

2/73

1er

UNIVERSITÉ D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

PYROLYSE DU SULFOXYDÉ
 DE DIMETHYLE EN PRESENCE
 DE FAIBLES QUANTITES DOXYGENE

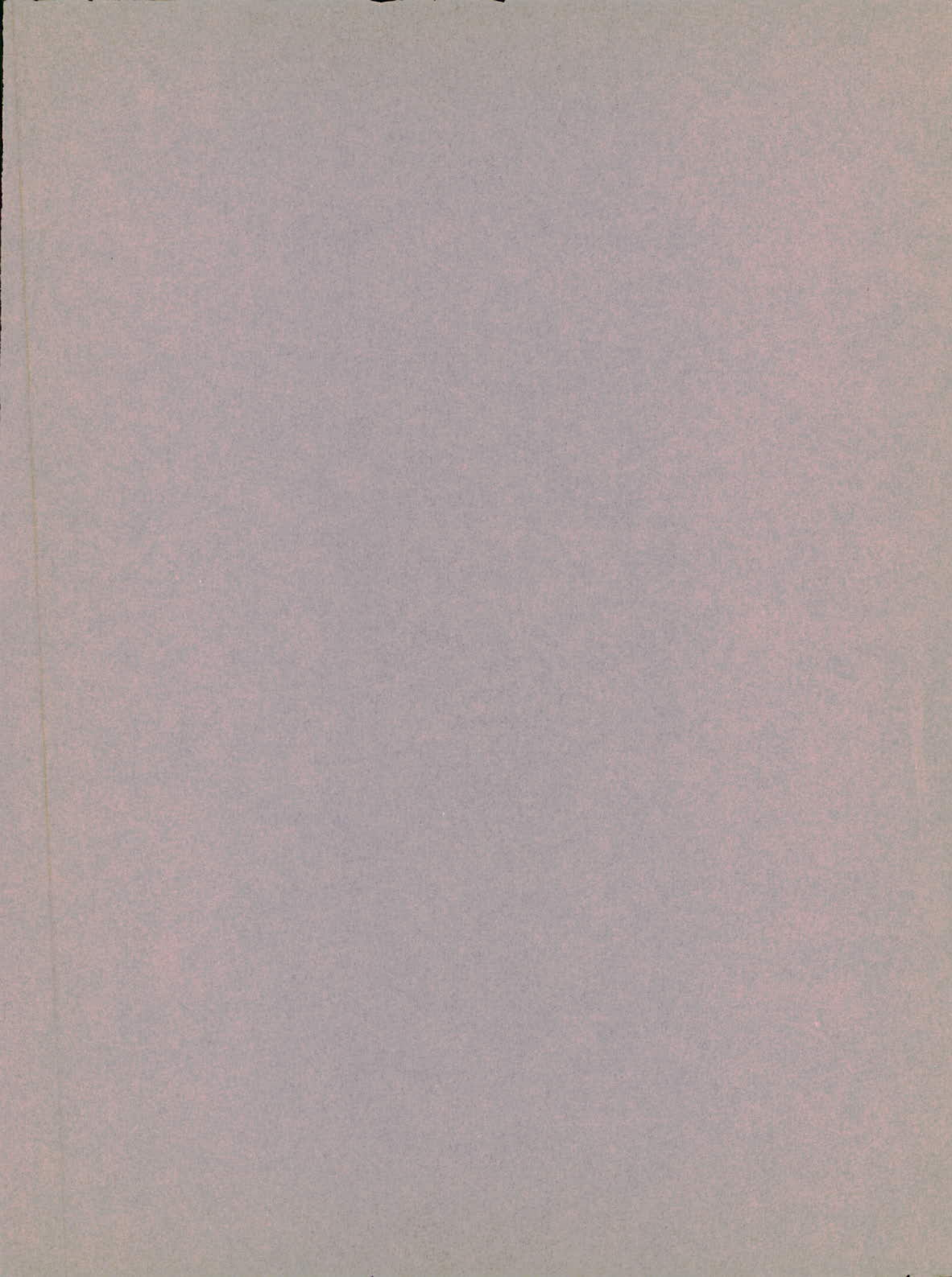
المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية
 المكتبة
 ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
 DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

Proposé par :

Mr. F.C. THYRION, Dr. Sc.

Etudié par :

Melle. F. BERKA



SOUTENU LE 21 JUIN 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRESIDENT : M. F.C. THYRION Dr. Sc.

EXAMINATEURS : MM. BORHAM Expert à l'UNESCO.

HERTOGUE Maître Assistant.

Que tous les professeurs qui ont contribué à ma formation, trouvent dans ce modeste travail l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier particulièrement Mr. F.C. THYRION pour les judicieux conseils, l'aide précieuse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon projet.

Mes remerciements vont également à Melle LAKANISKY à Mr. HERTOQUE pour les conseils qu'ils m'ont prodigués, et à Mr. BOEHAM pour avoir bien voulu accepter d'être membre du jury de cette thèse.

A ma mère

A mes frères

A mes amies

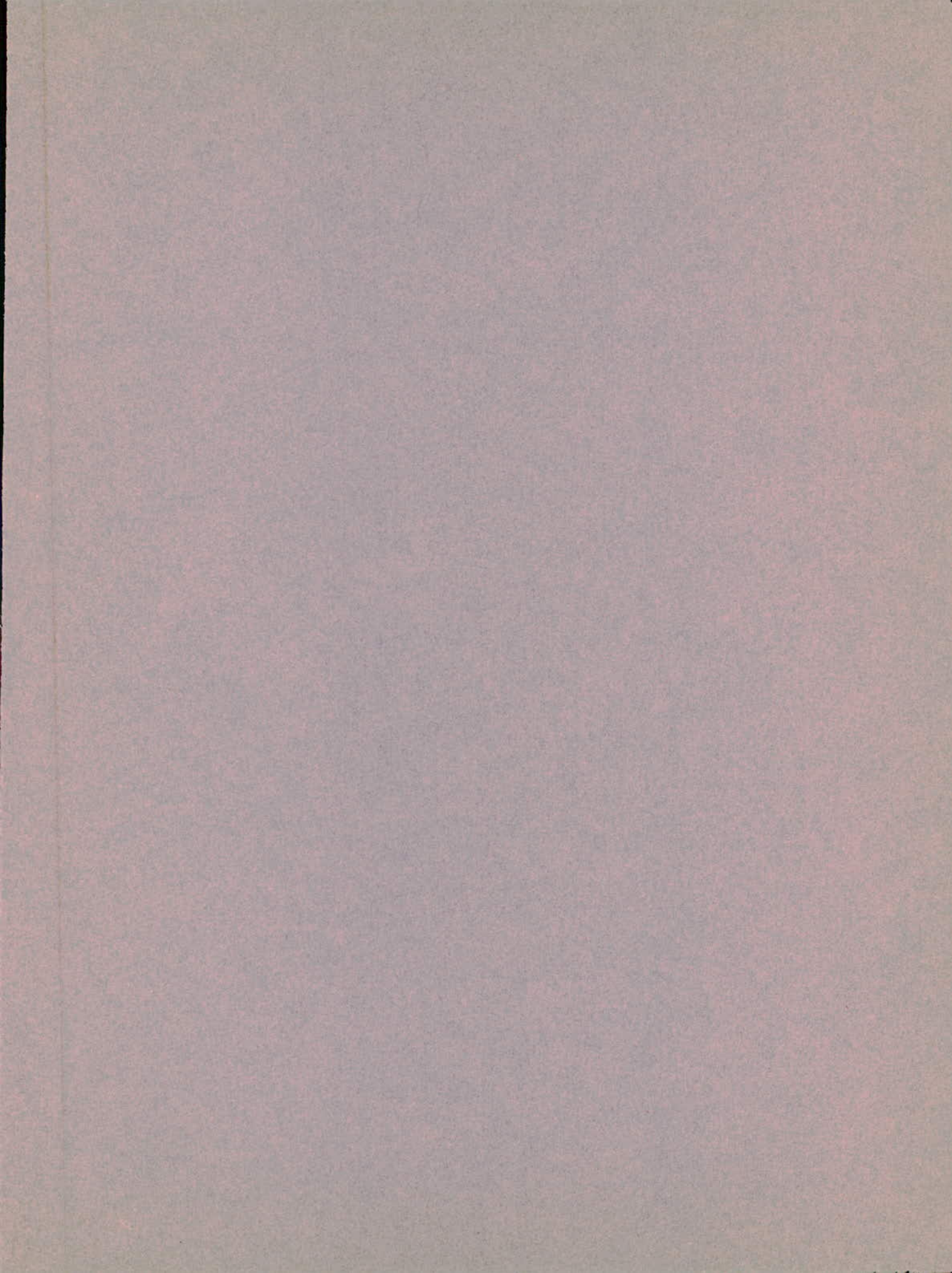
amis

Je dédie ce travail.

S O M M A I R E



	page
INTRODUCTION	1
CONSIDERATIONS THEORIQUES	
1°) Caractéristiques générales des réactions d'oxydation d'hydrocarbures	2
2°) Pyrolyse d'hydrocarbures en présence de faibles quantités d'oxygène	5
PARTIE EXPERIMENTALE	
1°) Réactifs	10
2°) Système réactionnel	10
3°) Analyse des produits	12
4°) Description d'une expérience type	15
RESULTATS	
1°) Etude de la formation du sulfure de di- méthyle	17
2°) Déshydrogénation des hydrocarbures en C ₄ .	19
3°) Pyrolyse du DMSO en présence d'oxygène en faibles quantités	20
DISCUSSION	24
CONCLUSIONS	29
ANNEXES	
- Schémas	
- Graphiques	
- Bibliographie	



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

=====

La thermolyse du sulfoxyde de diméthyle $(\text{CH}_3)_2 \text{SO}$, a été réalisée dans divers travaux antérieurs (1, 2, 3) mais chacune de ces études n'apporte qu'un nombre limité d'informations sur la cinétique de décomposition du sulfoxyde. Aucune explication définitive n'a pu être avancée par exemple en ce qui concerne la formation du sulfure de diméthyle. Le premier objectif de notre étude consiste précisément à tenter d'en donner une explication.

Comme cette question est liée à la présence d'un atome d'oxygène sur la molécule subissant la décomposition, il nous a semblé intéressant d'étudier la thermolyse du sulfoxyde en présence de faibles quantités d'oxygène et d'en tirer :- D'une part des éclaircissements sur la formation du sulfure.

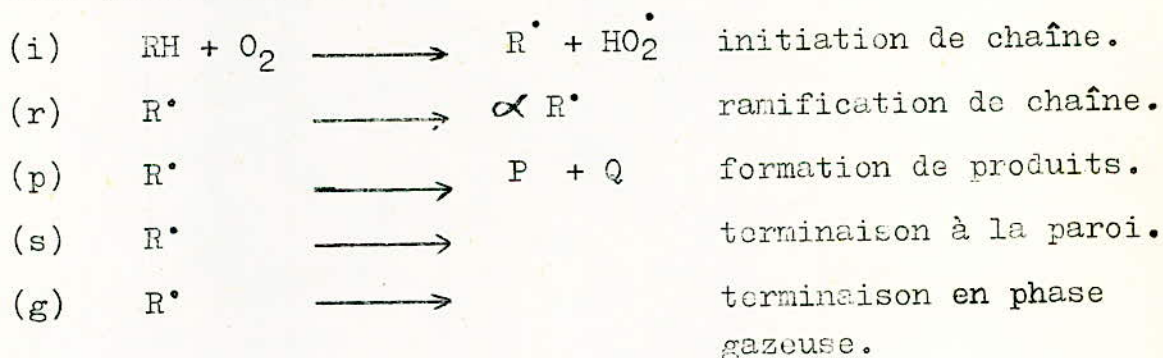
- D'autre part des renseignements généraux sur la décomposition oxydante d'un sulfoxyde.

