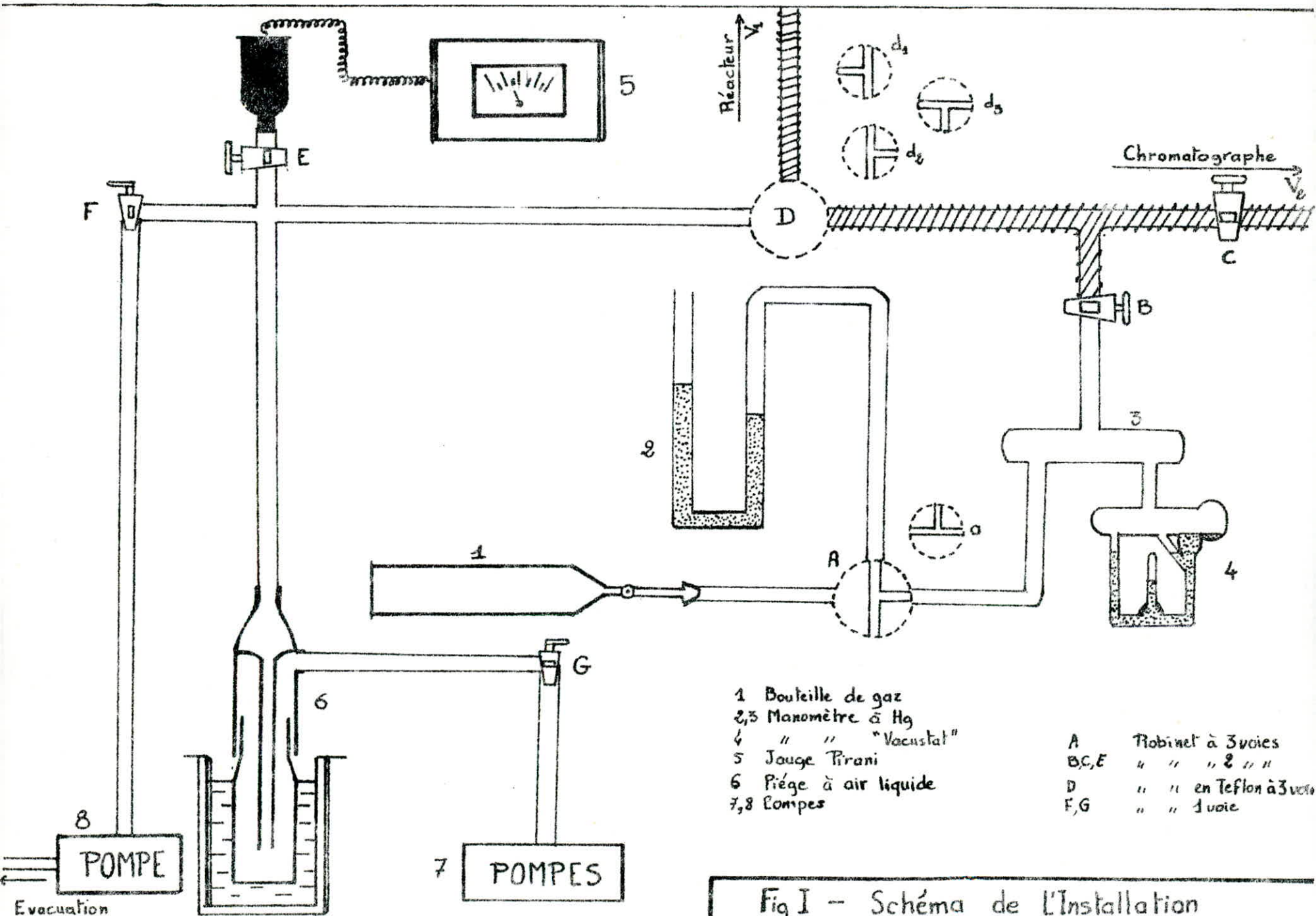


Fig I - Schéma de l'Installation

Pour entreprendre une nouvelle série d'expérience nous procédons de cette manière pour une pyrolyse.

- Après avoir vider la branche comprise entre la bouteille d'oxygène et le robinet A, B étant fermé et A dans la position a, nous introduisons une certaine quantité de gaz dans le manomètre et le petit réservoir.

- Les voies V_1 et V_2 étant préalablement vidées, D étant dans la position d_2 , et B ouvert nous envoyons de l'oxygène dans le réacteur. Ensuite nous isolons la cellule et le manomètre et nous refaisons le vide dans le système. En même temps que nous injectons une quantité donnée (25-200 microlitres) de TMSO nous enclenchons le chronomètre.

- A intervalles rapprochés en début de réaction, nous ouvrons le robinet d'isolement et nous opérons une détente dans le tube V_1 préalablement vidé, le robinet D étant dans la position d_3 . Nous court-circuitons ensuite les voies V_1 et V_2 en plaçant D dans la position d_2 , puis nous fermons le robinet C, et par simple pression sur le piston de la vanne du chromatographe, nous envoyons les produits de réaction dans la colonne et nous enregistrons.

INTERPRETATION DES RESULTATS

I - Thermolyse

1° - Considérations générales

La thermolyse d'une molécule telle que le tétraméthylène sulfoxyde a déjà fait l'objet d'une étude précédente (1). Il en ressort que cette molécule engendre un très grand nombre de produits gazeux qui n'ont pu être identifiés que dernièrement.

Le tableau ci-dessous donne la liste par ordre d'élu-tion des produits formés, leurs temps de rétention (s), et leurs quantités relatives par rapport à la concentration ini-tiale en TMSO à 365°C. Nous supposons que la réaction soit terminer au bout de 60 mn. (voir tableau N°1)

$$(TMSO)_0 = 5,48 \text{ micromoles/cm}^3$$

Produits	temps de rétention secondes	quantités relatives %
O ₂	23	traces
CO	24	10,30
CH ₄	28	7,70
CO ₂	36	traces
C ₂ H ₄	47 6/10	4,75
C ₂ H ₆	54 4/10	0,83
H ₂ S	78	7,35
COS	118	0,62
C ₃ H ₆	127	20,40
SO ₂	169	8,90
1 butène	378	3,51
Tr 2 butène	434	2,55

Remarque :

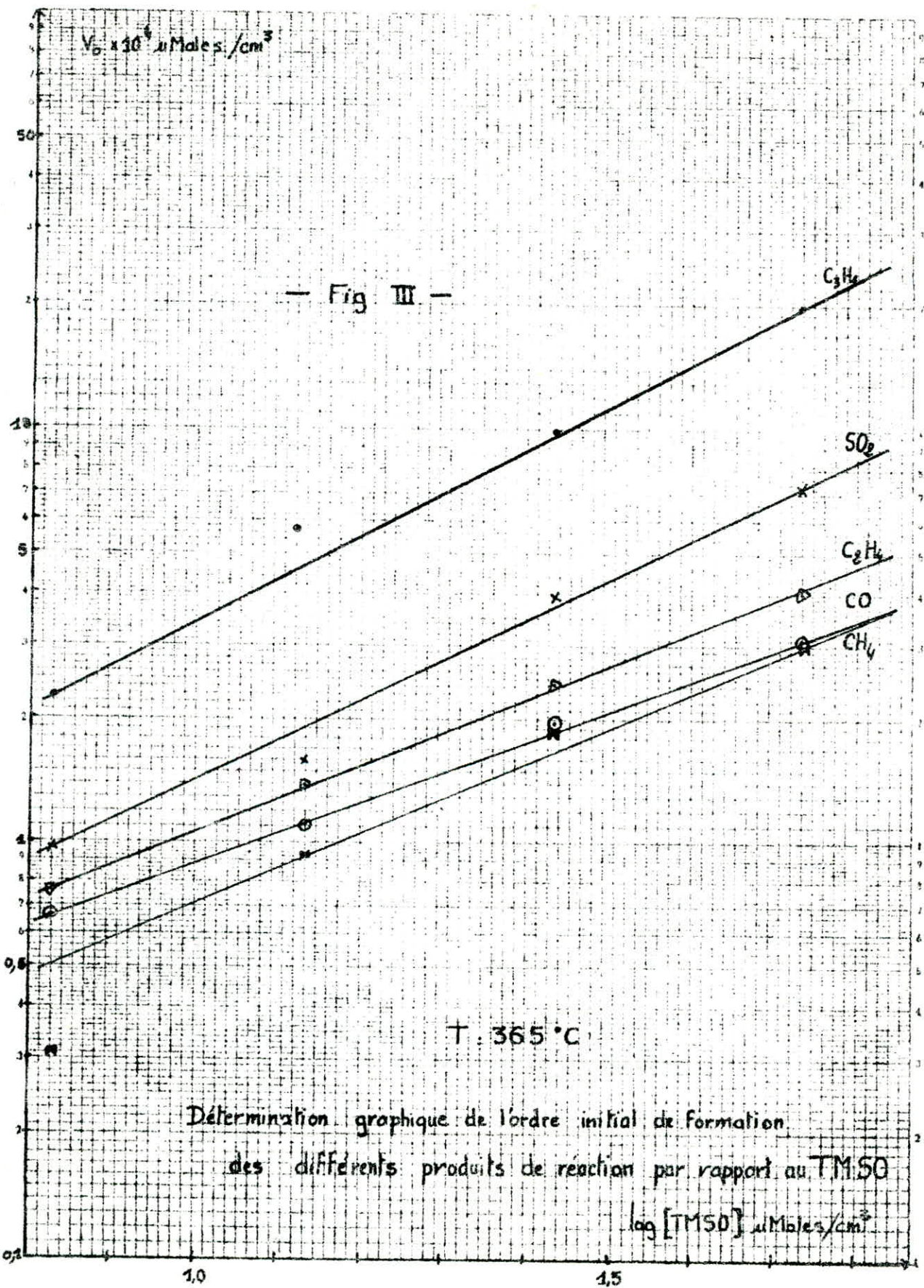
La phase stationnaire utilisée (porapak Q) ne convient pas à l'analyse qualitative et quantitative de l'eau. Son temps de rétention varie en fonction de la quantité d'eau injectée dans le chromatographe. De ce fait, il est impossible de mesurer avec précision la concentration de ce corps ; nous signalons uniquement sa présence.

En raison du très grand nombre de produits obtenus lors de la dégradation thermique du TMSO, aucun mécanisme bien défini n'a pu être retenu jusqu'à présent. Pour avoir de plus amples renseignements, il semble intéressant d'étudier la pyrolyse de ce corps.

Les quelques thermolyses réalisées, nous permettent de calculer l'ordre initial de la vitesse de formation des différents produits, par rapport au réactif de base.

Voici l'ordre des produits principaux, calculé graphiquement (fig : III)

- Monoxyde de carbone : 0,71 ou $2/3$.
- Méthane : 0,2 ou $1/5$.
- Ethylène : 0,65 ou $2/3$.
- Anhydride sulfureux : 0,66 ou $2/3$.
- Propylène : 1,03 ou 1.



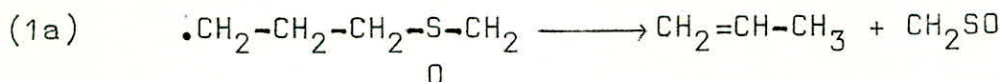
2° - Processus de formation des principaux produits

a - Formation du propylène et de l'anhydride sulfureux

Aucun mécanisme définitif n'a été établi. Cependant nous pouvons accepter un certain nombre de réactions possibles. Logiquement, la rupture du cycle constitue l'étape d'initiation de la thermolyse. Il a été prouvé que la température de décomposition thermique dépend essentiellement de la structure des substituants sur la fonction S=O. La décomposition des sulfoxydes aliphatiques exige une température plus élevée que celle des sulfoxydes comportant une liaison C-H en position convenablement activée (réf : 3). La rupture de la liaison C-C du cycle se fera donc plus aisément en position de la fonction S=O.



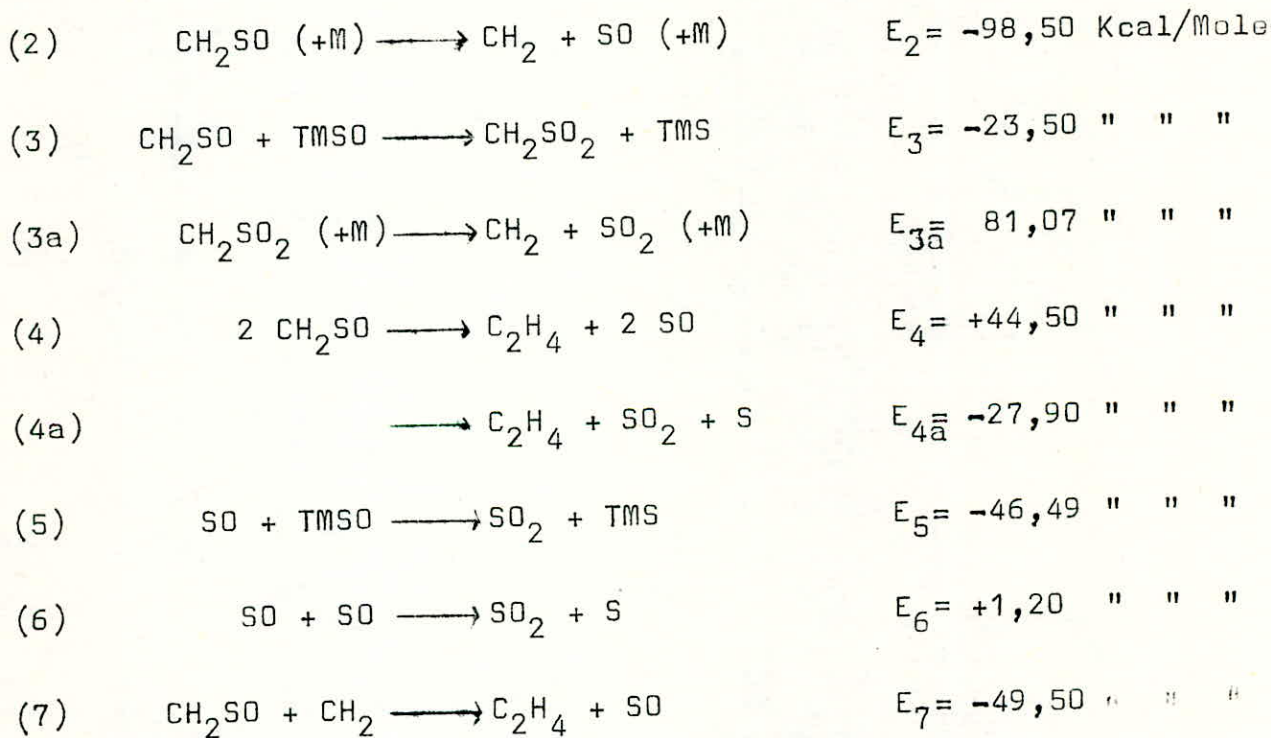
Il est tout à fait probable que le biradical formé donne naissance au propylène, produit majeur de la thermolyse, et au CH₂SO.