CONSIDERATIONS THEORIQUES

L'étude des réactions d'oxydation de molécules organiques, en phase gazeuse est principalement confinée aux hydrocarbures légers. C'est la raison pour laquelle nous examinerons d'abord les interprétations données aux résultats de pyrolyse (*) des hydrocarbures.

I - CARACTERISTIQUES GENERALES DES REACTIONS D'OXYDATION D'HYDROCARBURES

D'une manière très schématisée le mécanisme d'oxydation peut s'écrire :



(*) On utilisera de préférence le terme "pyrolyse" lorsque la décomposition se fait en présence d'oxygène et le terme "thermolyse" lorsque la réaction se fait en absence d'oxygène moléculaire.

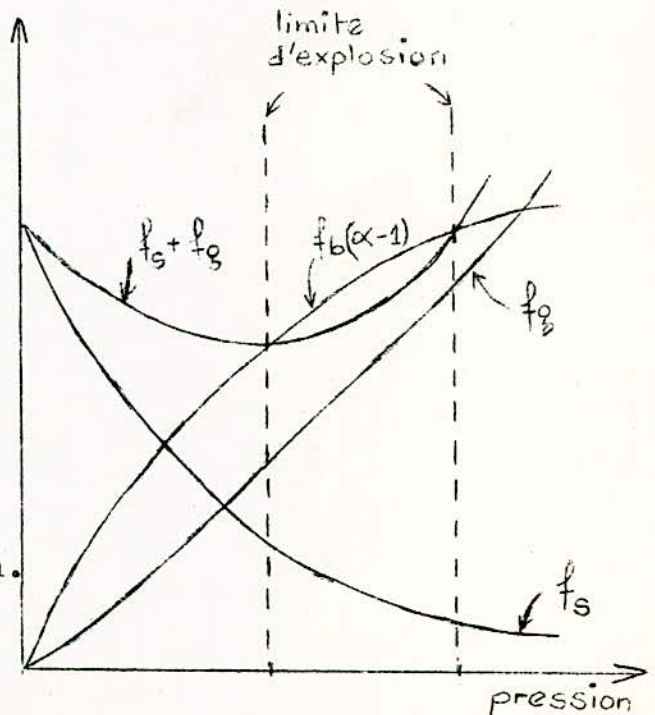
α est le degré de ramification, il vaut généralement 2 et correspond à la formation de deux nouveaux radicaux à partir d'un seul. Si on écrit les expressions de vitesse pour chacune de ces étapes élémentaires et que l'on suppose que le principe de stationnarité puisse s'appliquer au radical R, on obtient alors l'expression :

$$v_i + f_b (\alpha - 1) [R] - (f_s + f_g) [R] = 0$$

$$\boxed{[R] = \frac{v_i}{f_s + f_g - f_r (\alpha - 1)}} \quad (1)$$

f_s, f_g, f_r : sont des fonctions des concentrations en réactifs, produits, ou autres substances présentes. Par exemple, pour l'étape (p) on écrira $v_p = f_p [R]$ et pour l'étape (s) $v_s = f_s [R]$

Dans l'expression (1) $f_r (\alpha - 1)$ est positif. Pour certaines conditions particulières où $f_r (\alpha - 1) = f_s + f_g$, la concentration en radicaux $[R]$ atteindrait une valeur infinie. On se trouve alors dans le domaine d'explosion. L'influence de la pression en hydrocarbures sur cha-



acun des termes est illustré dans le graphique ci-contre.

* Aux faibles pressions les étapes de terminaison se font préférentiellement et de manière efficace aux parois. Il s'ensuit donc que la limite inférieure d'explosion dépendra fortement de la nature de la paroi et de l'architecture du réacteur. Par contre, les probabilités d'explosion sont élevées aux plus fortes pressions, car les chances d'atteindre la paroi, et de terminer la chaîne, sont faibles.

* Suivant les conditions de températures et de pressions, l'oxydation des hydrocarbures peut présenter, outre le phénomène d'explosion, l'apparition de flammes froides. Le domaine d'observation des flammes froides est illustré sur le graphique ci-contre.

Elles se produisent dans des conditions de pressions et de températures inférieures à celles de l'explosion.

Dans le cas des hydrocarbures elles apparaissent dans les limites de températures de 280 à 410°C. Une réaction d'oxydation se produisant dans le domaine des flammes froides, présente une période d'induction dans laquelle s'accumule des produits oxygénés,

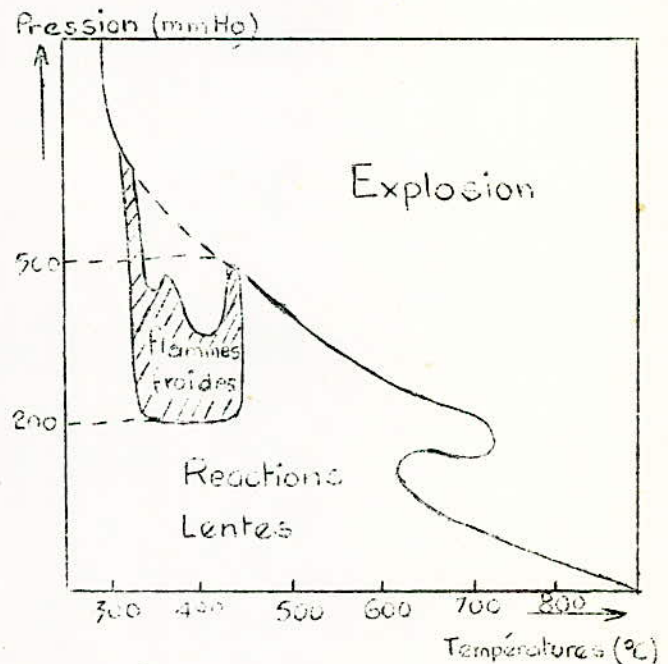


Diagramme Général
D'explosion Des Hydrocarbures

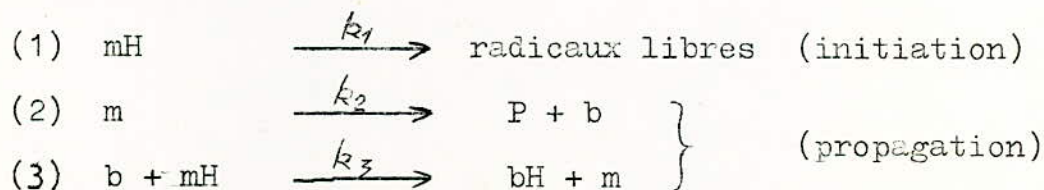
suivie par une brusque augmentation de pression et de température, ainsi que l'apparition d'une luminescence suite à une ramification dite "dégénérée". Cette ramification consisterait en la réaction d'un radical porteur de chaîne avec un produit oxygéné pour fournir par exemple un péroxyde qui se décomposerait ensuite en deux radicaux.

En dehors des deux domaines caractéristiques considérés ci-dessus, l'on se trouve en présence d'une réaction d'oxydation lente fournissant principalement des produits oxygénés tels que CO, CO₂, aldéhydes, alcools, acides... surtout aux températures les moins élevées.

II - PYROLYSE D'HYDROCARBURES EN PRESENCE DE FAIBLES QUANTITES D'OXYGENE

R. MARTIN et M. NICLAUSE ont montré que de petites quantités d'oxygène pouvaient accélérer fortement la pyrolyse de divers hydrocarbures saturés, et ceci dans des réacteurs "vides" en pyrex dont le rapport surface/volume (s/v) est voisin de 1 cm⁻¹.

1°) Le mécanisme radicalaire de pyrolyse homogène d'un hydrocarbure saturé à l'instant initial peut être schématisé de la manière suivante :



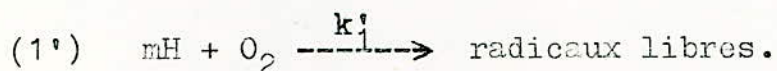


Selon le symbolisme de GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE (5)

"b" : représente un petit radical tel que H^\bullet ou CH_3^\bullet et

"m" : un quelconque autre radical.

2°) En présence d'oxygène, la vitesse d'initiation des chaînes est alors augmentée car O_2 donne naissance au nouveau processus d'initiation.

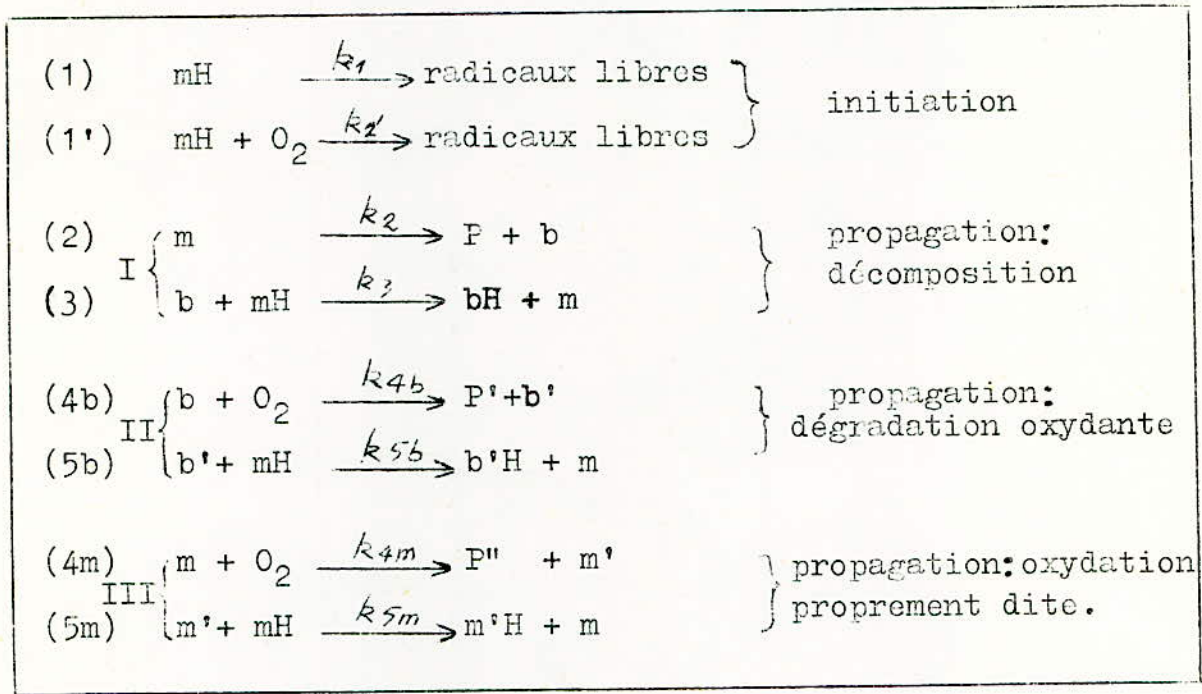


Généralement ce nouveau processus est beaucoup plus facile que le processus d'initiation normale, et son effet additif tend à accélérer la pyrolyse de l'hydrocarbure.