Nous constatons que le produit principal, le méthane dans le cas de la thermolyse d'une molécule de sulfoxyde aliphatique symétrique telle que le sulfoxyde de diméthyle

et le propylène dans le cas de la thermolyse d'une molécule de sulfoxyde cyclique telle que le sulfoxyde de tétraméthylène, se forme dès les premières étapes.

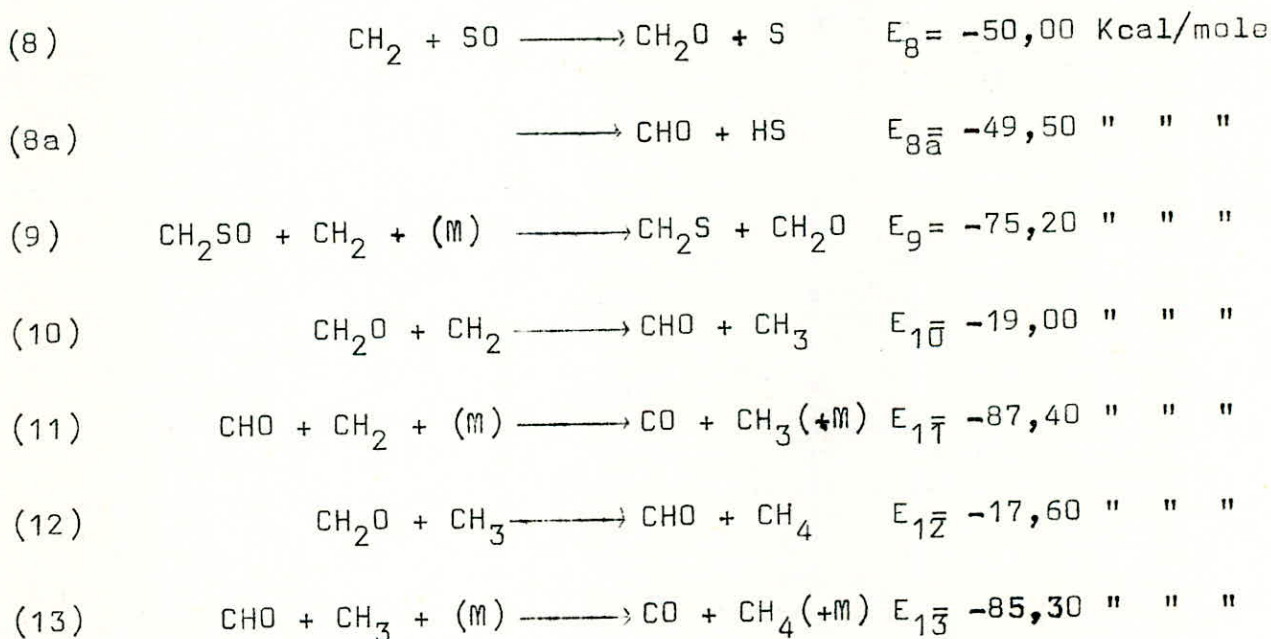
La molécule de CH_2SO se forme par contre, plus rapidement dans la thermolyse du TMSO que dans celle du DMSO. Cette espèce semble responsable, au cours de réactions ultérieures, de la formation de l'éthylène et de l'anhydride sulfureux dont les concentrations évoluent toujours de manière parallèle.



b - Formation du méthane et du monoxyde de carbone

Les processus de formation du méthane et du monoxyde de carbone sont moins évidents. Etant donné que leurs quantités évoluent de manière semblable à celles de l'anhydride sulfureux et de l'éthylène, nous pensons qu'ils sont également issus de l'espèce CH_2SO ou des radicaux SO et CH_2 qui apparaissent au cours des réactions 2-7.

Proposition de quelques mécanismes :



Nous remarquons cependant que le monoxyde de carbone n'apparaît qu'à l'état de traces au cours de la thermolyse du DMSO, alors que les radicaux CH_2SO , CH_2 , SO y sont considérés comme des espèces intermédiaires.

Nous rappelons toutefois que les concentrations de ces intermédiaires sont considérées comme plus importantes dans le cas de la thermolyse du TMSO que dans celui du DMSO, ce qui justifie les quantités appréciables de monoxyde de carbone et de méthane détectées lors de nos expériences.

c - Formation des butènes

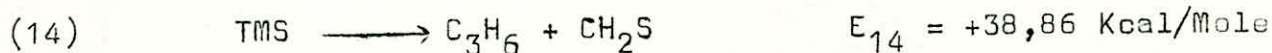
La formation des différents butènes peut être due à l'action des radicaux méthylènes sur les molécules de propylène. Les concentrations présentes de l'une et de l'autre espèce expliquent les quantités relativement importantes de 1 butène et de trans-2-butène.

d - Formation de l'acide sulfhydrique

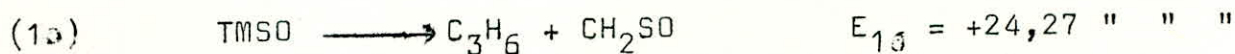
L'acide sulfhydrique présente un caractère particulier. Il semble que son mécanisme de formation ne soit pas lié à l'espèce CH_2SO . La thermolyse du diméthyle sulfoxyde donne naissance à une molécule de diméthyle sulfure. En raisonnant par analogie, il est fort probable qu'apparaisse une molécule de tétraméthylène sulfure au cours de la dégradation thermique du tétraméthylène sulfoxyde.

Le TMS est une molécule cyclique. Il doit être considéré comme un intermédiaire de réaction qui subit, dans les conditions expérimentales de travail, une dégradation rattachée à l'ouverture du cycle. Dans une première étape, il se forme probablement un biradical $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$, et dans une seconde étape du propylène et l'espèce CH_2S (réactions analogues aux réactions 1 et 1a).

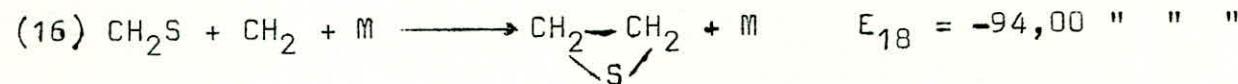
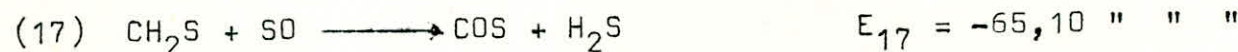
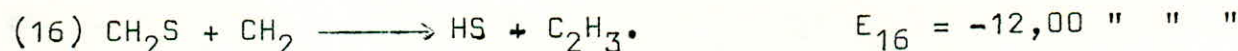
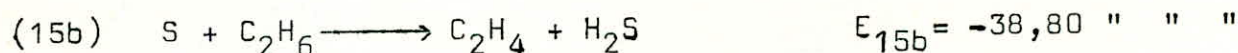
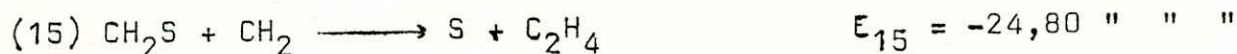
Notons que la réaction



est plus endothermique que



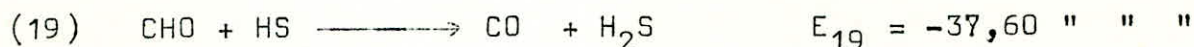
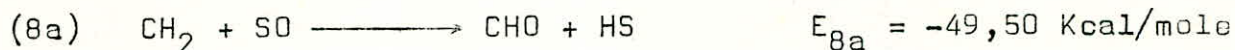
Nous pouvons considérer l'espèce CH_2S comme un des "réactif parent" de l'acide sulfhydrique. Il lui donnera naissance selon les réactions :



Remarque :

La thermolyse du sulfure de diméthylène fait actuellement l'objet d'une étude au laboratoire de cinétique du département de Génie-chimique de l'ENPA. Les seuls produits formés sont l'éthylène et l'acide sulfhydrique. Jusqu'à présent aucun mécanisme réactionnel n'a été proposé.

Nous pouvons ajouter au mécanisme de formation de l'acide sulfhydrique ces deux réactions :

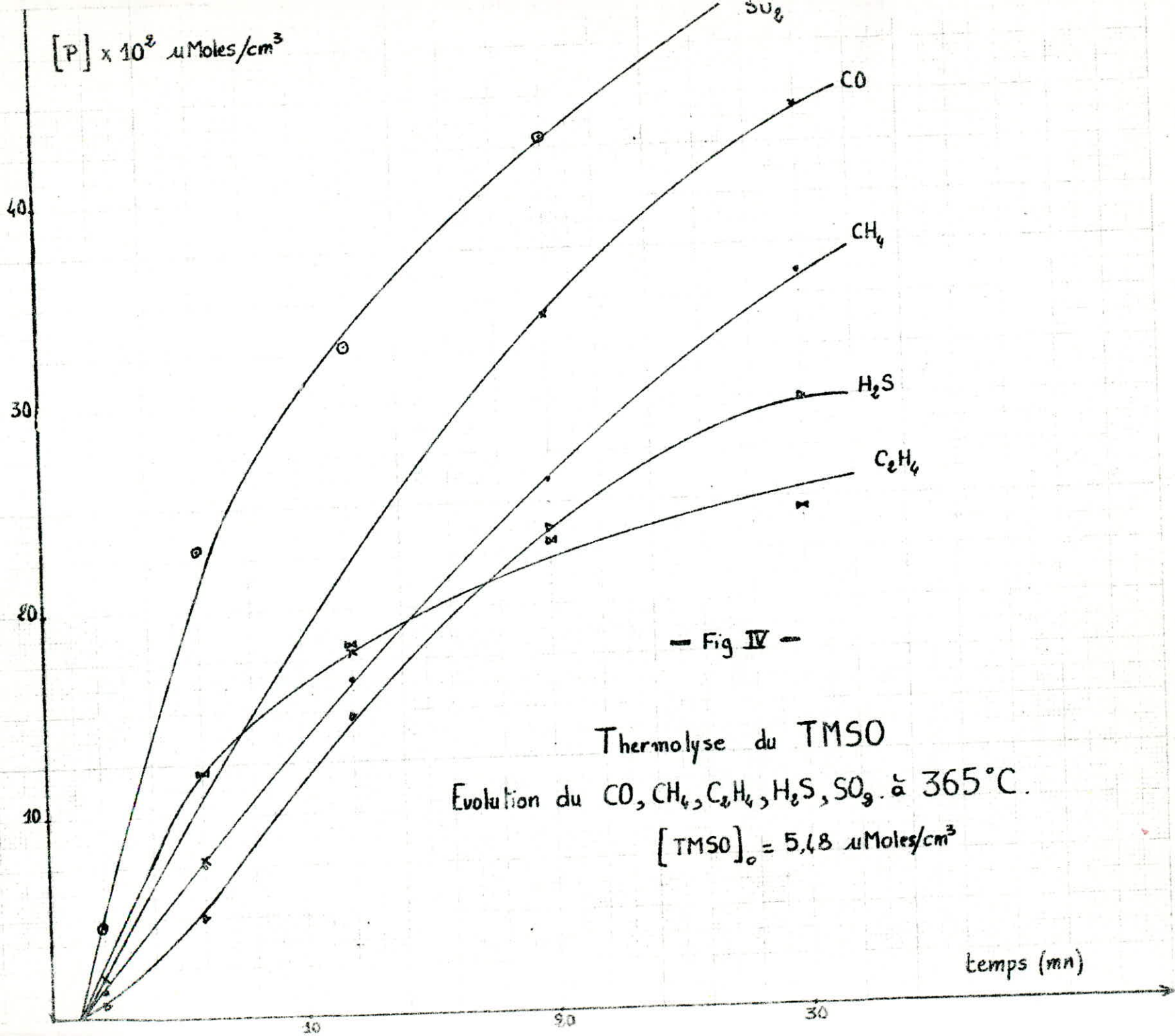


Dans les premières étapes de réaction, ces deux dernières sont probablement responsables de la formation de l'acide sulfhydrique. Par la suite l'espèce CH_2S issue de la dégradation thermique du TMS, dont la cinétique peut être différente de celle du TMSO , apparaît en quantité suffisamment importante pour engendrer les réactions 15-18. Ce fait justifie l'allure particulière de l'évolution de la concentration en acide sulfhydrique au cours du temps. (fig : IV)

Remarque :

La concentration en propylène est légèrement exaltée après quelques minutes de réaction. (fig : V)

Il en est de même pour les butènes.



$[C_3H_6] \times 10^6 \mu\text{Moles}/\text{cm}^3$

Thermolyse du TMSO

Evolution du propylène

$[TMSO]_0 = 5,48 ; 2,74 ; 1,37 ; 0,685 \mu\text{Moles}/\text{cm}^3$

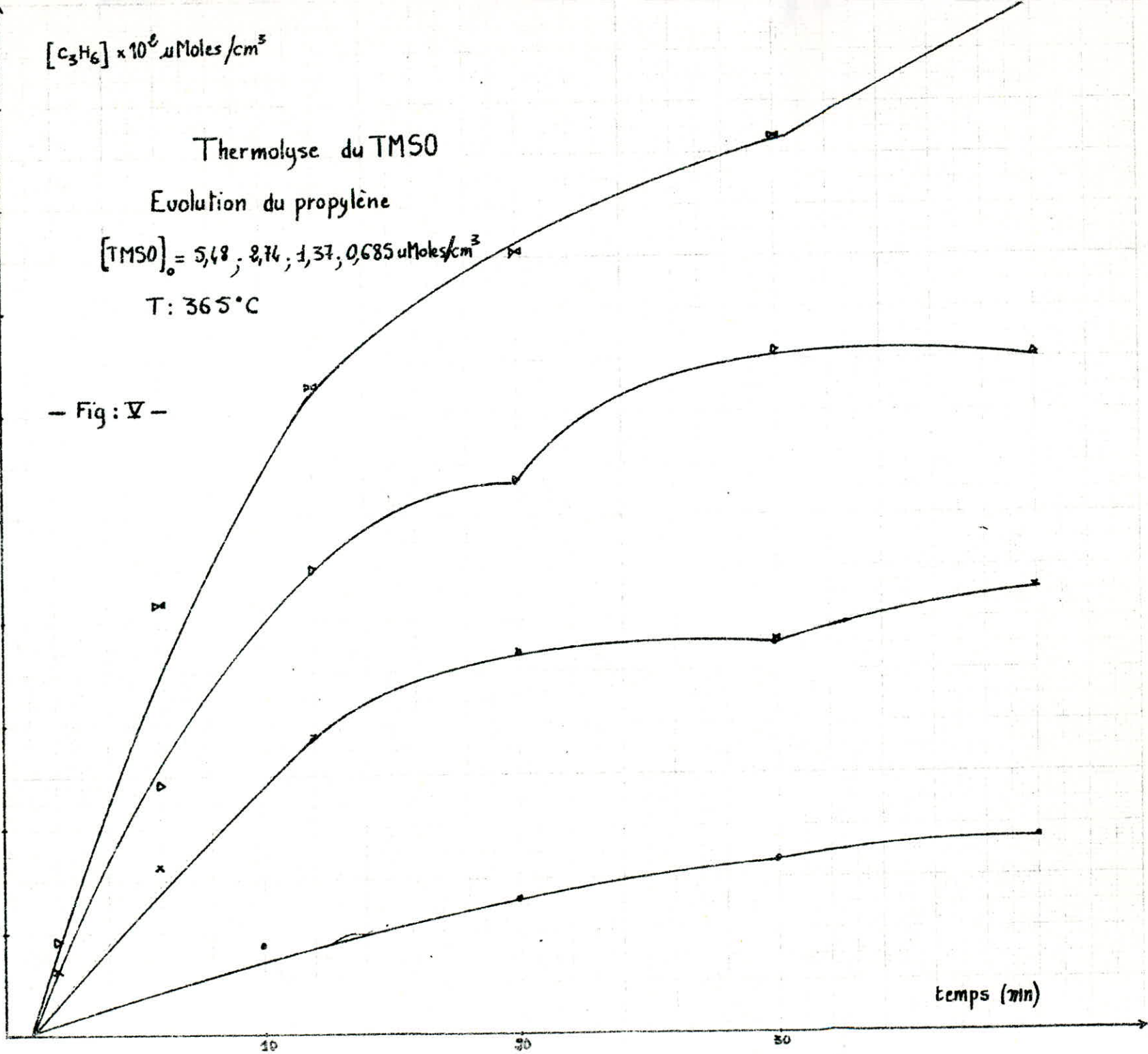
T: 365°C

- Fig: V -

50

10

temps (min)



II - Pyrolyse

1° - Résultats obtenus au cours de la pyrolyse du DMSO (2)

Avant d'entamer ce nouveau chapitre, rappelons brièvement les résultats d'expériences similaires sur la molécule de DMSO. Il ressort essentiellement de l'étude entreprise par Mlle F. BERKA (Ing G.C) et Mr F. THYRION (Dr Sc) que la vitesse de formation des différents produits* est exaltée en présence d'oxygène. Cependant, en très faibles concentration, il n'influe que très légèrement sur les processus de formation des produits. La concentration initiale croissante en oxygène, accélère leurs vitesses de formation qui passent par une valeur maximale pour ensuite diminuer de façon considérable. Le rapport des vitesses en présence ou en absence d'oxygène accuse cet état de fait. Il reste stationnaire, augmente et passe par une valeur maximale puis décroît, en fonction de la concentration initiale en oxygène.*

* à savoir par ordre d'importance décroissante :

CH_4 , SO_2 , C_3H_6 , C_2H_4 , et DMS.

* Aux plus fortes concentrations en oxygène, ce rapport croît du fait que l'on s'écarte des conditions d'oxydation lente.

Mis à part le diméthyle sulfure, la position des maxima se situe, pour chacun des produits considérés, à une concentration identique en oxygène. La théorie (2 - p7-8) permet de justifier les effets accélérateur et inhibiteur de l'oxygène en fonction de sa concentration.

Du point de vue mécanisme réactionnel, il apparaît de nouveaux processus, énergétiquement plus favorables, dès l'étape d'initiation de la réaction en chaîne.

II - Pyrolyse du tétraméthylène sulfoxyde

1° - Analyse quantitative des produits de la pyrolyse du TMSO.

La concentration des produits de pyrolyse atteint son maximum quand la concentration initiale en oxygène augmente. Nous pouvons considérer que le maximum soit obtenu après un délai de 40 minutes de réaction.

Le tableau (page 24) indique l'évolution de la fraction molaire des différents produits en fonction de la fraction molaire initiale en oxygène à 365°C et $(\text{TMSO})_0 = 2,74$ micromoles par cm^3 (tableaux N° 6,7,8,9,10).

Il ressort de l'examen sommaire du diagramme (VI) :

- La concentration des espèces oxydées (CO-SO) augmente généralement au détriment de celle des autres espèces, pour des fractions molaires en oxygène inférieur à 0,2.

- Aux plus fortes concentrations en oxygène $(X_{O_2})_0 > 0,2$, nous observons un accroissement net de la concentration de tous les produits. Ce phénomène s'explique par le fait que nous nous écartons des conditions d'oxydation lente. L'accroissement subit de la fraction molaire totale des produits gazeux de la réaction, témoigne de l'exaltation des produits hors du domaine d'oxydation lente.

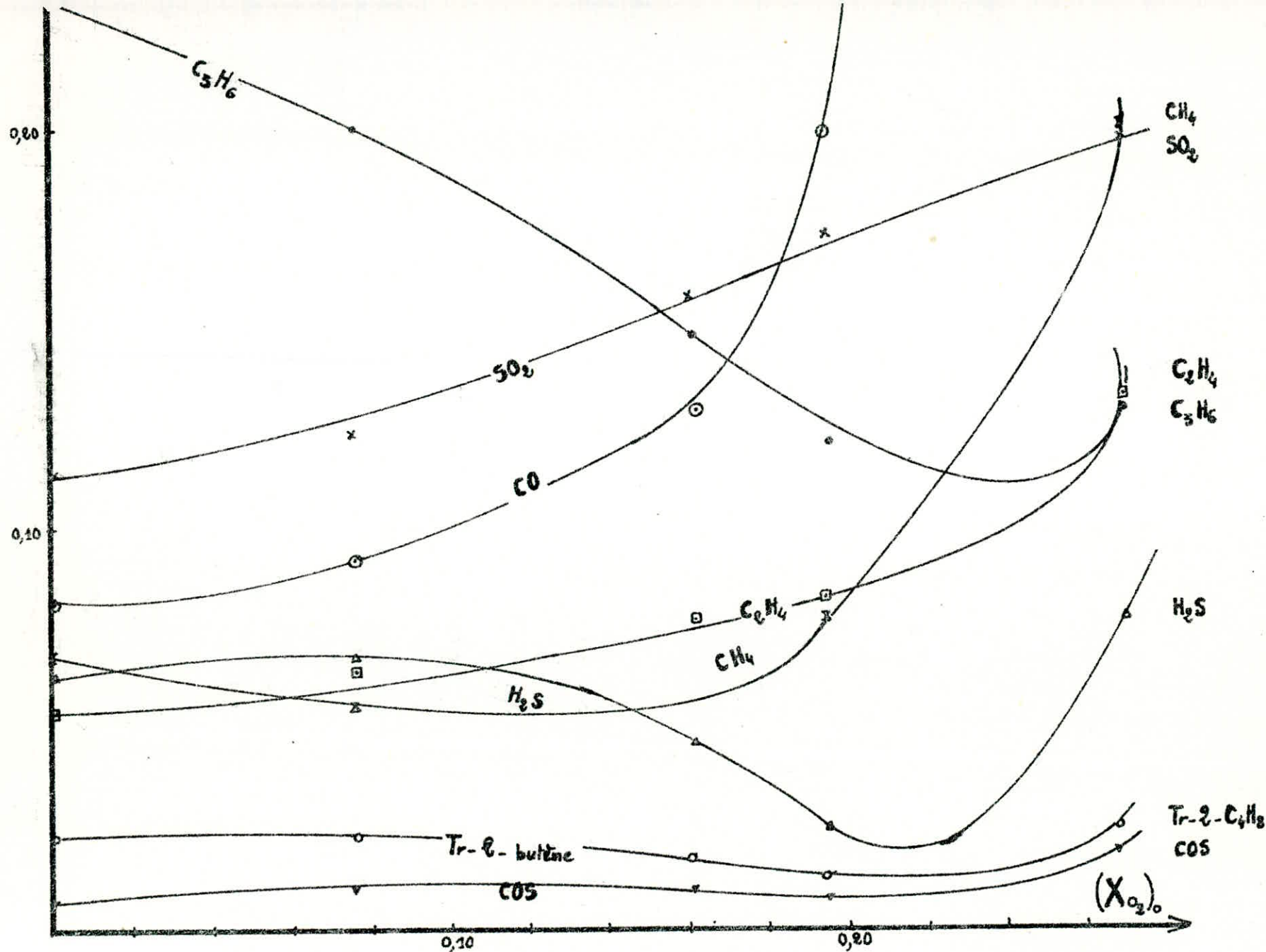


Fig VI - Evolution de la fraction molaire des différents produits en fonction de la fraction molaire initiale en oxygène. $[TMSO] = 2,74 \mu\text{Moles/cm}^3$. $T: 365^\circ\text{C}$.

Evolution, après 40 minutes de réaction, de la fraction molaire 10^2 des différents produits en fonction de la fraction molaire 10^2 initiale en oxygène à 365°C. $(\text{TMSO})_0 = 2,74 \text{ micromoles/cm}^3$

$(X_{O_2})_0$	0	7,50	15,70	18,60	26,40
X_{CO}	8,20	9,30	12,50	19,90	-
X_{CH_4}	6,90	5,70	-	7,75	20,20
X_{CO_2}	-	0,57	0,80	1,10	1,80
$X_{C_2H_4}$	5,59	6,75	7,68	7,80	13,10
$X_{C_2H_6}$	1,13	0,98	1,18	-	-
X_{H_2S}	6,40	6,48	4,45	2,30	7,90
X_{COS}	0,60	1,00	0,80	0,60	2,02
$X_{C_3H_6}$	23,40	20,60	14,70	12,20	13,00
X_{SO_2}	11,50	12,40	15,90	17,30	18,70
$X_{1C_4H_8}$	3,60	2,90	2,50	1,50	2,30
$X_{tr2C_4H_8}$	2,30	2,40	1,30	0,86	2,10
X_{TOTAL}	66,62	68,78	67,61	72,51	75,00

Un examen plus approfondi pour $(X_{O_2})_0$ inférieur à 0,2 permet de classer les différents produits en fonction de leur évolution.

a - Etude de l'évolution du monoxyde de carbone et de l'anhydride sulfureux

la présence dans le milieu réactionnel, de l'oxygène et des radicaux qui en sont issus ($OH\cdot$, $O\cdot$, $HO_2\cdot\cdot\cdot$) favorise la formation des composés oxygénés tels que le monoxyde de carbone et l'anhydride sulfureux.

La concentration du monoxyde de carbone s'élève beaucoup plus rapidement que celle de l'anhydride sulfureux du seul fait que la molécule de départ (TMSO) contient un plus grand nombre d'atomes de carbone que de soufre. De plus, l'oxydation du propylène, produit principal de la dégradation thermique, ne peut donner naissance qu'au monoxyde de carbone.

b - Evolution du méthane et de l'éthylène

Les concentrations en méthane et éthylène, en présence d'oxygène, doivent diminuer au profit de la formation de produits oxydés. Or nous remarquons que la concentration en éthylène croît progressivement en fonction de la concentration initiale en oxygène, alors que celle du méthane décroît. L'augmentation suivie de l'éthylène s'explique par le fait que l'oxydation lente du propylène donne naissance d'une part à des espèces oxygénées et d'autre part à des hydrocarbures de complexité moléculaire inférieure.