En l'absence d'oxygène, les radicaux libres hydrocarbonés b et m ne peuvent propager que la décomposition en chaînes de l'hydrocarbure mH. Mais en présence d'oxygène ils peuvent également s'oxyder en donnant naissance à d'autres radicaux libres oxygénés m' et b' (par exemple HO_2^\bullet et OH^\bullet). Il se propage alors simultanément dans le milieu, deux types de chaînes d'oxydation de l'hydrocarbure mH. Enfin les processus de terminaison de chaînes sont à priori plus nombreux (disparition de radicaux libres oxygénés), et plus sensibles à l'état des parois puisqu'il est bien connu que les radicaux oxygénés se recombinaient de préférence sur la paroi.

Le mécanisme de pyrolyse homogène, à l'instant initial de mH en présence d'oxygène peut donc être représentée symboliquement suivant le tableau (a)

* Tableau (a)

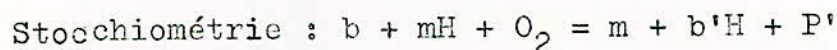


On constate qu'il se propage simultanément dans le milieu, trois types concurrents de réaction en chaînes de mH.

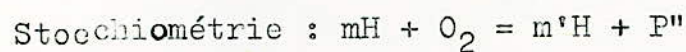
(I) Une réaction de décomposition de mH



(II) Une réaction de "dégradation oxydante" de mH



(III) Une réaction d'oxydation proprement dite de mH



Désignons par V_0 la vitesse initiale de décomposition (I) de mH, c'est à dire, la vitesse initiale de formation du produit bH :

$$V_0 = k_3 (b)(mH)_0$$

Si on admet que les chaînes sont longues, on peut montrer que dans le cas général, le rapport des vitesses initiales en présence ou en absence de O_2 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{(V_0)_{mH, O_2}}{(V_0)_{mH}} = \left[\frac{1 + \frac{k_1'}{k_1} (O_2)_0}{1 + x(O_2)_0 + y(O_2)_0^2 + z(O_2)_0^3 + p(O_2)_0^4} \right]^{1/2} \quad (2)$$

x, y, z, p étant des fonctions de $(mH)_0$ et des constantes de vitesses de propagation et de terminaison.

Suivant cette expression, on constate que l'oxygène moléculaire aurait, à la fois une influence "accélévatrice" (accroissement de la vitesse d'initiation) et une influence inhibitrice (nouveaux processus de terminaison) sur la décomposition de mH.

Comme le processus d'initiation (1') est beaucoup plus facile que le processus d'initiation (1), k_1'/k_1 est généralement nettement ~~inférieur~~ ^{supérieur} à x.

Dans ce cas, de petites quantités d'oxygène accéléreraient la décomposition thermique de mH.

Quand $(O_2)_0$ croît, l'effet accélérateur de l'oxygène augmenterait, passerait par un maximum, puis diminuerait pour se transformer enfin en un effet inhibiteur croissant.

On a supposé, jusqu'à présent que la réaction se déroulait de manière strictement homogène. Or de nombreux travaux sur l'oxydation des hydrocarbures saturés montrent que contrairement aux radicaux libres hydrocarbonés b et m, les radicaux libres oxygénés b' et m' sont efficacement détruits aux parois des réacteurs.

Dès lors, l'influence inhibitrice de l'oxygène sur la décomposition de mH serait plus forte que celle calculée précédemment en supposant la réaction strictement homogène.

$$0 < \frac{(V_0)_{mH, O_2}}{(V_0)_{mH}} < \left[\frac{1 + \frac{k_1'}{k_1} (O_2)_0}{1 + x(O_2)_0 + y(O_2)_0^2 + z(O_2)_0^3 + p(O_2)_0^4} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Ainsi donc la représentation graphique de la fonction :

$$\frac{(V_0)_{mH, O_2}}{(V_0)_{mH}} = f(P_{(O_2)_0})$$

nous permet de mettre en évidence l'effet inhibiteur, ou accélérateur de l'oxygène moléculaire, suivant les conditions expérimentales.

=====

PARTIE EXPERIMENTALE

=====

I- REACTIFS

1°) Diméthylsulfoxyde : Le produit employé a été fourni par la firme FLUCKA. Etant donné sa forte hygroscopicité, il a été séché sur tamis moléculaire 4 Å, pour abaisser sa teneur en eau à un pourcentage inférieur à 0,5%. Cette teneur a été confirmée par analyse chromatographique en phase vapeur (colonne à Porapak Q - 190°C - détecteur catharomètre).

2°) Oxygène : L'oxygène a été prélevé d'une bouteille fournie par "Air Liquide". La pureté du produit est de 98%.

3°) Hydrocarbures en C₄ : Dans les essais de déshydrogénation d'hydrocarbures en C₄, on a utilisé d'une part, un mélange de butane et d'isobutane qui ne révélait pas d'impureté, par analyse chromatographique et d'autre part, du butène en cartouche fourni par "Air Liquide" (pureté 99,9%).

II- SYSTEME REACTIONNEL

1°) Réacteur :

Les réactions se font en statique dans une cellule cylindrique en pyrex (fig. 1), d'un volume de 235,7 cm³ et d'un rapport surface/volume égal à ≈ 1 .

Cette cellule est placée dans un four à régulation automatique de température, (Adamel, type T5HT). La température au sein de la cellule est suivie au moyen d'un thermocouple Chrome-Alumel situé dans un doigt interne construit à cette fin. Le thermocouple relié à un enregistreur multivoies "PHILLIPS PR 3500" a été calibré au préalable, avec un thermomètre.

L'extrémité du réacteur faisant face au doigt interne se prolonge par deux tubes en pyrex de 0,5 cm de diamètre menant respectivement à un robinet d'isolement à piston en teflon ("ROTAFLO") et à un porte-septum. Le septum utilisé est à double couche, résistant aux hautes températures et étanche au vide.

2°) Système d'évacuation :

La réalisation du vide dans l'appareillage se fait au moyen d'un système à vide classique comprenant :

a/ Une pompe rotative destinée à faire un vide primaire allant jusqu'à $5 \cdot 10^{-3}$ Torr.

b/ Une pompe à diffusion d'huile qui réalise un vide $< \text{à } 10^{-4}$ Torr.

c/ Un piège pour condenser les vapeurs organiques et protéger ainsi l'huile des pompes.

d/ Une Jauge de mesure du vide du type "Pirani".

Le système de pompage peut être mis en contact simultanément ou alternativement, avec le réacteur et le système d'analyse chromatographique, grâce à un robinet en teflon à 3 voies. Les canalisations menant du réacteur au robinet à 3 voies et jusqu'à la vanne d'injection chromatographique sont entourées d'une résistance chauffante.

3°) Introduction des réactifs :

Par l'intermédiaire du septum le sulfoxyde de diméthyle est vaporisé rapidement au sein de la cellule par la décharge du contenu d'une microsiringue HAMILTON par simple pression sur un bouton. Cette microsiringue, à volume adaptable par vis micrométrique possède un piston en teflon garantissant son étanchéité. La précision sur le volume injecté est de l'ordre de 1 %.

Les réactifs gazeux sont introduits directement dans le réacteur par le robinet d'isolement. Leur pression est contrôlée

- soit par un manomètre à mercure en U
- soit par un manomètre simplifié de MAC LEOD du type "Vacustat" pour les pressions inférieures à 10 Torr.

III - ANALYSE DES PRODUITS

1°) Conditions opératoires :

L'introduction des échantillons dans le chromatographe se fait par l'intermédiaire d'une vanne à gaz (fig 2)

L'analyse des produits a été réalisée dans un chromatographe dont les conditions opératoires sont données dans le tableau ①

* Tableau ①

Conditions	Opératoires	Générales
- <u>Appareil</u> :	- Chromatographe Varian Aérograph 705	
	- Enregistreur Honeywell : 1mV	
- <u>Températures</u> :	- Colonne programmation (17°C par mn)	
	- Injecteur 200°C	
	- Détecteur 200°C	
- <u>Gaz vecteur</u> :	- Nature Azote	
	- Débit 25,2 cm ³ /mn	
- <u>Colonne</u> :	- Nature Acier inoxydable	
	- Longueur 1,90 m	
	- Diamètre 1/8 pouce	
	- Phase stationnaire Porapak Q	
	- Granulométrie (150-200mesh)	
- <u>Détecteur</u> :	- Ionisation de flamme	
	- Air	
	- Hydrogène Débit 26 cm ³ /mn	

2°) Etalonnage du chromatographe :

- Détermination qualitative : La volatilité des divers produits de réaction n'étant pas trop différente, on a dû choisir une programmation de température qui puisse donner des chromatogrammes complets. En effet la chromatographie à température programmée augmente la vitesse d'élution des corps à haut point d'ébullition.

La détermination des temps de rétention des produits de réaction a été effectuée par comparaison avec celles des substances pures. Les temps de rétention des différents produits analysés sont donnés dans le tableau (2)

* Tableau (2)

Produits	Temps de rétention (s)
CH_4	43
C_2H_4	63
C_2H_6	74
C_3H_6	115
CH_3SH	225
CH_2O	285
CH_3SCH_3	422

- Détermination quantitative : La détermination quantitative des produits de réaction a été opérée de la manière suivante :

On introduit une pression ou un volume soigneusement déterminé, d'un des produits de réaction dans le réacteur et l'on effectue une prise dans les mêmes conditions que celles de l'expérience. On peut alors facilement relier la concentration de la substance pure se trouvant dans le réacteur à la surface ou hauteur du pic chromatographique.

Remarque : ① Ayant observé une exaltation des pics des produits, d'autant plus importante que le diméthylsulfoxyde était en concentration élevée dans la cellule, les résultats ont été corrigés par l'utilisation d'une substance de référence.

② On a effectué en parallèle des analyses dans un chromatographe à catharomètre, afin d'étudier l'évolution du SO_2 , qui est un important produit de réaction.

IV - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE TYPE

Après avoir réalisé un vide adéquat dans le système, (fig 3) on ferme les robinets A et B et on ouvre le robinet 2. On introduit alors une pression d'oxygène dans la cellule. La lecture de la pression se fait au moyen des manomètres à mercure. On isole ensuite la cellule et on fait le vide dans le système. On injecte des quantités allant de 50 à 200 μ l de DMSO (Diméthylsulfoxyde) dans le réacteur et on enclanche le chronomètre. A intervalles rapprochés en début de réaction, on ouvre le robinet d'isolement et on opère une détente dans le tube V_2 préalablement vidé.

La vanne à gaz étant en position "charge", on met le robinet (5) dans la position d. On presse ensuite le piston de la vanne afin de réaliser l'injection dans le chromatographe, et on programme par la suite la température de la colonne. Immédiatement après l'injection on vide les volumes V_1 et V_2 et on remet la vanne sur la position "charge".