Il faut mentionner aussi que le propylène est oxydé au profit des groupements qui donnent naissance au méthane.

Le cas de l'éthane peut être lié à celui du méthane car vraisemblablement ils sont issus du même radical méthyle.

c - Etude de l'évolution du propylène, des butènes et de l'acide sulfhydrique

dans les conditions d'oxydation, la baisse de la concentration en propylène est tout à fait normale, car sous l'action de l'oxygène moléculaire il engendre des hydrocarbures légers. et des composés oxygénés. Cependant, le tableau ci-dessous montre que la concentration en propylène est très légèrement exaltée en présence de très faibles quantités d'oxygène

Evolution, après 30 minutes de réaction, de la fraction molaire 10^2 des principaux produits en fonction de la fraction molaire 10^2 initiale en oxygène.

$$T = 365^\circ\text{C}. (\text{TMSO})_0 = 0,685 \text{ micromoles/cm}^3$$

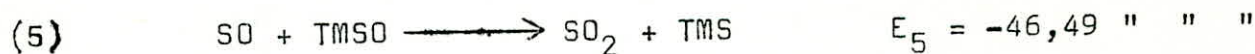
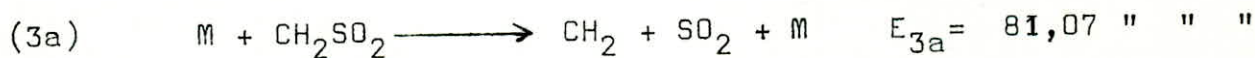
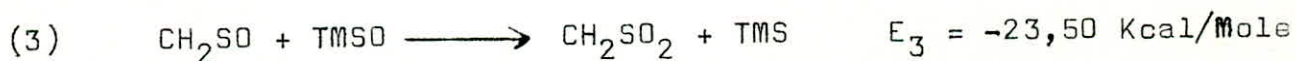
$(X_{\text{O}_2})_0$	$X_{\text{H}_2\text{S}}$	X_{COS}	$X_{\text{C}_3\text{H}_6}$	X_{SO_2}
0	4,65	0,14	24,80	11,95
3,20	4,94	0,21	25,20	11,80
6,85	3,85	-	21,60	14,15
10,70	3,82	-	17,30	14,60
13,70	2,71	-	16,35	15,90
16,60	2,75	-	13,95	18,35
20,30	2,21	-	13,85	19,15
24,00	2,45	-	13,20	20,00

Cette série d'expériences nous donne plus de renseignements aux faibles fractions molaires initiales en oxygène. Malheureusement, les butènes difficilement décelables en raison de la quantité de TMSO utilisée, leurs fractions molaires n'ont pu être portées sur le tableau.

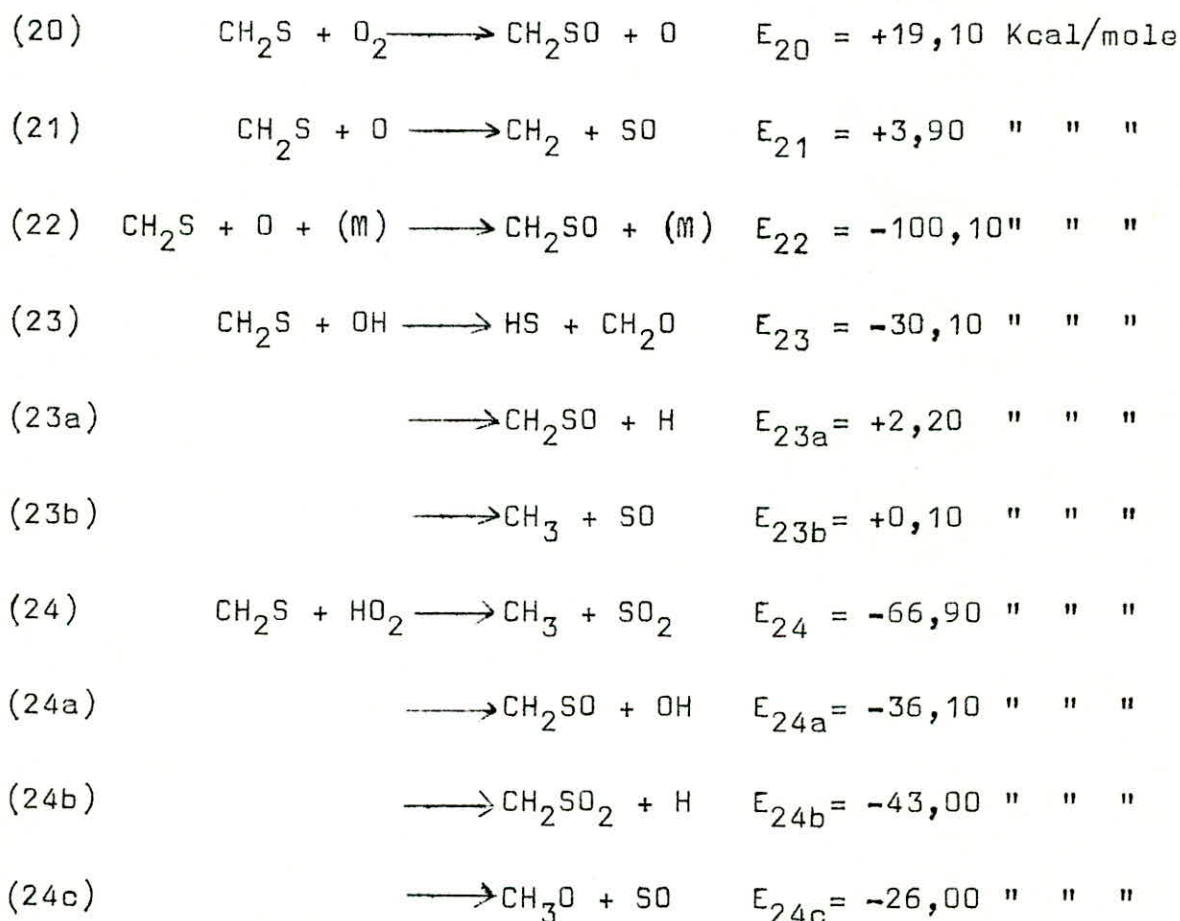
Il ressort cependant que les concentrations en propylène et en acide sulfhydrique augmentent très légèrement pour diminuer à partir de la valeur $6,85 \times 10^{-2}$ de la fraction molaire initiale en oxygène. Le propylène suit donc la même allure que les butènes, le COS et l'acide sulfhydrique.

Nous considérons la dégradation du tétraméthylène sulfure comme responsable de cet état de très légère exaltation. Une question se pose : est-ce que la formation du TMS est exaltée au cours de la pyrolyse ou si sa dégradation est simplement accélérée par la présence d'oxygène ? Aucun fait expérimental bien précis ne permet de trancher ce problème.

Les réactions de formation du TMS à partir des espèces CH_2SO et SO peuvent être largement défavorisées par les réactions de ces mêmes espèces avec l'oxygène moléculaire ou des radicaux qui en sont issus.



Même si nous ne pouvons rien affirmer en ce qui concerne le processus de formation du TMS, nous estimons que sa désintégration donne naissance au propylène et à l'espèce CH_2S qui semble avoir moins d'affinité vis à vis de l'oxygène ou des radicaux oxygénés que son homologue CH_2SO .



Toutes ces réactions engendrent le méthane, le monoxyde de carbone et l'acide sulfhydrique. Vue la quantité de ces produits, ces réactions ne doivent pas être considérées comme prépondérantes.

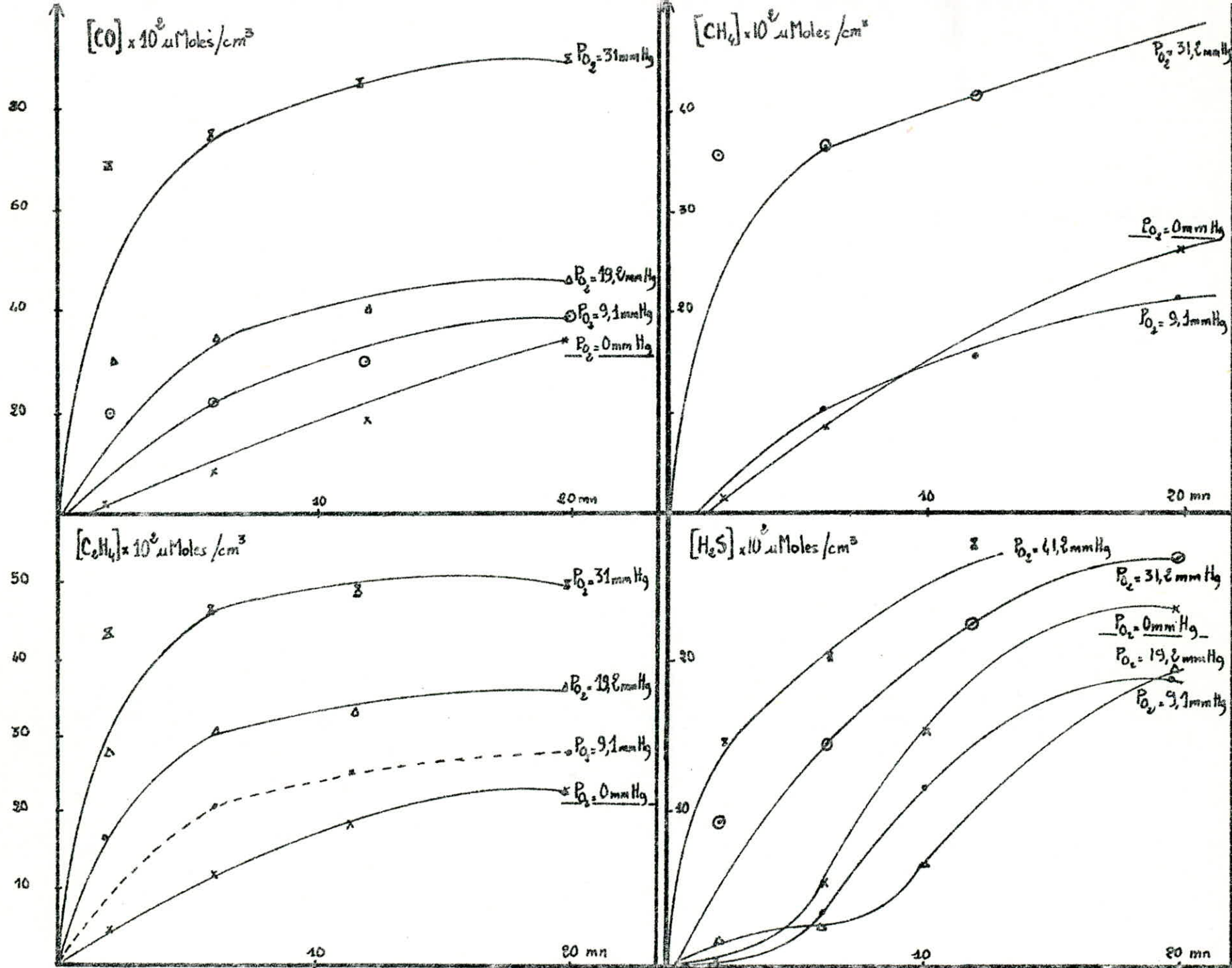


Fig VIIIa - Evolution de la concentration du CO , CH_4 , C_2H_4 et H_2S en fonction du temps à 365°C .