=====

R E S U L T A T S

=====

I - ETUDE DE LA FORMATION DU SULFURE DE DIMETHYLE

Le sulfure de diméthyle se forme en proportions appréciables dans la thermolyse du sulfoxyde de diméthyle. Comme l'étude cinétique de sa formation n'avait pu être réalisée dans les travaux précédemment effectués au laboratoire, nous avons d'abord tenté d'obtenir quelques informations sur ce point.

1°) Détermination de l'ordre initial et de la constante de vitesse :

L'évolution de la concentration en sulfure de diméthyle en fonction du temps est représentée sur la figure (4) pour diverses concentrations initiales en DMSO.

Si l'on porte le logarithme de la vitesse initiale (pente de la courbe concentration-temps à l'origine), en fonction du logarithme de la concentration initiale en DMSO, on obtient une droite (fig 5). Cette droite nous permet de calculer la constante de vitesse de formation du sulfure k_0 et l'ordre par rapport à la concentration en réactif.

En effet,

$$V_0 = k_0 [\text{DMSO}]_0^n$$

D'où

$$\log V_0 = \log k_0 + n_0 \log [\text{DMSO}]_0$$

n_0 = ordre dans les conditions initiales (ordre initial)

Les valeurs suivantes de k_0 et n_0 ont été calculées à 320°C

$$\begin{aligned} k_0 &= 0,982 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ n_0 &= 1,09 \end{aligned}$$

2°) Détermination de l'énergie d'activation :

Si l'on procède de la même manière et à d'autres températures, on obtient ainsi diverses valeurs de la constante de vitesse. La figure (6) décrit l'effet de la température sur la cinétique de formation du sulfure de diméthyle pour une même concentration initiale en DMSO ($6,02 \mu\text{mole/cm}^3$).

L'énergie d'activation E_a pour la formation du sulfure de diméthyle peut être calculée à l'aide de la relation d'ARRHENIUS,

$$\begin{aligned} k &= A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \\ \log k &= - \frac{E}{2,303RT} + \log A \\ \log k &= - \frac{E_a}{4,57T} + \log A \end{aligned}$$

La pente de la droite obtenue en portant $\log k$ en fonction de $1/T$ figure (7) nous a fourni une valeur de 34,2 Kcal/mole.

II - ESSAIS DE DESHYDROGENATION D'HYDROCARBURES EN C₄

L'emploi d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène sulfureux (H_2S), permet selon H. VADEKAR & S. PASTERNAK une déshydrogénation sélective d'hydrocarbures en C_4 . L'élément soufre était selon eux responsable des rendements élevés obtenus, nous avons entrepris une étude similaire sur le butane et le butène en utilisant cette fois une autre molécule soufrée telle que le sulfoxyde de diméthyle.

N'ayant pas pu atteindre les conditions de températures requises, les résultats expérimentaux ne nous ont pas permis de vérifier la théorie proposée par VADEKAR & PATERNAK. Cependant on a constaté que la présence de faibles quantités d'oxygène accélèrent sensiblement la vitesse de décomposition du DMSO.

III- PYROLYSE DU DMSO EN PRESENCE D'OXYGENE EN FAIBLES QUANTITES

L'évolution cinétique des principaux produits de décomposition du DMSO a été étudiée en présence de diverses pressions en oxygène (jusqu'à 38 Torr) et à plusieurs températures.

1°) Nature des produits de pyrolyse :

Les produits principaux de pyrolyse du DMSO additionnés de faibles quantités d'oxygène sont les mêmes que ceux qui apparaissent dans la thermolyse du DMSO pur, à savoir le méthane, l'éthylène, le propylène, l'anhydride sulfureux et le sulfure de diméthyle.

Cependant à côté des produits principaux on détecte la formation d'éthane et de formaldéhyde.

2°) Influence de la pression initiale en oxygène :

L'évolution des quatre produits (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 et DMS) à 340°C est schématisée dans les figures (8), (9), (10) et (11). On constate que la présence d'oxygène active toujours la formation de méthane, éthylène et propylène et ce, quelle que soit la quantité d'oxygène mise en jeu (pression maximale utilisée : 23 Torr).

Dans le cas du DMS au contraire, les fortes pressions en oxygène inhibent sa formation.

L'évolution de l'anhydride sulfureux ne figure pas dans cette série de résultats par suite de l'absence de réponse sur le détecteur à ionisation de flamme.

Les pentes à l'origine des courbes donnant les concentrations en fonction du temps représentées dans les figures (8), (9), (10) et (11) nous fournissent les valeurs des vitesses initiales de formation des produits considérés à 340°C. Ces valeurs V_0 sont reprises dans le tableau (3) ainsi que celles calculées à partir des courbes similaires obtenues à 320°C et 300°C.

Tableau ③

a) $T = 300^{\circ}\text{C}$ - Vitesse en $\mu\text{mole}/\text{cm}^2\text{mn}$

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	4	12	20	32	38	48
$V_{(\text{H}_2, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	6,25	5,88	5,26	8,33	89,5	200	67
$V_{(\text{C}_2\text{H}_4, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	2,78	3,84	1,78	1,19	0,8	77	10
$V_{(\text{C}_2\text{H}_6, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	0	-	4	1,9	1,51	100	-
$V_{(\text{C}_3\text{H}_8, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	2,27	1,77	1,39	1,04	-	100	-
$V_{(\text{DMs}, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	2,94	7,15	16,7	33,4	10	4,46	-
$V_{(\text{CH}_2\text{O}, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	0	-	0,28	2,65	2,17	-	-

b) $T = 320^{\circ}\text{C}$

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	7,5	9,5	12	19	26	3,5
$V_{(\text{H}_2, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	8,96	18,6	26	110	400	150	-
$V_{(\text{C}_2\text{H}_4, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	9,2	14,3	25	57,2	123	66	-
$V_{(\text{C}_2\text{H}_6, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	5,56	-	16,65	40	100	50	7,74
$V_{(\text{DMs}, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	1,12	-	9,15	5,33	4,58	3,56	1,82

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	7,5	12,5	15,4	20,4	-	-
$V_{(\text{SO}_2, \text{O}_2)} \cdot 10$	8,06	14,3	100	200	300	-	-

c) $T = 340^{\circ}\text{C}$

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	5,5	9	10,5	12	17	23
$V_{(\text{H}_2, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	18,3	21,4	32,6	53,6	350	200	92,5
$V_{(\text{C}_2\text{H}_4, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	11,5	14,2	23	-	3,75	15	7,5
$V_{(\text{C}_3\text{H}_8, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	2,06	2,38	3,12	-	-	7,15	6,25
$V_{(\text{DMs}, \text{O}_2)} \cdot 10^2$	5,13	7,7	13,7	1,285	-	4,7	4,12

Comme il a été établi précédemment, on a porté dans les figures (12), (13), (14) les rapports vitesse initiale en présence d'oxygène/vitesse initiale en absence d'oxygène, $V_{mH, O_2} / V_{mH}$, en fonction des pressions initiales en oxygène afin de mettre en évidence l'effet de l'oxygène.

L'examen des figures (12), (13), (14) permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le rapport $V_{mH, O_2} / V_{mH}$ évolue de la même manière pour le méthane, l'éthylène, le propylène et l'anhydride sulfureux. Ce dernier a été étudié uniquement à 320°C dans des expériences complémentaires utilisant un chromatographe à catharomètre.

- Les maximas se produisent à des pressions en oxygène d'autant plus basses que la température est plus élevée.

- Dans le cas du sulfure de diméthyle, le maximum est atteint pour des pressions en oxygène inférieures à celles correspondant au maximum des autres produits. Celui-ci coïncide avec le début d'accroissement du rapport $V_{mH, O_2} / V_{mH}$ des autres produits de réaction.

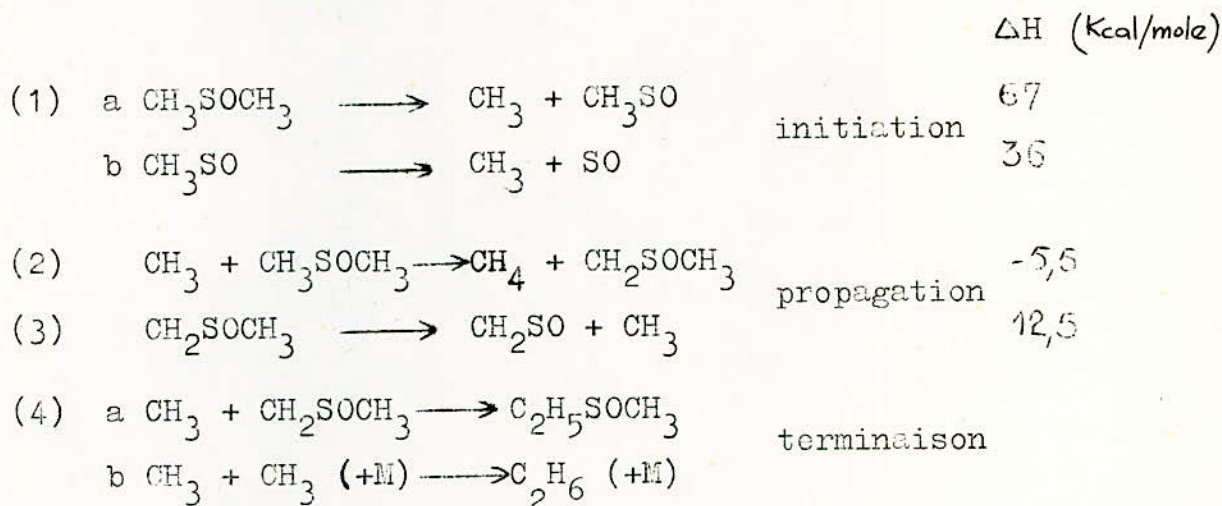
- La courbe de vitesse de formation du formaldéhyde se superpose à celle du sulfure de diméthyle alors que celle de l'éthane évolue de la même manière que CH_4 , C_2H_4 ... (fig 15). Les quantités de formaldéhyde et d'éthane observées aux températures de 320°C et 340°C étaient trop faibles pour pouvoir en étudier leur évolution en fonction du temps.

=====

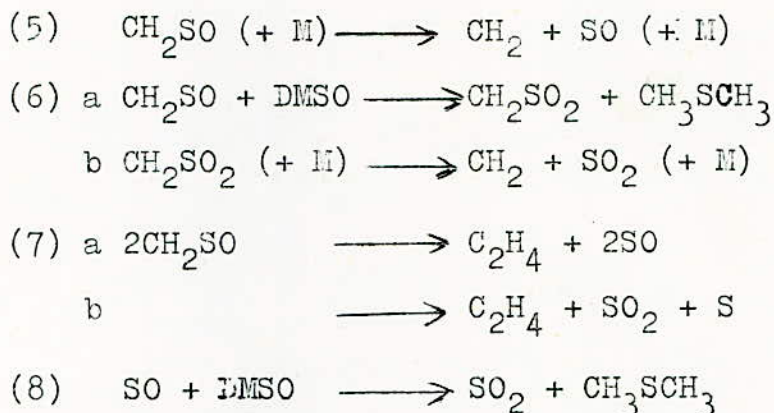
D I S C U S S I O N

I- RESULTATS ANTERIEURS SUR LA THERMOLYSE DU SULFOXYDE DE DIMETHYLE

A la suite des travaux menés précédemment au laboratoire (3) on a proposé le mécanisme en chaîne suivant, pour la décomposition du sulfoxyde de diméthyle.