$[TMSO] = 5,68 \mu\text{Moles/cm}^3$

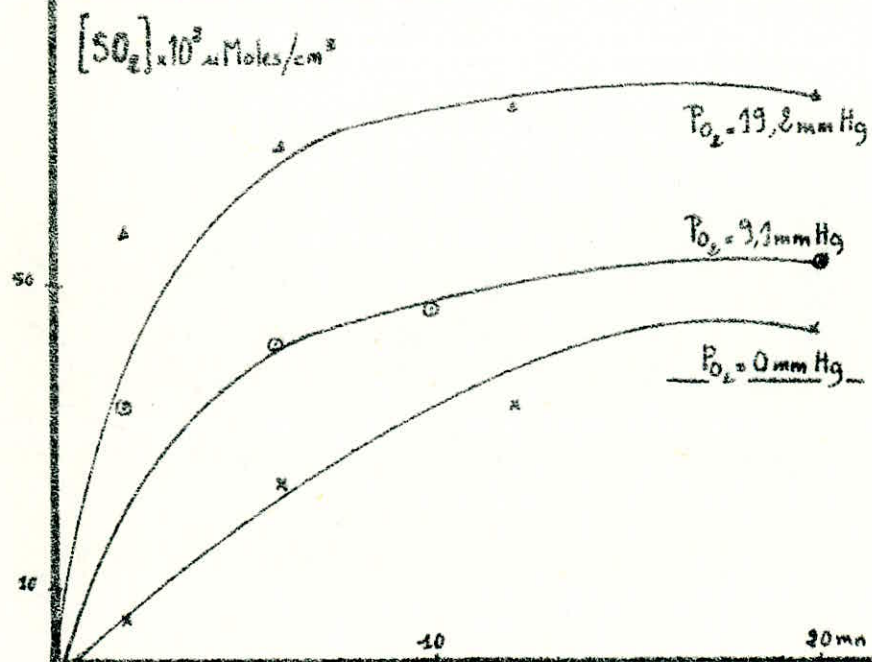
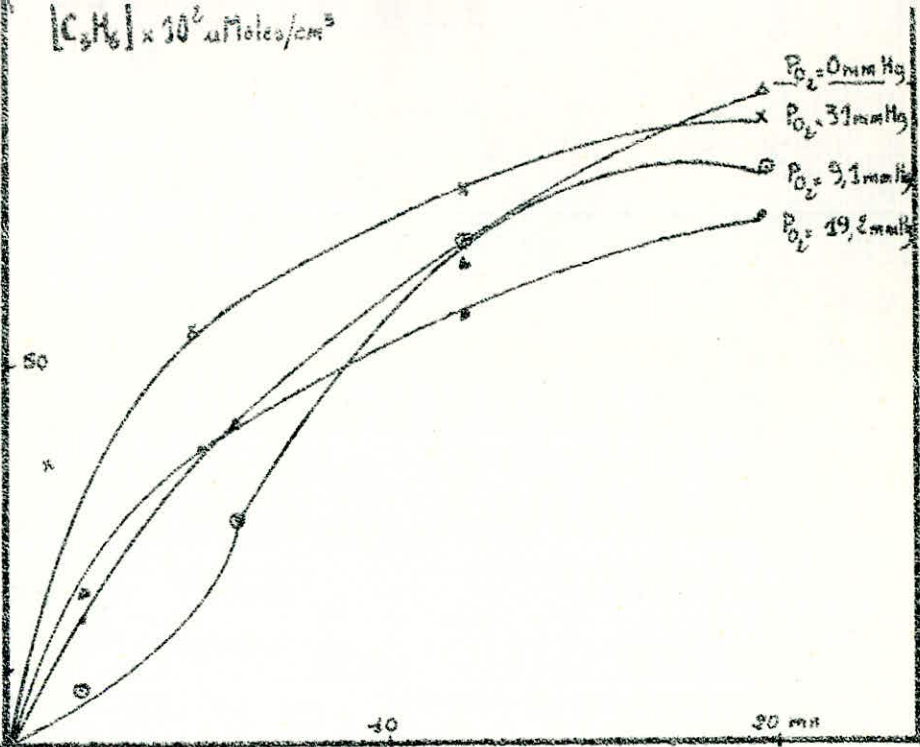
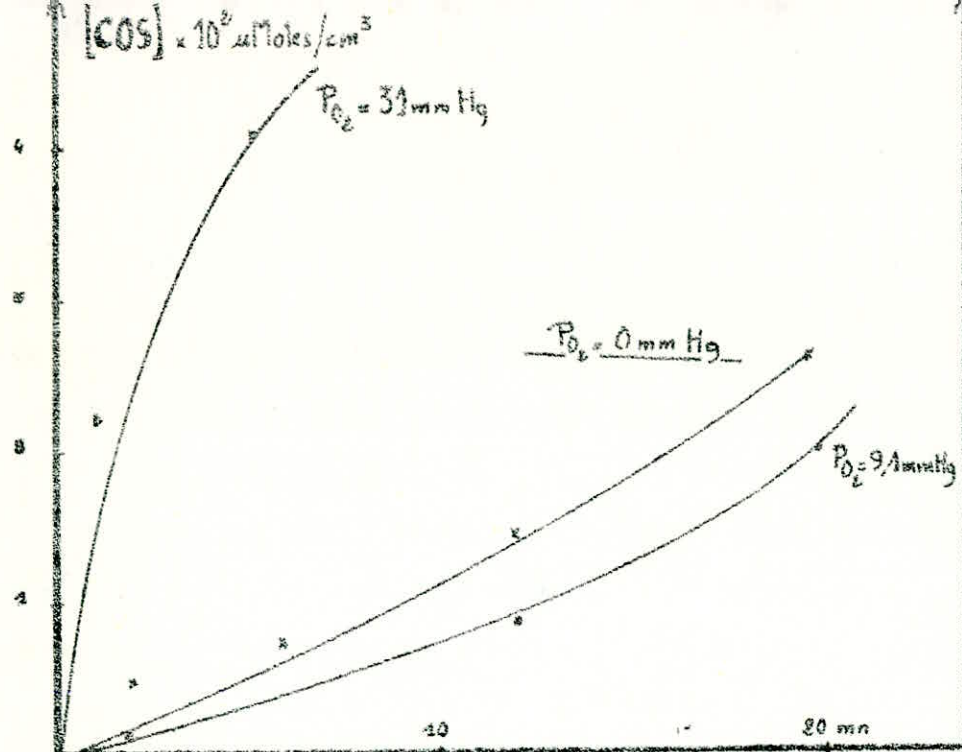


Fig VII b - Evolution de la concentration du COS , C_2H_6 et du SO_2 en fonction du temps à 365°C .

$$[\text{M}\text{SO}]_2 = 5.48 \mu\text{Moles/cm}^3$$

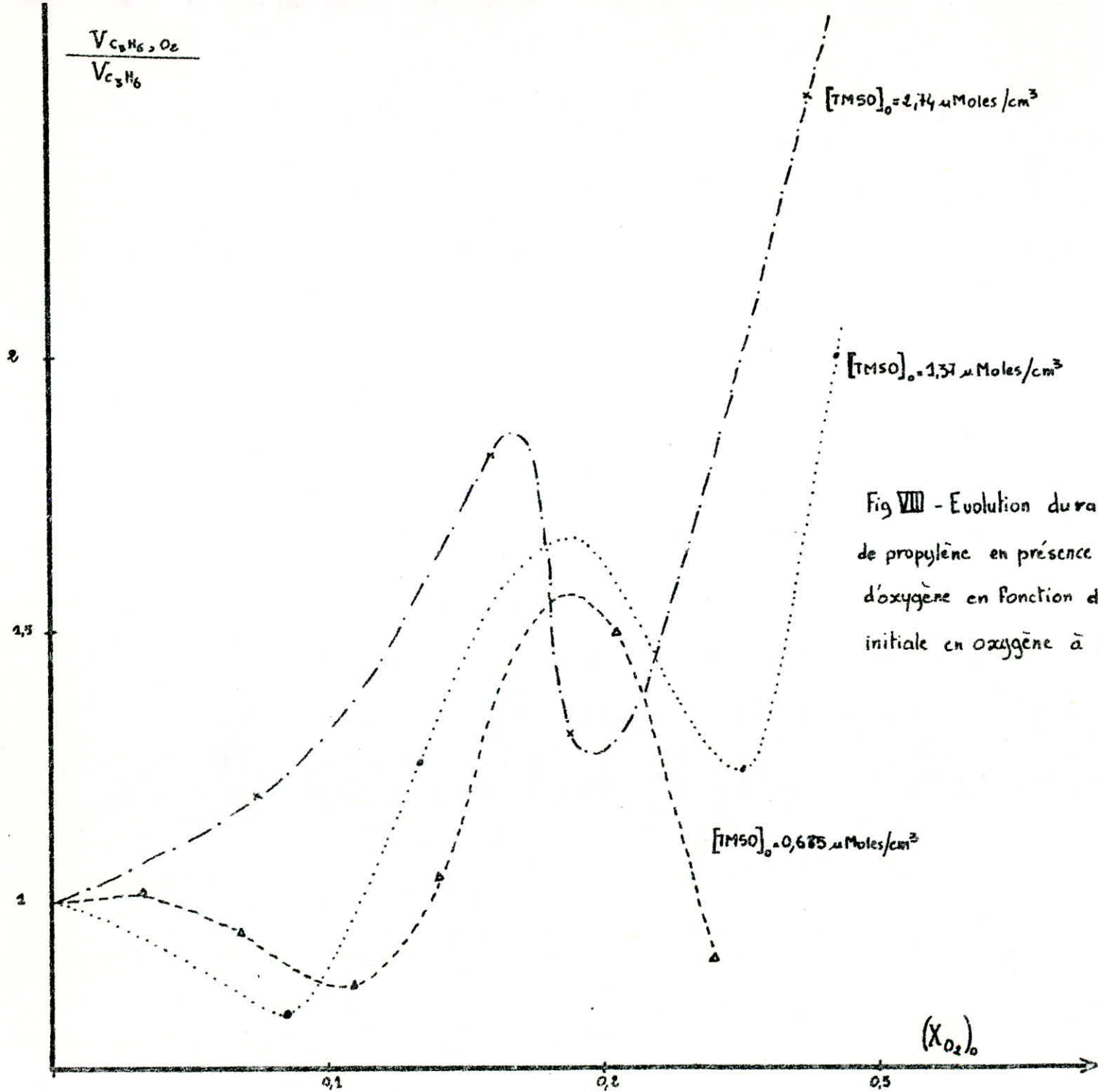


Fig VIII - Evolution du rapport des vitesses de propylène en présence ou en absence d'oxygène en fonction de la fraction molaire initiale en oxygène à 365°C.

En plus des réactions déjà citées (15-19) seule la réaction 23 est favorable à la formation de l'acide sulfhydrique, ce qui explique l'exaltation de sa vitesse de formation. Cependant, lorsque la pression en oxygène augmente dans le milieu réactionnel, la réaction 22 prend de plus en plus d'importance au détriment de celles qui donnent naissance à l'acide sulfhydrique qui dès lors voit sa concentration diminuer.

2° - Cinétique de décomposition du TMSO en présence d'oxygène

a - Etude de la cinétique de formation du propylène

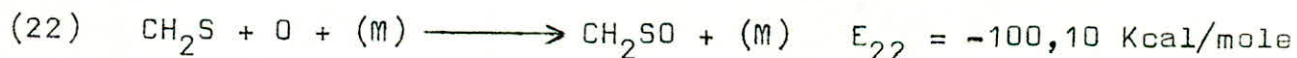
La présence d'oxygène influe généralement sur l'évolution des différents produits au cours du temps (tableaux 1-24 fig VIIa et VIIb). Le calcul des vitesses initiales ne s'en trouve pas simplifié et seule la cinétique de formation des principaux produits a pu être suivie. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux n° 25-28.

Il ressort de l'examen de ces résultats que toutes les ^{*} considérations établies dans le cas de la pyrolyse du DMSO(2) ne trouvent pas d'application pour la majorité de nos produits. Tout au plus conviendraient-elles au propylène et dans une moindre mesure à l'acide sulfhydrique. La figure VIII montre que le rapport des vitesses initiales en présence ou en absence d'oxygène croît puis décroît en fonction de la concentration initiale en oxygène.

* Ces considérations ne sont strictement valables que pour les produits non oxydés.

La valeur de ce rapport ne dépassant jamais 4 et oscillant le plus souvent aux alentours de 1,5 à 2, ne peut être considérée comme significative.

Aucun autre produit, même oxydé ne suit un comportement analogue. Dès lors, il nous semble préférable d'attribuer la variation irrégulière des vitesses initiales du propylène et de l'acide sulfhydrique à l'apparition de nouveaux processus de formation plus ou moins favorisés par la présence de l'oxygène dans le milieu réactionnel. Ici également nous aurons recours au tétraméthylène sulfure (TMS) dont la durée de vie au sein du milieu réactionnel peut être considérée comme plus importante que celle de la molécule qui lui a donné naissance. Toutefois dans les conditions d'oxydation lente, la dégradation du TMS est accélérée ce qui influence les vitesses initiales de formation des produits qui en sont issus (C_3H_6 et H_2S) Les mécanismes de formation de ces produits sont concurrencés par d'autres mécanismes oxydants qui engendrent de nouveaux corps, quand la pression d'oxygène augmente.



L'espèce CH_2S est considérée comme le réactif parent de l'acide sulfhydrique et son oxydation donne naissance au méthane, à l'éthylène, à l'oxyde de carbone et à l'anhydride sulfureux.

La croissance subite de la vitesse initiale de formation de l'anhydride sulfhydrique se situe à une valeur de la fraction molaire initiale en oxygène, voisine ou légèrement supérieure à celle correspondante à la baisse de la

de la vitesse initiale de formation de l'acide sulfhydrique. Ces deux phénomènes semblent intimement liés et sont dus à l'oxydation de l'espèce CH_2S (réactions 20-24c et essentiellement 22) qui, comme nous l'avons vu, engendre les réactifs parents de l'anhydride sulfureux. Notons toutefois que certaines de ces réactions (23b, 24) ne se produisent que lorsque la concentration en espèces CH et HO_2 est suffisamment importante. Elles ouvrent également la voie à la formation du méthane dont la cinétique sera étudiée ultérieurement.

b - Etude de la cinétique de formation du monoxyde de carbone et de l'anhydride sulfureux

Les vitesses de formation des produits oxydés de la réaction sont considérablement exaltés par la présence de l'oxygène, même en très faibles quantités. Ces vitesses croissent avec l'augmentation de la concentration initiale en oxygène, et finissent par atteindre des valeurs considérables lorsque nous nous cartons des conditions d'oxydation lente.

La figure (X) montre l'effet de recrudescence du rapport des vitesses initiales de SO_2 en présence et en absence d'oxygène. Cet effet est d'ailleurs plus sensible aux fortes concentrations en TMSO , et se traduit même par une valeur maximale dans le cas d'une concentration initiale en TMSO égale à $5,48 \text{ micromoles/cm}^3$.

c - Etude de la cinétique de formation du monoxyde de carbone et de l'éthylène

Comme nous l'avons déjà souligné, la vitesse de formation des produits oxydés de réaction augmente en fonction de la concentration initiale en oxygène. Nous observons une nette

différence entre l'évolution du rapport des vitesses initiales en présence ou en absence d'oxygène, relative au monoxyde de carbone et celle de l'anhydride sulfureux (fig : IX et X). Par contre il apparaît clairement une similitude entre l'évolution des rapports de vitesses initiales relative au monoxyde de carbone et à celle de l'éthylène. Dans les deux cas, les rapports de vitesses initiales en présence ou en absence d'oxygène croissent suivant une loi exponentielle avec la concentration initiale en oxygène. Nous en déduisons que les processus de formation de ces deux corps sont identiques. Nous pensons qu'ils sont issus principalement de l'oxydation lente du propylène. Nous remarquons d'ailleurs que leurs rapports de vitesse atteignent des valeurs appréciables quand le rapport des vitesses du propylène tend vers de petites valeurs. Toutefois, nous signalons que la vitesse de formation du monoxyde de carbone dépasse celle de l'éthylène pour de fortes concentrations en oxygène, ce qui peut être attribué à plusieurs facteurs entre autres :

* L'éthylène, étant soumis aux conditions d'oxydation, donne naissance d'une part à un groupement oxydé, parent du monoxyde de carbone et d'autre part à un groupement monocarboné qui à son tour est oxydé et peut donner un produit tel que le méthane ou l'éthane.

* La concentration en CH_2SO peut exalter le processus de formation du monoxyde de carbone en thermolyse. En pyrolyse il engendre plutôt des groupements monocarbonés oxydés que de l'éthylène.

* Les réactions 23 et 24c nécessitant des espèces telles que OH et HO_2 , dont les concentrations ne sont importantes qu'aux fortes pressions, donnent naissance également à des groupements parents du monoxyde de carbone.

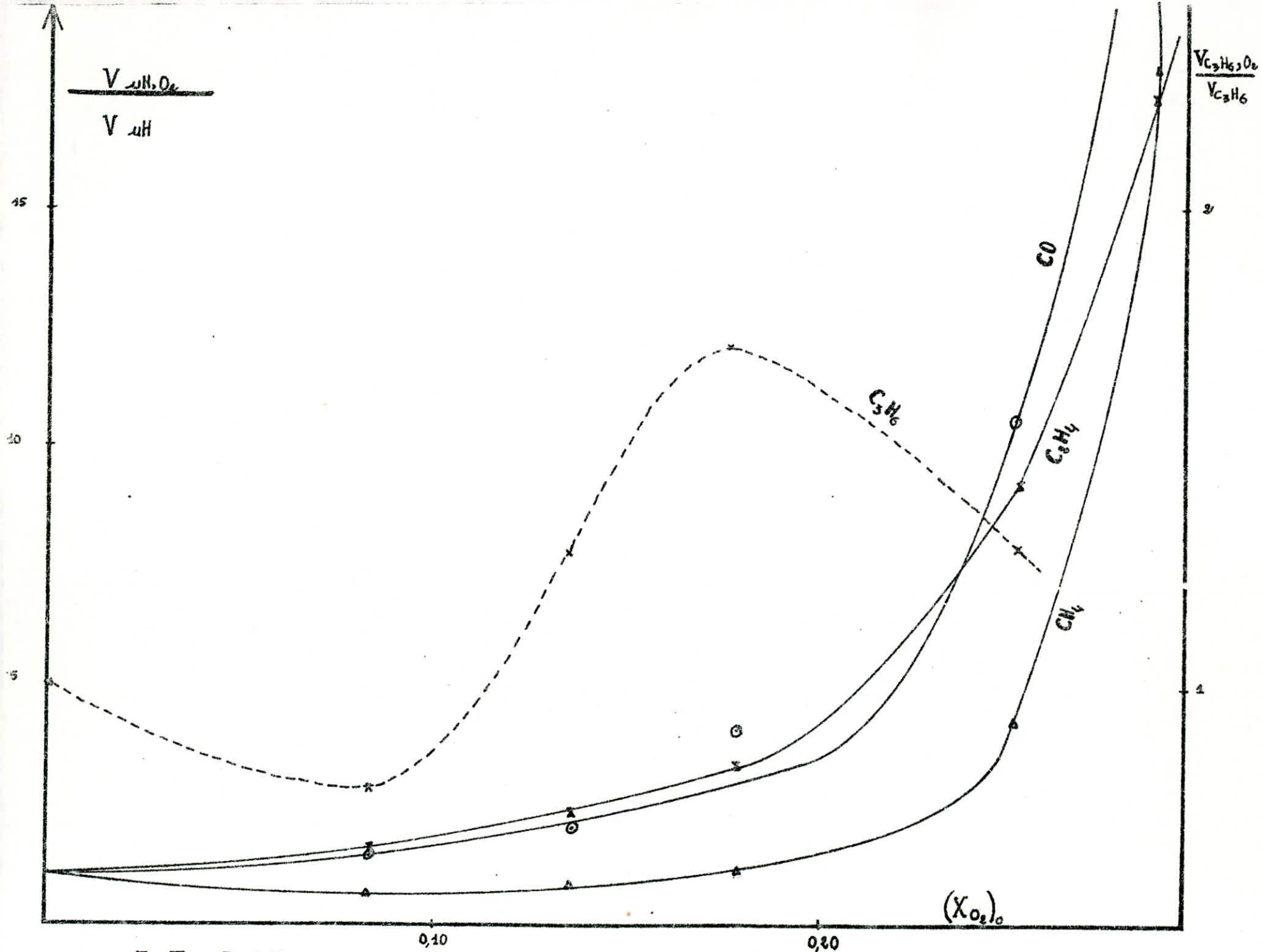


Fig IX - Evolution du rapport des vitesses initiales du CO , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , en présence ou en absence d'oxygène en fonction de la fraction molaire initiale en oxygène à $565^\circ C$ (TMSO) - $1.73 \text{ Mole/l. } O_2$

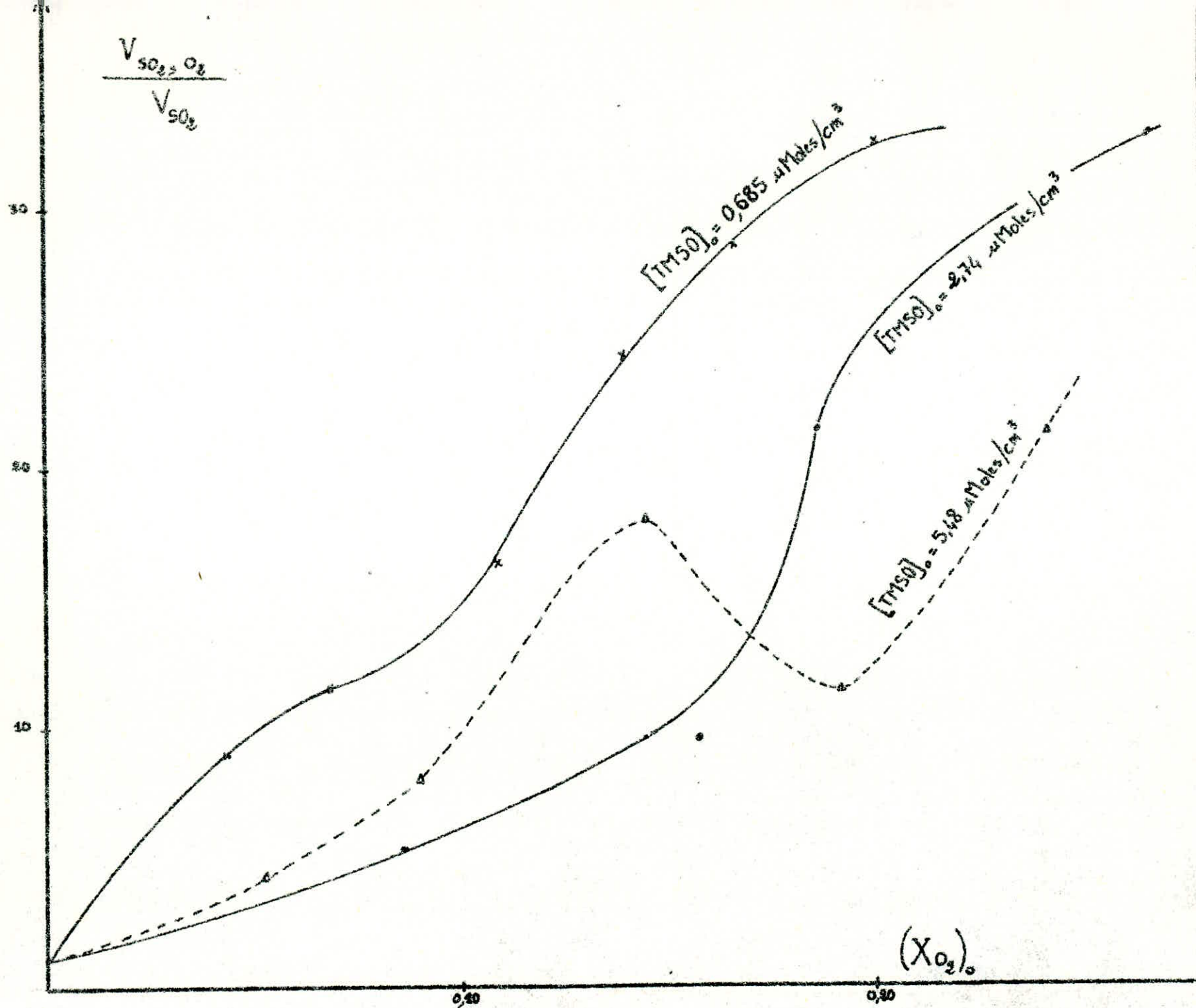


Fig X - Évolution des rapport des vitesses initiales de SO_2 en présence ou en absence d'oxygène en fonction de la fraction molaire initiale en oxygène à 365°C .

Remarque relative au monoxyde de carbone

Aux conditions opératoires choisies, la phase stationnaire Porapak Q ne sépare pas bien les pics d'oxygène et de monoxyde de carbone sur les chromatogrammes. Ceci est dû au fait que les deux produits possèdent des temps de rétention très voisins (23s et 24s). C'est pourquoi, une étude complémentaire a été faite à l'aide d'une colonne au charbon activé qui permet une meilleure résolution de ces deux substances. De cette étude il ressort :

* En thermolyse pure

L'oxygène n'apparaît qu'à l'état de traces. Le pic commun oxygène-monoxyde de carbone résolu par la colonne Porapak Q est donc mesuré à 90% de monoxyde de carbone.

* En pyrolyse

Dans les premières minutes de réaction, le pic de l'oxygène est relativement important. Il diminue par la suite jusqu'à tendre vers la valeur maximale obtenue au cours de la thermolyse. Ceci fausse considérablement la lecture des surfaces du pic commun O_2 -CO (colonne Porapak Q), du moins pendant les premières prises (cinq minutes et surtout une minute). L'erreur ainsi commise est d'autant plus importante que la concentration initiale en oxygène est faible, c'est à dire que la cinétique de disparition de l'oxygène est élevée. L'étude réalisée avec la colonne au charbon activé nous a permis d'attribuer à chacun des deux corps la part réelle qui lui est due.

d - Etude de la cinétique de formation du méthane

La vitesse de formation du méthane est inhibée en présence de traces d'oxygène, car les groupements méthyles

parents immédiats du méthane disparaissent au cours de la réaction d'oxydation. Nous n'avons pas pu, malheureusement suivre valablement la cinétique de formation de l'éthane. En principe il doit suivre la même évolution que le méthane s'il est formé à partir des radicaux méthyles.

Lorsque la concentration en oxygène croît dans le milieu réactionnel, la vitesse de formation du méthane augmente considérablement (fig IX). Ce phénomène peut être dû à l'apparition de nouveaux processus :

* Les réactions 23b et 24 sont considérées comme une nouvelle source de radicaux méthyles. Comme nous l'avons déjà mentionner ces processus ne prendrons de l'ampleur qu'aux fortes concentrations initiales en oxygène.

* L'oxydation de l'éthylène est aussi une source de radicaux méthyles. Cette source ne prendra toute son importance qu'aux fortes concentrations initiales en oxygène.

CONCLUSION

Les résultats de la pyrolyse du sulfoxyde de tétraméthylène ont pu apporter quelques informations relatives au processus de sa dégradation thermique. Une analyse similaire en fonction de la température de réaction permet d'éclaircir certains points et d'apporter plus de preuves aux hypothèses avancées dans ce travail.

Toutefois, nous pouvons dire que la pyrolyse d'une molécule cyclique telle que le TMSO est fondamentalement différente de celle d'une molécule aliphatique comme le DMSO(2). Aucun fait précis ne permet d'attribuer un rôle quelconque à l'oxygène au cours des étapes d'initiation de chaînes.

La molécule étudiée étant cyclique, l'étape ou les étapes d'initiation sont identiques en présence ou en absence d'oxygène. Nous assistons à la rupture du cycle suivie de la formation du propylène et de l'espèce CH_2SO . Les différents produits de réaction sont caractérisés par des vitesses initiales et des quantités dépendantes du degré d'oxydation du propylène et du CH_2SO .

Un problème reste à résoudre : il faut prouver qu'il se forme réellement un intermédiaire, jouant un rôle très important au cours de la dégradation thermique du TMSO, et qui n'est autre que le tétraméthylène sulfure ou TMS.