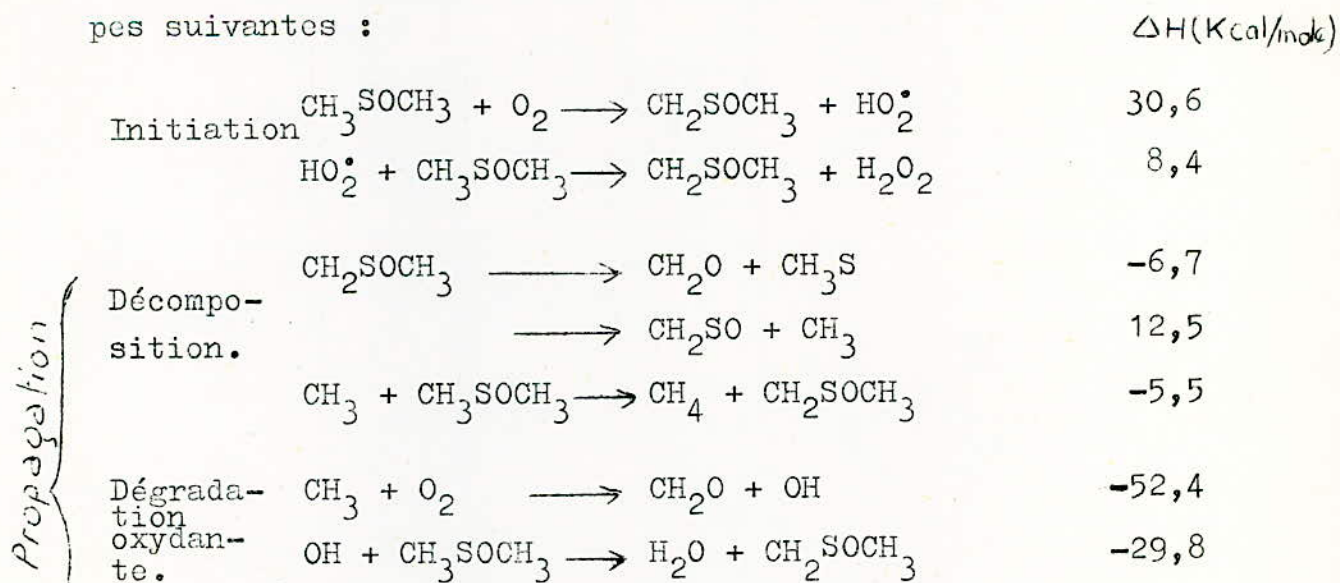
La formation du méthane provient essentiellement de l'étape de propagation (2) et s'effectue avec un ordre proche de 1 en fonction de la concentration en sulfoxyde. La constante de vitesse et l'énergie d'activation pour la formation du méthane sont respectivement $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 318°C et $49,4 \text{ Kcal/mole}$. Le processus de formation de l'éthylène et de l'anhydride sulfuré était moins évident, mais on a de bonnes raisons de croire qu'ils sont issus l'un et l'autre des réactions ultérieures de l'espèce CH_2SO puisque leurs quantités évoluaient toujours de manière parallèle, quelles que soient les conditions expérimentales.



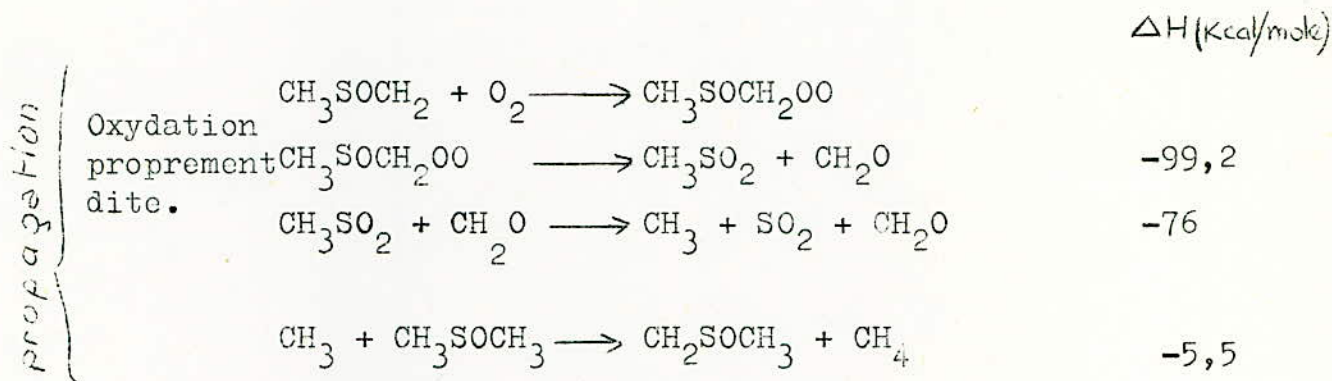
D'autres possibilités de formation, de l'anhydride sulfureux et de l'éthylène ont été envisagées, mais n'ont encore pu être confirmées expérimentalement.

Il est cependant essentiel de faire remarquer que l'évolution cinétique des deux produits précités suit la même loi que celle de la formation du méthane.

En présence d'oxygène, on doit en outre considérer les étapes suivantes :



Propagation



Terminaison. Destruction 2 à 2 des radicaux

Au point de vue énergétique, on constate que la réaction d'oxydation proprement dite est nettement favorisée par comparaison avec les réactions de décomposition ou de dégradation oxydante. Comme elle implique une réaction bimoléculaire, elle ne prendra de l'importance qu'à des pressions suffisantes en oxygène.

L'exaltation des vitesses initiales de formation de CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , SO_2 avec l'augmentation de la pression en oxygène s'explique par le fait que ce dernier accroît la vitesse initiale des chaînes.

Le radical HO_2^\bullet formé dans l'étape d'initiation évoluera en H_2O_2 par arrachement d'un atome d'hydrogène. Ce peroxyde d'hydrogène formé est relativement stable aux températures inférieures à 350°C (6).

Le formaldéhyde observé à 300°C peut soit provenir de la réaction du radical méthyle avec l'oxygène (7), soit de la réaction de CH_2SOCH_3 avec O_2 , soit encore par oxydation de

l'éthylène comme l'a montré KNOX (8). Ceci expliquerait pourquoi $V_{C_2H_4, O_2} / V_{C_2H_4}$ reste anormalement faible jusqu'à des pressions de 30 Torr en oxygène.

Enfin le formaldéhyde pourrait encore se former simplement par décomposition unimoléculaire de CH_2SOCH_3 . Bien que l'accumulation en CH_2O se fasse dans des proportions cent fois plus faibles que celles des autres produits, il est significatif de constater qu'elle se produit juste avant l'augmentation de la vitesse de formation de CH_4 , C_2H_4 ... (voir figures 14, 15).

L'accumulation d'un intermédiaire peu stable (péroxyde, aldéhyde) a souvent été mise en évidence dans l'oxydation lente des hydrocarbures (8).

A des concentrations suffisantes en oxygène, cet intermédiaire peut être à l'origine de ramifications dégénérées puisqu'il donne naissance à deux radicaux :



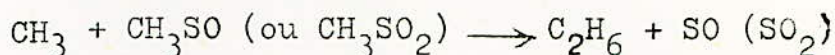
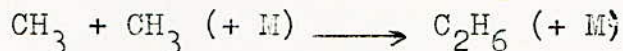
Ces deux radicaux initieront à leur tour de nouvelles chaînes. On comprend alors que les vitesses initiales de formation de CH_4 , C_2H_4 , SO_2 , C_3H_6 soient exaltées.

Pendant, étant donné la forte affinité de l'oxygène pour les radicaux, nous aurons de plus en plus de radicaux oxygénés dans le milieu au fur et à mesure que la pression en oxygène augmente.

Comme ces radicaux oxygénés se recombinaient très efficacement à la paroi, il s'ensuivra une diminution de leur nombre lorsque $P(O_2)$ augmente ainsi qu'un ralentissement des vitesses de formation des principaux produits.

Ainsi s'expliquent les maxima des courbes $V_{mH, O_2}/V_{mH}$ en fonction de $P(O_2)$.

La formation importante d'éthane à 300°C peut s'expliquer partiellement par les réactions de terminaison suivantes :



Ou encore par des réactions produisant le radical éthyle, lequel peut arracher un atome d'hydrogène.

De même la formation du sulfure de diméthyle trouverait en partie son origine dans des réactions de recombinaison des radicaux CH_3 et CH_3S .

Si l'on prend en considération l'énergie d'activation de sa formation en absence d'oxygène **ainsi** que l'apparition du maximum pour de plus faibles pressions en oxygène (fig. 12, 13, 14), on doit bien admettre que le sulfure de diméthyle se forme dans des processus différents de ceux des autres produits. Aucune explication n'a pu être formulée jusqu'à présent.

=====

C O N C L U S I O N S

=====

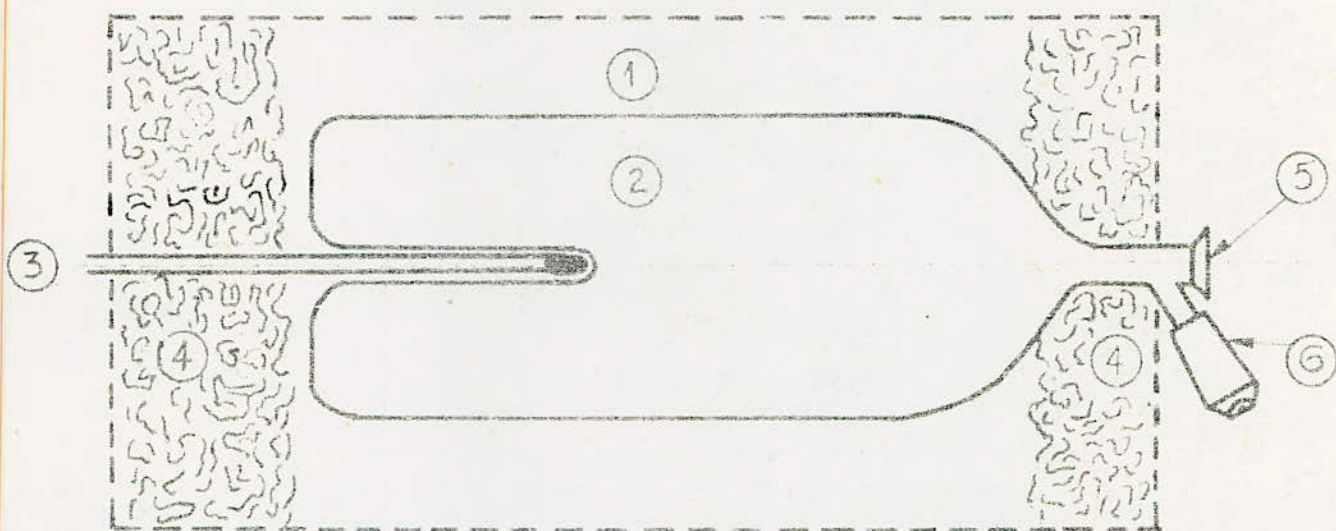
Malgré les nouveaux résultats obtenus pour l'évolution du sulfure de diméthyle, son mécanisme de formation n'a pu cependant être élucidé de manière définitive.