T A B L E A U N°1

Thermolyse de 5,48 micromoles/cm³ de TMSO pur.
 Evolution de la concentration en 10² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	2	6	12	20	30	40	60
CO	2,04	7,98	17,99	34,25	44,44	45,96	56,37
CH ₄	1,26	7,75	16,60	26,15	36,21	32,69	41,24
C ₂ H ₄	4,58	12,07	18,20	23,23	24,68	22,99	25,63
C ₂ H ₆	-	-	2,39	4,07	4,55	4,80	4,55
H ₂ S	0,64	5,21	14,73	23,79	30,19	31,11	40,26
COS	0,40	0,68	1,36	2,58	2,04	2,31	3,40
C ₃ H ₆	19,26	42,08	63,33	86,76	97,60	104,98	111,92
SO ₂	4,63	23,16	33,04	42,93	43,54	42,00	48,79
H ₂ O	-	26,40	79,20	213,80	158,40	147,80	124,00
1butène	-	-	14,75	19,02	18,17	17,95	19,24
Tr2butène	-	-	-	11,20	12,69	11,45	13,94

T A B L E A U N°2

Pyrolyse de 5,48 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 9,1 mm Hg d'oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	2	6	12	20	30	40	50
CO	20,81	22,33	29,27	37,07	42,92	43,79	44,06
CH ₄	-	10,06	15,84	21,38	22,88	25,90	25,65
CO ₂	0,96	1,45	-	2,17	1,69	1,21	1,69
C ₂ H ₄	16,77	20,31	24,67	41,68	26,83	26,59	25,87
C ₂ H ₆	1,53	-	2,87	4,31	4,07	4,55	4,80
H ₂ S	-	3,29	11,53	18,30	22,32	25,25	25,80
COS	-	-	0,81	1,96	2,44	2,99	2,71
C ₃ H ₆	6,42	28,98	64,63	75,05	74,18	76,35	74,18
SO ₂	34,74	40,15	47,87	52,81	49,72	54,05	51,27
H ₂ O	62,00	108,20	264,00	258,70	319,40	264,00	337,90
1butène	-	5,56	8,55	13,25	13,68	13,68	13,68
Tr2butène	-	-	4,98	6,47	7,96	7,47	7,47

T A B L E A U N°3

Pyrolyse de 5,48 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 19,2 mm Hg d'oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	2	6	12	20	30	40	50
CO	32,52	35,55	40,32	46,61	44,44	56,37	58,10
CH ₄	-	-	20,12	23,64	26,41	29,17	27,66
CO ₂	2,90	-	1,69	-	-	-	-
C ₂ H ₄	28,17	31,14	32,82	34,73	36,17	42,16	35,45
C ₂ H ₆	-	2,88	1,91	3,59	4,79	6,47	6,47
H ₂ S	1,46	2,74	6,86	18,66	23,79	26,72	25,98
COS	-	-	-	1,90	4,07	4,89	3,53
C ₃ H ₆	16,14	36,96	56,39	69,41	75,91	80,25	74,61
SO ₂	57,13	68,25	72,58	73,35	75,97	73,35	73,35
H ₂ O	-	139,90	316,80	297,00	337,90	253,40	343,20
1butène	-	-	10,69	11,97	14,32	16,03	13,89
Tr2butène	-	-	-	5,97	6,72	8,71	8,71

T A B L E A U N°4

Pyrolyse de 5,48 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 31,2 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40	50
CO	69,38	75,88	85,42	88,89	92,89	93,66	91,49
CH ₄	35,21	36,22	42,76	48,29	49,80	53,32	49,30
CO ₂	2,90	2,65	4,35	-	-	-	4,10
C ₂ H ₄	44,32	47,67	49,83	50,30	45,94	47,19	45,52
C ₂ H ₆	6,71	5,27	8,39	10,06	8,62	9,10	8,87
H ₂ S	9,15	14,64	21,96	26,90	15,62	32,21	31,66
COS	2,17	4,07	6,79	5,44	6,79	6,25	6,25
C ₃ H ₆	36,44	54,23	73,75	82,42	82,42	87,63	85,02
SO ₂	81,07	91,20	-	135,18	92,65	94,97	96,51
H ₂ O	66,00	119,00	259,00	277,00	343,00	269,00	388,00
1Butène	-	-	9,83	10,69	8,55	12,83	14,10
Tr2Butène	-	-	4,98	-	-	6,97	9,96

T A B L E A U N°5

Pyrolyse de 5,48 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 41,2 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40	50
CO	151,76	171,70	-	174,31	196,10	171,70	169,04
CH ₄	-	63,00	-	90,00	98,00	98,00	95,00
CO ₂	9,95	10,38	10,14	10,14	9,90	10,43	9,90
C ₂ H ₄	45,51	47,19	50,78	50,06	48,39	47,91	46,47
C ₂ H ₆	-	5,27	8,38	8,62	9,58	10,06	9,82
H ₂ S	14,64	20,31	27,08	34,04	35,50	35,87	35,32
COS	2,71	5,16	7,60	9,23	9,78	10,18	11,95
C ₃ H ₆	23,42	43,38	66,80	75,91	78,08	79,82	78,95
SO ₂	68,56	81,07	90,33	96,51	95,74	96,51	93,42
H ₂ O	-	127,00	190,00	356,00	264,00	396,00	277,20
1Butène	-	-	-	12,82	16,03	16,03	16,03
Tr2Butène	-	-	-	6,97	12,44	14,93	16,18

T A B L E A U N°6

Thermolyse de 2,74 micromoles/cm³ de TMSO pur.
 Evolution de la concentration en 10² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	2	6	12	20	30	40	50	60
CO	0,95	3,12	-	16,13	20,38	22,55	23,63	24,93
CH ₄	-	3,62	10,86	14,56	18,36	19,36	20,37	20,62
C ₂ H ₄	1,82	6,08	11,69	13,13	14,85	15,33	14,61	14,61
C ₂ H ₆	-	-	1,63	1,72	2,39	3,11	2,63	3,11
H ₂ S	-	1,37	5,67	9,15	12,71	14,91	17,38	17,38
COS	-	-	-	0,54	1,36	0,81	1,76	1,36
C ₃ H ₆	9,02	24,12	45,11	53,79	65,94	64,20	66,80	63,33
SO ₂	2,31	10,19	20,69	27,02	30,57	31,50	31,81	30,26
H ₂ O	-	-	23,70	59,40	-	88,40	69,90	85,80
1butène	-	-	7,05	8,12	9,62	9,83	9,62	9,19
2butène	-	-	4,98	4,73	4,98	6,22	6,22	5,72

T A B L E A U N°7

Pyrolyse de 2,74 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 8,8 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40	50
CO	21,68	21,46	23,20	29,70	27,31	27,31	27,31
CH ₄	-	-	-	14,08	16,60	15,60	16,85
CO ₂	2,65	2,17	1,69	1,93	1,69	1,45	1,69
C ₂ H ₄	15,09	15,33	17,01	17,72	18,92	18,44	18,44
C ₂ H ₆	-	-	-	2,63	3,11	2,63	3,35
H ₂ S	-	2,74	8,60	12,63	15,55	17,75	20,31
COS	-	1,08	1,90	1,36	1,36	2,71	1,63
C ₃ H ₆	6,94	27,24	34,70	55,52	61,16	61,16	63,33
SO ₂	40,15	40,46	37,37	36,44	39,22	36,75	36,44
H ₂ O	-	47,50	84,40	132,00	129,30	171,60	108,20
1Butène	-	4,27	7,80	7,27	7,70	8,55	-
Tr2Butène	-	-	8,96	6,47	7,46	6,97	-

T A B L E A U N°8

Pyrolyse de 2,74 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 20,2 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40	50
CO	41,62	39,67	39,46	40,11	41,62	40,98	40,98
CH ₄	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	3,38	2,90	2,90	2,65	2,90	2,65	3,38
C ₂ H ₄	25,87	23,71	24,67	24,67	24,91	24,91	25,87
C ₂ H ₆	-	-	2,39	-	3,83	3,83	4,07
H ₂ S	0,91	1,65	6,04	9,51	13,91	14,46	16,83
COS	2,71	1,90	1,90	1,36	2,17	2,71	2,44
C ₃ H ₆	8,85	20,99	37,30	42,94	-	48,15	50,75
SO ₂	61,77	48,64	51,73	52,50	54,05	51,73	50,80
H ₂ O	-	60,70	92,40	174,20	158,40	192,70	150,40
1Butène	-	5,56	6,41	7,27	7,48	8,12	9,40
Tr2Butène	-	-	5,97	4,38	-	4,38	5,47

T A B L E A U N°9

Pyrolyse de 2,74 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 24,8 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40	50
CO	44,88	50,51	52,46	58,97	59,40	67,21	68,94
CH ₄	-	11,82	16,50	26,15	21,12	-	-
CO ₂	2,90	4,83	5,55	5,55	2,90	3,62	3,62
C ₂ H ₄	22,04	26,35	25,63	28,03	24,91	26,35	24,43
C ₂ H ₆	-	-	-	6,71	3,59	-	-
H ₂ S	-	2,01	4,39	5,49	6,40	7,68	10,25
COS	-	-	1,36	2,44	2,17	1,90	2,71
C ₃ H ₆	6,94	19,78	30,71	37,48	37,74	41,21	39,04
SO ₂	47,56	56,21	54,66	58,68	54,66	58,06	54,97
H ₂ O	47,50	52,80	132,00	118,00	171,60	105,60	150,40
1Butène	-	5,13	5,56	5,13	4,70	5,13	5,56
Tr2Butène	-	-	3,48	4,98	2,49	2,99	2,49

T A B L E A U N°10

Pyrolyse de 2,74 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 39,2 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40	50
CO	132,68	138,75	144,82	141,35	138,75	140,48	126,61
CH ₄	75,45	70,42	84,50	80,48	82,49	76,45	75,45
CO ₂	7,24	6,76	6,30	6,30	6,30	7,24	6,76
C ₂ H ₄	52,70	51,26	50,78	47,91	48,87	48,87	45,51
C ₂ H ₆	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ S	12,63	17,57	22,51	25,62	27,45	29,64	27,45
COS	2,44	3,86	5,43	8,15	7,60	7,60	7,60
C ₃ H ₆	25,51	35,57	45,55	49,88	52,92	48,58	47,72
SO ₂	67,94	79,52	81,07	78,75	81,07	73,35	75,66
H ₂ O	-	76,50	87,10	126,70	100,30	132,00	118,80
1Butène	-	5,00	7,27	7,27	6,41	8,55	7,70
Tr2Butène	-	-	11,45	7,47	7,47	7,96	5,97

T A B L E A U N°11

Thermolyse de 1,37 micromoles/cm³ de TMSO pur.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	2	6	12	20	30	40
CO	1,17	2,17	4,51	7,37	9,62	10,92
CH ₄	0,80	2,21	5,28	8,60	10,26	11,57
C ₂ H ₄	1,77	4,02	6,18	8,14	9,10	9,10
C ₂ H ₆	-	-	-	1,10	1,63	0,96
H ₂ S	0,73	1,74	1,74	4,30	5,12	5,49
COS	-	-	0,54	0,81	1,63	1,08
C ₃ H ₆	6,94	16,57	29,06	36,87	38,61	42,94
SO ₂	1,54	2,16	8,49	25,48	12,35	11,58
H ₂ O	-	33,00	69,96	99,00	125,40	129,30
1Butène	-	3,20	4,91	2,35	3,63	3,63
Tr2Butène	-	-	-	-	-	-

T A B L E A U N°12

Pyrolyse de $1,37$ micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de $4,91$ mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10^{-2} micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C . Colonne $1/8$ de pouce.

	2	6	12	20	30	40	50
CO	7,11	8,24	9,80	11,27	12,57	13,27	15,78
CH ₄	-	-	5,89	7,14	9,05	9,15	10,86
C ₂ H ₄	6,61	7,80	9,77	10,54	10,73	10,54	12,07
C ₂ H ₆	-	0,38	1,44	1,72	1,53	1,34	1,15
H ₂ S	0,27	0,91	1,92	2,10	4,57	3,93	4,30
COS	-	0,54	1,22	1,36	1,36	1,22	-
C ₃ H ₆	6,07	11,54	20,39	26,76	21,34	22,21	33,31
SO ₂	11,89	14,05	17,29	17,21	20,69	19,45	21,93

T A B L E A U N°13

Pyrolyse de 1,37 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 8,50 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	2	6	12	20	30	40	50
CO	12,14	13,18	13,70	16,39	16,65	17,80	17,17
CH ₄	-	-	5,93	7,74	8,45	9,76	9,00
C ₂ H ₄	10,35	11,69	12,45	14,18	13,80	14,56	13,41
C ₂ H ₆	-	1,24	0,48	-	1,24	1,82	1,91
H ₂ S	-	0,55	1,37	2,38	3,20	-	4,39
COS	-	-	-	0,95	0,81	-	0,81
C ₃ H ₆	4,25	10,76	16,92	24,46	26,20	27,76	34,35
SO ₂	20,84	24,10	25,48	28,10	27,33	28,18	26,87

T A B L E A U N°14

Pyrolyse de $1,37 \text{ micromoles/cm}^3$ de TMSO
 en présence de $11,72 \text{ mm Hg}$ d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en $10^{-2} \text{ micromoles/cm}^3$
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C . Colonne $1/8$ de pouce.

	2	6	12	20	30	40	50
CO	9,06	14,52	20,56	19,29	22,11	21,24	21,68
CH ₄	-	-	7,04	8,05	11,06	9,30	11,32
C ₂ H ₄	14,66	15,14	16,77	15,81	17,53	15,52	16,00
C ₂ H ₆	-	-	-	-	-	1,82	2,49
H ₂ S	-	-	1,28	2,01	2,83	3,02	3,29
COS	-	-	-	0,41	1,36	1,22	1,09
C ₃ H ₆	10,41	10,76	18,56	21,34	25,85	23,94	25,68
SO ₂	24,71	-	31,80	30,88	33,35	29,03	31,50
H ₂ O	-	-	27,72	52,80	39,60	58,08	40,92
1Butène	-	-	3,42	3,63	4,70	3,85	3,85
Tr2Butène	-	-	3,23	3,23	2,72	1,73	1,73

T A B L E A U N°15

Pyrolyse de 1,37 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 18,10 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40
CO	32,08	32,52	35,12	34,25	36,64	35,99
CH ₄	-	-	17,60	16,85	19,36	16,60
C ₂ H ₄	22,06	22,52	24,43	23,00	24,43	22,76
C ₂ H ₆	-	-	-	-	2,63	2,87
H ₂ S	4,21	4,02	5,12	3,06	6,40	6,40
COS	0,54	1,36	1,36	1,36	1,36	1,63
C ₃ H ₆	13,53	16,66	22,73	23,94	26,55	25,33
SO ₂	36,44	41,38	44,16	40,46	44,78	42,31
H ₂ O	-	42,24	39,60	58,08	31,68	47,52
1Butène	-	7,26	4,70	2,64	2,37	2,64
Tr2Butène	-	-	5,97	4,98	3,48	3,48

T A B L E A U N°16

Pyrolyse de 1,37 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 22,42 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	12	20	30	40
CO	-	68,51	68,51	70,24	67,64	68,51
CH ₄	35,21	37,22	37,22	40,24	38,23	40,24
C ₂ H ₄	30,18	30,18	29,22	29,70	28,74	29,22
C ₂ H ₆	-	-	-	-	3,35	3,83
H ₂ S	9,15	9,15	10,06	9,51	9,33	11,89
COS	-	2,04	2,17	2,17	2,17	2,17
C ₃ H ₆	14,31	18,65	20,65	22,90	23,08	23,94
SO ₂	42,46	44,78	45,09	46,94	45,71	46,32
H ₂ O	-	-	31,68	31,68	36,96	36,96
1Butène	-	-	3,42	2,99	3,42	3,42
Tr2Butène	-	-	4,48	4,48	4,48	4,48

T A B L E A U N°17

Thermolyse de 0,685 micromoles/cm³ de TMSO pur.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	2	5	10	20	30	40	50
CO	-	-	4,90	7,15	8,95	9,44	11,80
CH ₄	-	-	1,66	3,32	3,37	4,42	4,77
C ₂ H ₄	-	-	1,92	3,02	3,90	4,01	4,13
C ₂ H ₆	-	-	0,24	-	0,36	-	0,53
H ₂ S	-	-	1,64	1,74	3,21	3,48	1,36
COS	-	-	-	0,81	0,95	0,95	1,36
C ₃ H ₆	-	-	8,85	13,10	16,95	18,95	19,50
SO ₂	-	-	3,56	5,71	8,19	8,32	6,95

T A B L E A U N°18

Pyrolyse de 0,685 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 0,9 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	10	20	25	30
CO	2,86	2,48	2,44	3,91	4,30	4,30
CH ₄	-	-	1,50	3,17	3,37	3,34
CO ₂	0,19	-	0,34	0,38	0,34	0,43
C ₂ H ₄	1,53	2,44	3,31	3,83	4,40	4,35
C ₂ H ₆	-	-	-	-	0,62	0,38
H ₂ S	-	1,37	1,64	2,37	2,93	3,48
COS	-	-	-	1,36	1,08	1,49
C ₃ H ₆	1,95	6,16	9,55	14,20	15,61	17,75
SO ₂	5,41	8,04	8,35	8,50	8,35	8,18

T A B L E A U N°19

Pyrolyse de 0,685 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 2 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	10	20	25	30
CO	5,98	6,50	7,20	6,25	6,07	5,99
CH ₄	-	-	-	-	-	-
CO ₂	0,92	0,67	0,48	0,77	0,77	0,72
C ₂ H ₄	2,39	2,97	3,52	4,06	4,44	4,60
C ₂ H ₆	0,67	-	-	0,57	-	-
H ₂ S	-	-	0,64	2,56	2,75	2,82
COS	-	-	1,36	0,95	1,21	-
C ₃ H ₆	-	5,29	7,90	13,00	14,13	15,90
SO ₂	8,50	11,59	8,50	9,26	9,75	10,40

T A B L E A U N°20

Pyrolyse de 0,685 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 3,27 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	10	20	25	30
CO	7,54	-	8,85	10,15	9,70	10,75
CH ₄	1,21	-	-	-	-	-
CO ₂	1,13	1,50	1,50	1,30	1,65	1,41
C ₂ H ₄	2,71	3,30	3,97	3,93	2,63	4,02
C ₂ H ₆	1,11	-	0,91	-	1,20	-
H ₂ S	-	0,55	0,64	1,19	1,83	2,93
COS	-	-	1,24	0,81	1,36	1,63
C ₃ H ₆	3,55	4,34	7,29	10,65	11,45	13,25
SO ₂	12,35	10,50	9,88	9,88	9,56	11,10

T A B L E A U N°21

Pyrolyse de 0,685 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 4,35 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	10	20	25	30
CO	9,20	8,25	9,38	10,60	10,95	11,30
CH ₄	-	-	3,52	-	3,80	4,05
CO ₂	0,87	0,91	0,96	1,06	0,96	0,87
C ₂ H ₄	3,42	3,64	4,45	4,92	4,87	4,87
H ₂ S	-	0,55	0,91	2,02	2,15	2,15
C ₃ H ₆	1,56	4,50	6,15	10,70	11,90	13,00
SO ₂	10,40	13,20	12,40	13,60	12,40	12,65

T A B L E A U N°22

Pyrolyse de 0,685 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 5,50 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	10	20	25	30
CO	12,7	12,9	13,4	15,00	16,85	16,10
CH ₄	-	-	-	-	-	-
CO ₂	1,06	0,82	0,96	0,82	0,86	0,96
C ₂ H ₄	4,83	4,92	5,15	5,65	5,80	5,92
H ₂ S	0,18	0,64	0,91	1,24	1,65	2,29
C ₃ H ₆	1,65	3,99	6,15	9,50	10,40	11,60
SO ₂	13,90	14,20	13,60	15,20	13,50	15,20

T A B L E A U N°23

Pyrolyse de 0,685 micromoles/cm³ de TMSO
 en présence de 7 mm Hg d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en 10⁻² micromoles/cm³
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C. Colonne 1/8 de pouce.

	1	5	10	20	30
CO	11,10	13,70	13,60	17,50	17,70
CO ₂	1,16	1,54	1,35	1,30	1,25
C ₂ H ₄	4,87	4,95	5,40	5,96	5,69
H ₂ S	0,28	0,64	0,82	1,10	1,74
C ₃ H ₆	2,02	4,15	6,24	9,80	10,90
SO ₂	14,95	15,30	15,70	16,25	14,85

T A B L E A U N°24

Pyrolyse de $0,685 \text{ micromoles/cm}^3$ de TMSO
 en présence de $8,60 \text{ mm Hg}$ d'Oxygène.
 Evolution de la concentration en $10^{-2} \text{ micromoles/cm}^3$
 des produits de réaction en fonction du temps (mn)
 à 365°C . Colonne $1/8$ de pouce.

	1	5	10	20	30
CO	19,45	18,70	20,20	10,91	24,10
CO ₂	1,21	1,74	1,64	1,93	1,93
C ₂ H ₄	5,03	5,51	6,24	7,05	7,10
H ₂ S	-	0,59	1,19	1,55	2,20
COS	-	1,08	0,54	0,81	-
C ₃ H ₆	2,45	4,08	6,08	10,40	11,90
SO ₂	17,42	17,60	18,05	19,30	17,75

T A B L E A U N°25

a - Evolution de la vitesse initiale (10^4 micromoles/cm³xs) de formation des produits en fonction de la concentration initiale en oxygène (10^2 micromoles/cm³) à 365°C. $(TMSO)_0 = 5,48$ micromoles/cm³

$(O_2)_0$	0	3,94	8,34	13,53	17,85
CO	2,98	8,00	10,20	44,00	80,00
CH ₄	2,98	3,38	3,96	15,50	31,50
C ₂ H ₄	3,95	9,20	22,10	47,60	83,00
H ₂ S	1,51	2,01	1,65	9,30	20,20
C ₃ H ₆	20,00	8,45	15,70	88,70	44,50
SO ₂	7,10	30,20	57,50	128,00	79,00

b - Evolution du rapport des vitesses initiales en présence ou en absence d'oxygène en fonction de la concentration initiale en oxygène, à 365°C.

$(TMSO)_0 = 5,48$ micromoles/cm³

$(O_2)_0$	0	3,94	8,34	13,53	17,85
CO	1	2,68	3,42	14,75	26,81
CH ₄	1	0,80	1,33	5,20	10,55
C ₂ H ₄	1	2,33	5,60	12,10	21,00
H ₂ S	1	1,33	1,09	6,15	13,29
C ₃ H ₆	1	0,42	0,78	4,43	2,22
SO ₂	1	4,25	8,10	18,05	11,10

T A B L E A U N°26

a - Evolution de la vitesse initiale de formation
 (10^4 micromoles/cm³xs) en fonction de la concentration initiale en oxygène (10^2 micromoles/cm³)
 à 365°C. (TMSO)₀ = 2,74 micromoles/cm³.

(O ₂) ₀	0	3,82	8,77	10,75	17,00
CO	1,92	3,85	7,80	14,40	68,00
CH ₄	1,84	1,67	-	3,50	52,50
C ₂ H ₄	2,37	5,55	9,80	18,40	33,30
H ₂ S	0,47	1,37	0,87	0,69	33,40
C ₃ H ₆	9,92	12,00	18,00	13,00	31,00
SO ₂	3,85	20,20	37,10	83,00	125,00

b - Evolution du rapport des vitesses initiales en présence ou en absence d'oxygène en fonction de la concentration initiale en oxygène, à 365°C.
 (TMSO)₀ = 2,74 micromoles/cm

(O ₂) ₀	0	3,82	8,77	10,75	17,00
CO	1	2,00	4,06	7,50	35,40
CH ₄	1	0,90	-	1,90	28,60
C ₂ H ₄	1	2,34	4,14	7,75	14,05
H ₂ S	1	2,92	1,85	1,47	71,00
C ₃ H ₆	1	1,21	1,81	1,31	3,12
SO ₂	1	5,30	9,65	25,55	32,50

T A B L E A U N°27

a - Evolution de la vitesse initiale de formation
 (10^4 micromoles/cm³xs) en fonction de la concentration initiale en oxygène (10^2 micromoles/cm³)
 à 365°C. $(TMSO)_0 = 1,37$ micromoles/cm³

$(O_2)_0$	0	2,13	3,69	5,09	7,85	9,75
CO	1,11	1,75	2,30	4,47	11,70	23,60
CH ₄	0,93	0,74	0,79	0,92	3,98	16,60
C ₂ H ₄	1,38	2,20	3,33	4,50	12,50	23,80
C ₃ H ₆	5,60	4,37	7,10	9,50	7,10	11,35
SO ₂	1,51	4,78	10,40	13,30	37,00	67,00

b - Evolution du rapport des vitesses initiales en présence ou en absence d'oxygène en fonction de la concentration initiale en oxygène, à 365°C.
 $(TMSO)_0 = 1,37$ micromoles/cm³

$(O_2)_0$	0	2,13	3,69	5,09	7,85	9,75
CO	1	1,58	2,03	4,04	10,50	21,20
CH ₄	1	0,80	0,84	0,99	4,28	17,80
C ₂ H ₄	1	1,59	2,39	3,26	9,05	17,25
C ₃ H ₆	1	0,78	1,27	1,69	1,27	2,03
SO ₂	1	3,56	6,40	8,80	25,50	40,40

a - Evolution de la vitesse initiale de formation
 (10^4 micromoles/cm³ × s) en fonction de la concentration initiale en oxygène (10^2 micromoles/cm³)
 à 365°C. $(TMSO)_0 = 0,685$ micromoles/cm³.

$(O_2)_0$	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	SO ₂
0	0,64	0,31	0,87	1,85	0,85
0,38	0,91	0,29	0,90	1,90	7,50
0,86	1,25	-	1,19	1,78	9,80
1,42	2,27	-	1,67	1,58	13,90
1,88	3,47	1,45	2,04	1,96	20,80
2,38	4,77	-	3,60	2,93	24,50
3,03	8,35	-	4,30	2,77	27,90
3,73	16,60	-	5,20	1,64	33,20

b - Evolution du rapport des vitesses initiales en présence ou en absence d'oxygène en fonction de la concentration initiale en oxygène, à 365°C.
 $(TMSO)_0 = 0,685$ micromoles/cm³.

$(O_2)_0$	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	SO ₂
0	1	1	1	1	1
0,38	1,42	0,93	1,03	1,05	8,83
0,86	1,95	-	1,37	0,96	11,50
1,42	3,54	-	1,92	0,85	16,35
1,88	5,42	4,68	2,80	1,06	24,50
2,38	7,48	-	4,15	1,58	28,90
3,03	13,05	-	4,95	1,50	32,80
3,74	25,90	-	5,98	0,88	39,00

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - P. HERTOEGHE, étude de la thermolyse du TMSO, résultats non publiés.
- (2) - F. BERKA, thèse, étude de la pyrolyse du DMSO en présence de faibles quantités d'oxygène, 1973.
- (3) - JC. BLOCH, progrès récents dans la chimie des sulfoxydes et des ylides du soufre. Annales de chimie N° 9-10, 1965.
- (4) - N. ALLICHE et S. BELAIDOUNI, thèse, étude de la thermolyse du DMSO, 1970.
- (5) - FC. THYRION, étude de la thermolyse du DMSO.
- (6) - LR. SOCHET, la cinétique des réactions en chaînes.
- (7) - M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SCACCHI, étude théorique d'un mécanisme d'accélération ou d'inhibition de réactions en chaînes de décomposition. Revue de l'institut français du pétrole. N° 11, 1966, 1724.
- (8) - R. MARTIN, A. COMBES, J. FUSY et M. NICLAUSE, bulletin de la société chimique 1965, 1268 et 2705.