Nous avons montré expérimentalement que la décomposition du sulfoxyde de diméthyle est facilitée par des pressions d'oxygène de l'ordre de 20 à 40 Torr suivant les conditions de températures. Ceci implique que l'oxygène fait apparaître un nouveau processus **d'initiation** essentiellement homogène, qui traduit le rôle accélérateur de O_2 . C'est un phénomène qui a déjà été observé dans le cas des hydrocarbures et qui a donné lieu à la technique du craquage oxydant.

=====

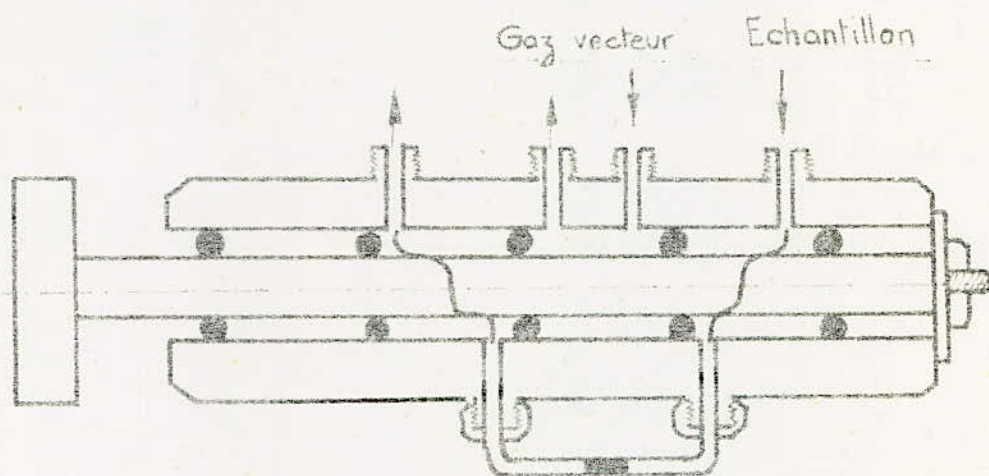
CELLULE DE REACTION

- Fig 1 -

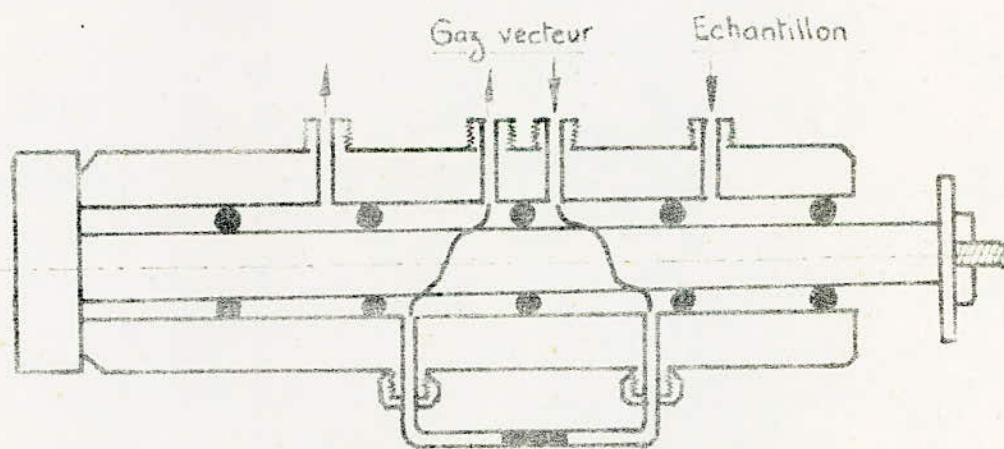


- ① Four
- ② Cellule en pyrex
- ③ Thermocouple
- ④ Laine de verre
- ⑤ Septum d'introduction
- ⑥ Robinet d'isolement en téflon "Rotaflo"

VANNE A GAZ



"Charge"



"Injection"

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE

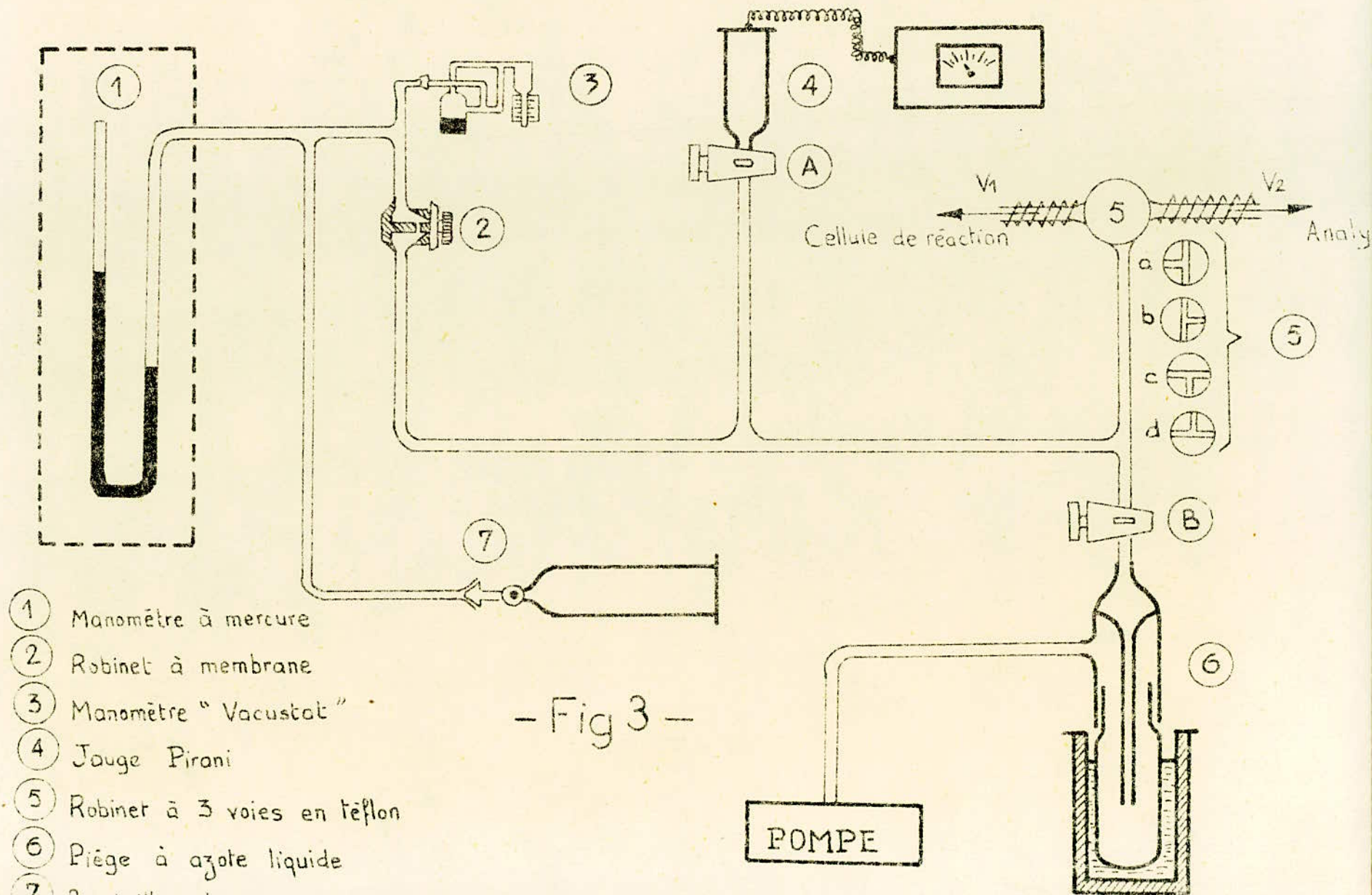


Tableau (4)

a) $T = 300^{\circ}\text{C}$

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	4	12	20	32	38	48
$\frac{V_{\text{CH}_4, \text{O}_2}}{V_{\text{CH}_4}}$	1	0,94	0,845	1,33	14,3	32	10,7
$\frac{V_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{O}_2}}{V_{\text{C}_2\text{H}_6}}$	1	1,38	0,64	0,428	0,288	27,7	3,6
$\frac{V_{\text{O}_2, \text{O}_2}}{V_{\text{O}_2}}$	1	2,44	5,68	11,35	3,4	1,5	/

b) $T = 320^{\circ}\text{C}$

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	7,5	9,5	12	13	26	3,5
$\frac{V_{\text{CH}_4, \text{O}_2}}{V_{\text{CH}_4}}$	1	2,08	2,8	12,3	41,6	16,7	/
$\frac{V_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{O}_2}}{V_{\text{C}_2\text{H}_6}}$	1	1,55	2,72	5,67	13,4	7,15	/
$\frac{V_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2}}{V_{\text{C}_2\text{H}_2}}$	1	/	3	7,2	18	9	1,39
$\frac{V_{\text{O}_2, \text{O}_2}}{V_{\text{O}_2}}$	1	/	8,2	4,76	4,07	3,18	1,62

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	7,5	12,5	17,4	20,4	-	-
$\frac{V_{\text{O}_2, \text{O}_2}}{V_{\text{O}_2}}$	1	1,78	12,4	24,8	37,2	-	/

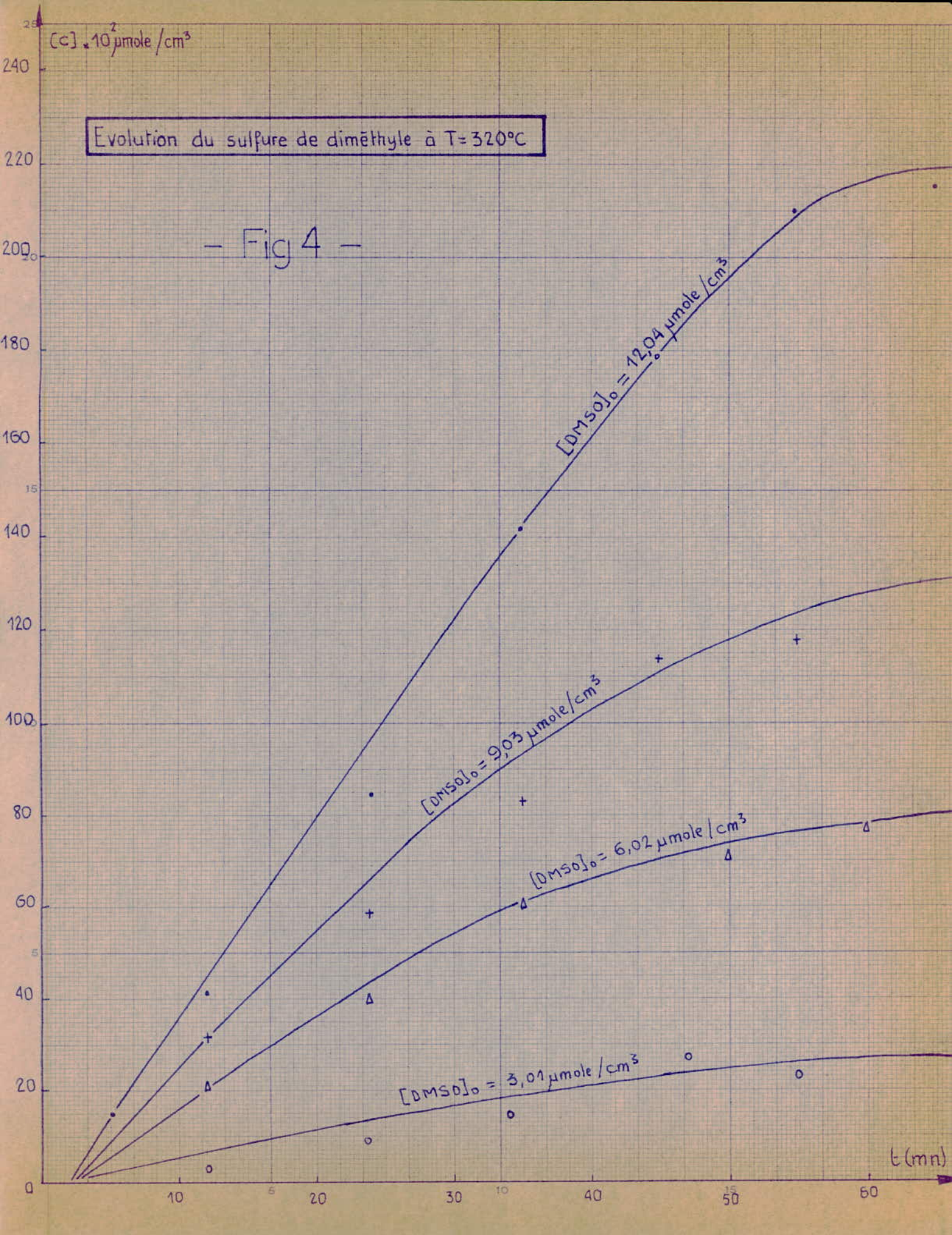
c) $T = 340^{\circ}\text{C}$

$P_0(\text{O}_2)$ mmHg	0	5,5	9	10,5	12	17	23
$\frac{V_{\text{CH}_4, \text{O}_2}}{V_{\text{CH}_4}}$	1	1,17	1,78	2,33	19,1	10,9	5,05
$\frac{V_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{O}_2}}{V_{\text{C}_2\text{H}_6}}$	1	1,235	2	/	3,26	13	6,5
$\frac{V_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2}}{V_{\text{C}_2\text{H}_2}}$	1	1,155	1,5	/	/	3,47	3,03
$\frac{V_{\text{O}_2, \text{O}_2}}{V_{\text{O}_2}}$	1	1,5	2,67	1,285	/	0,915	0,805

$[c] \cdot 10^2 \mu\text{mole}/\text{cm}^3$

Evolution du sulfure de diméthyle à $T=320^\circ\text{C}$

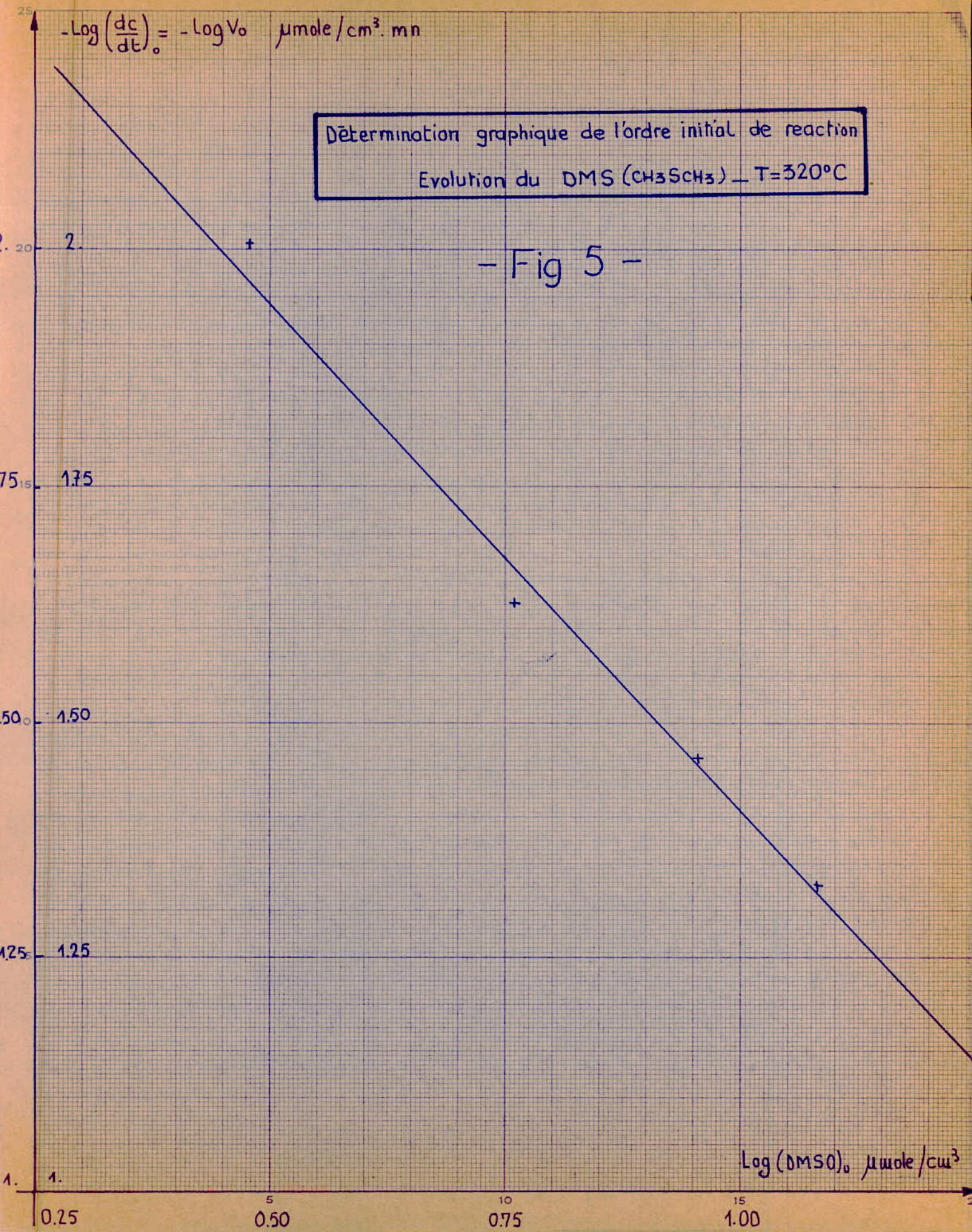
- Fig 4 -

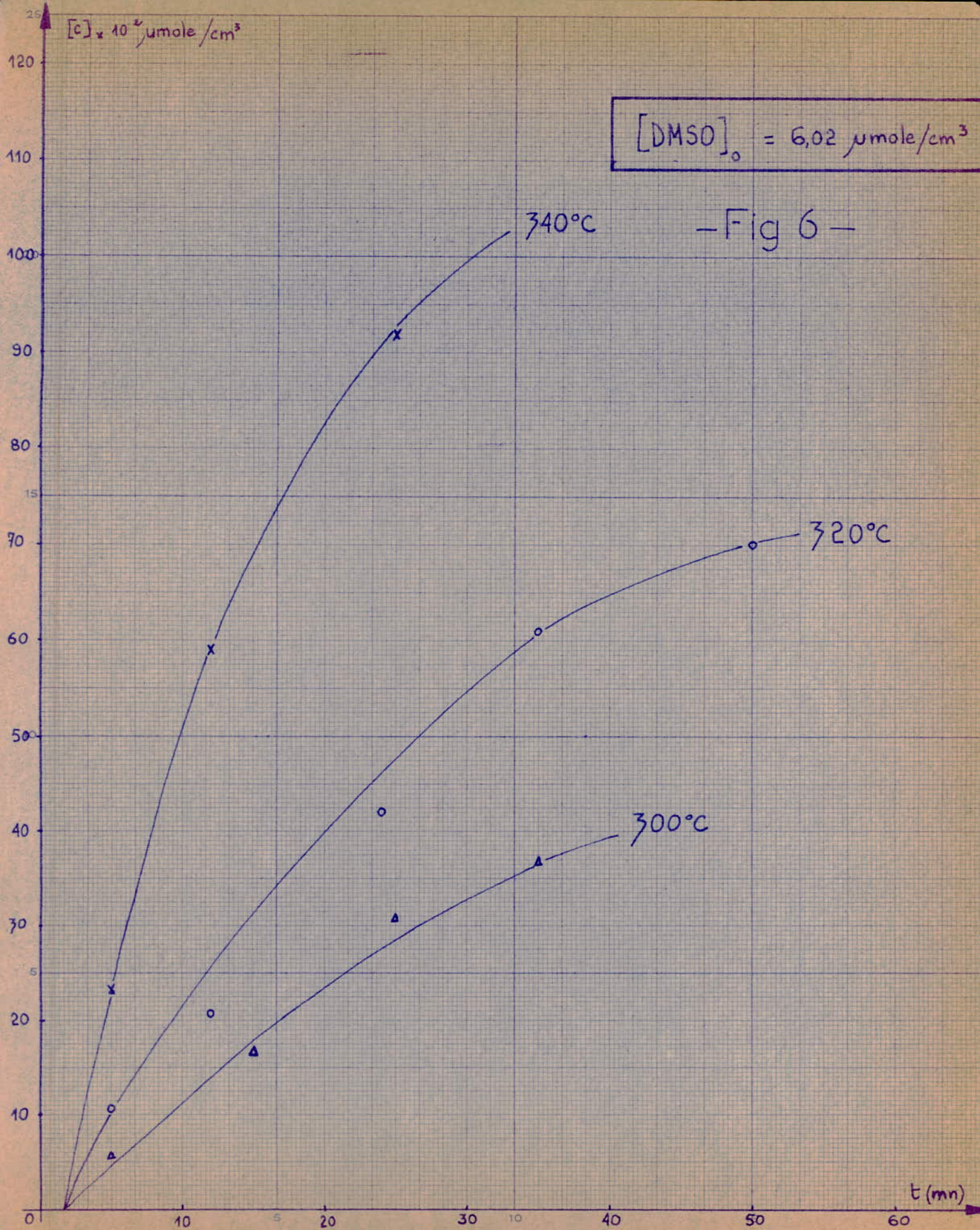


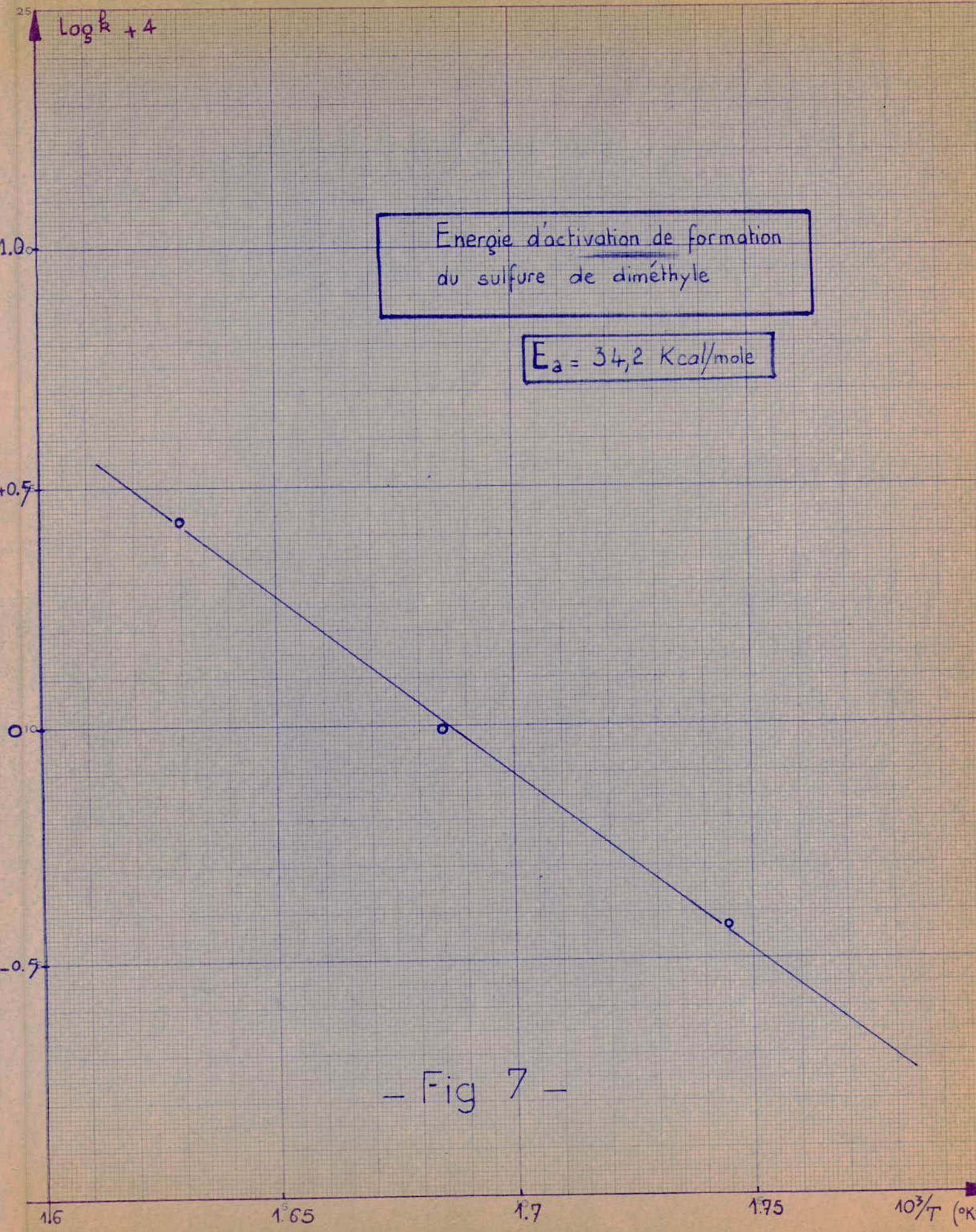
$$-\log\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 = -\log V_0 \quad \mu\text{mole}/\text{cm}^3 \cdot \text{mn}$$

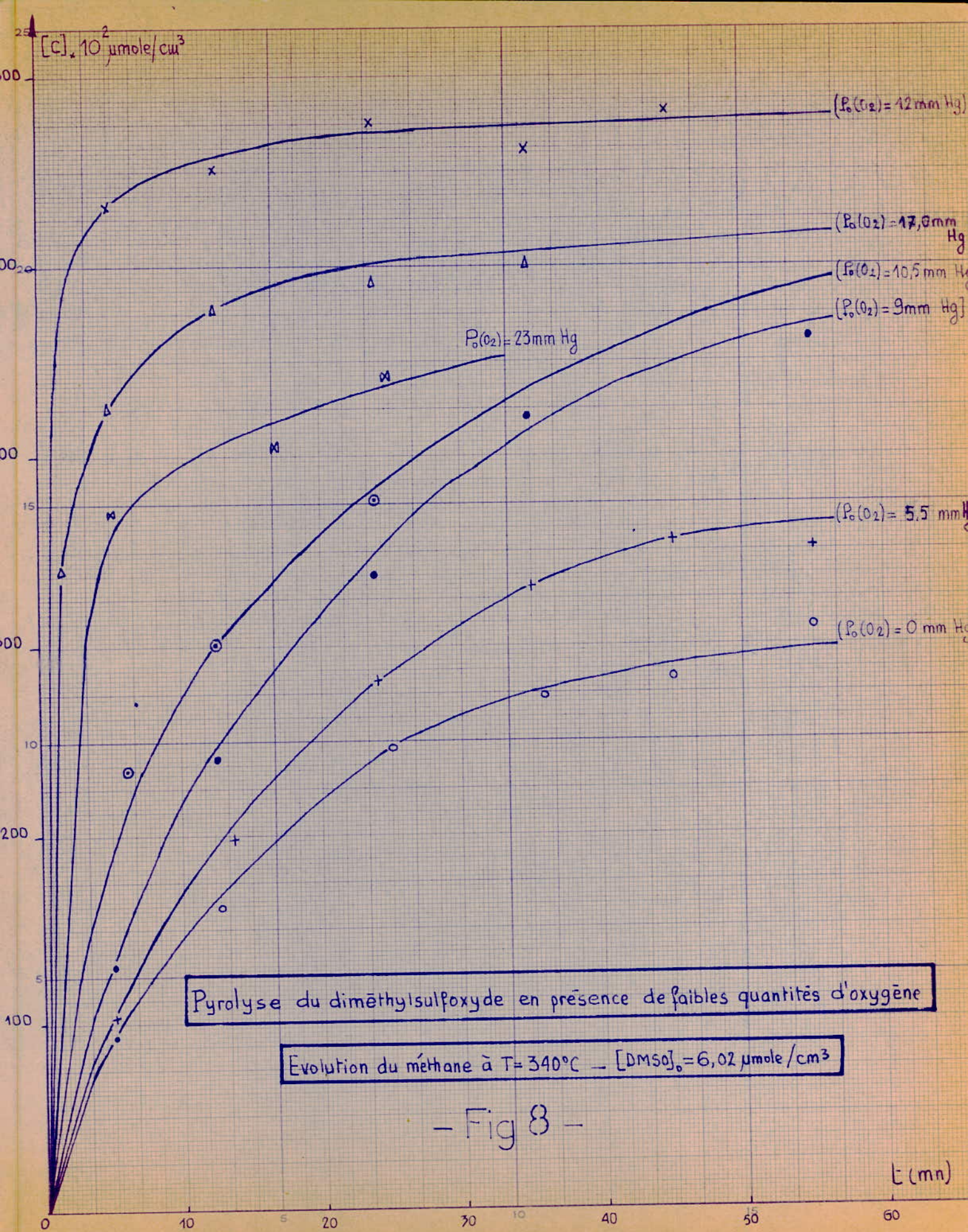
Détermination graphique de l'ordre initial de réaction
Evolution du DMS (CH3SCH3) - $T=320^\circ\text{C}$

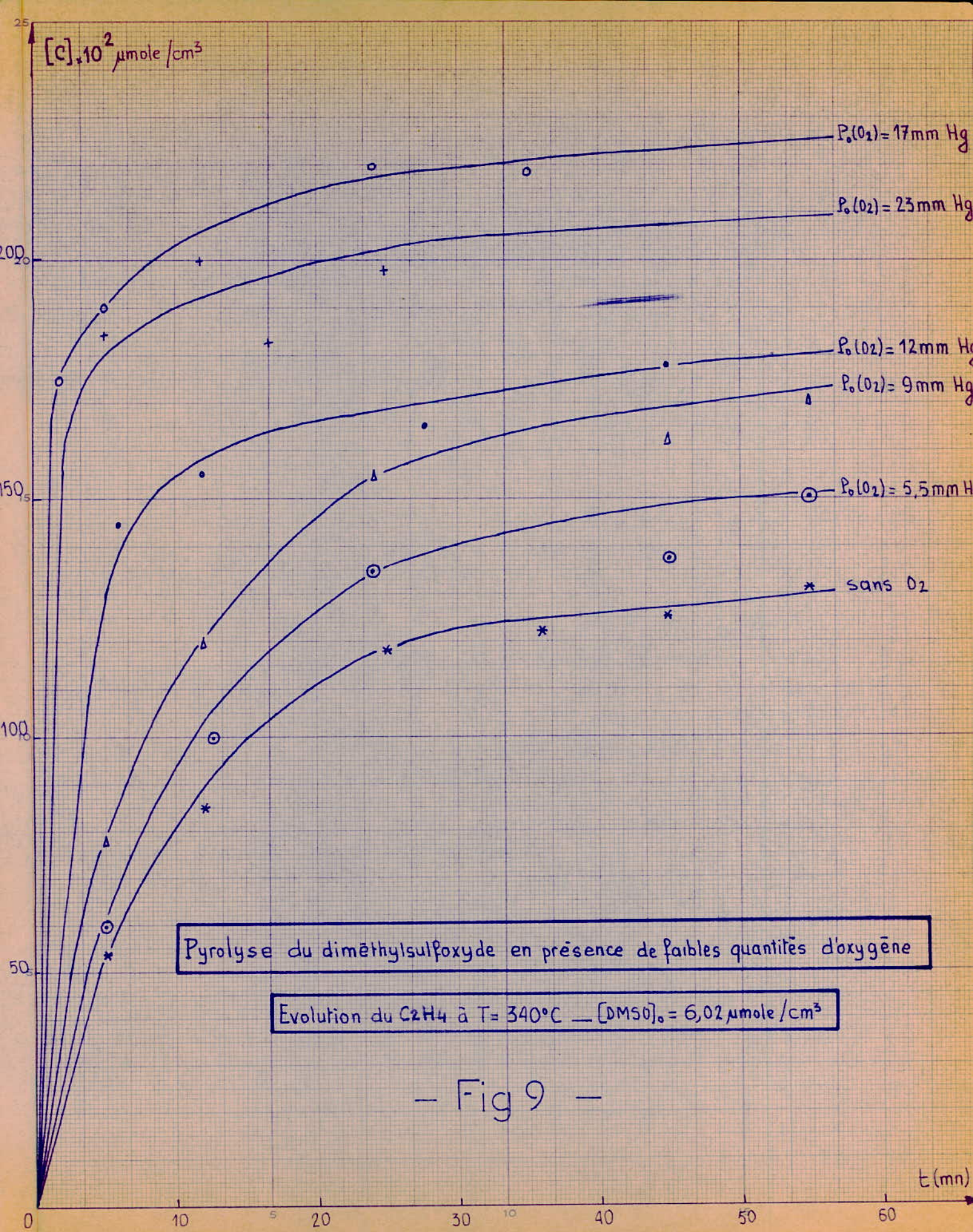
- Fig 5 -

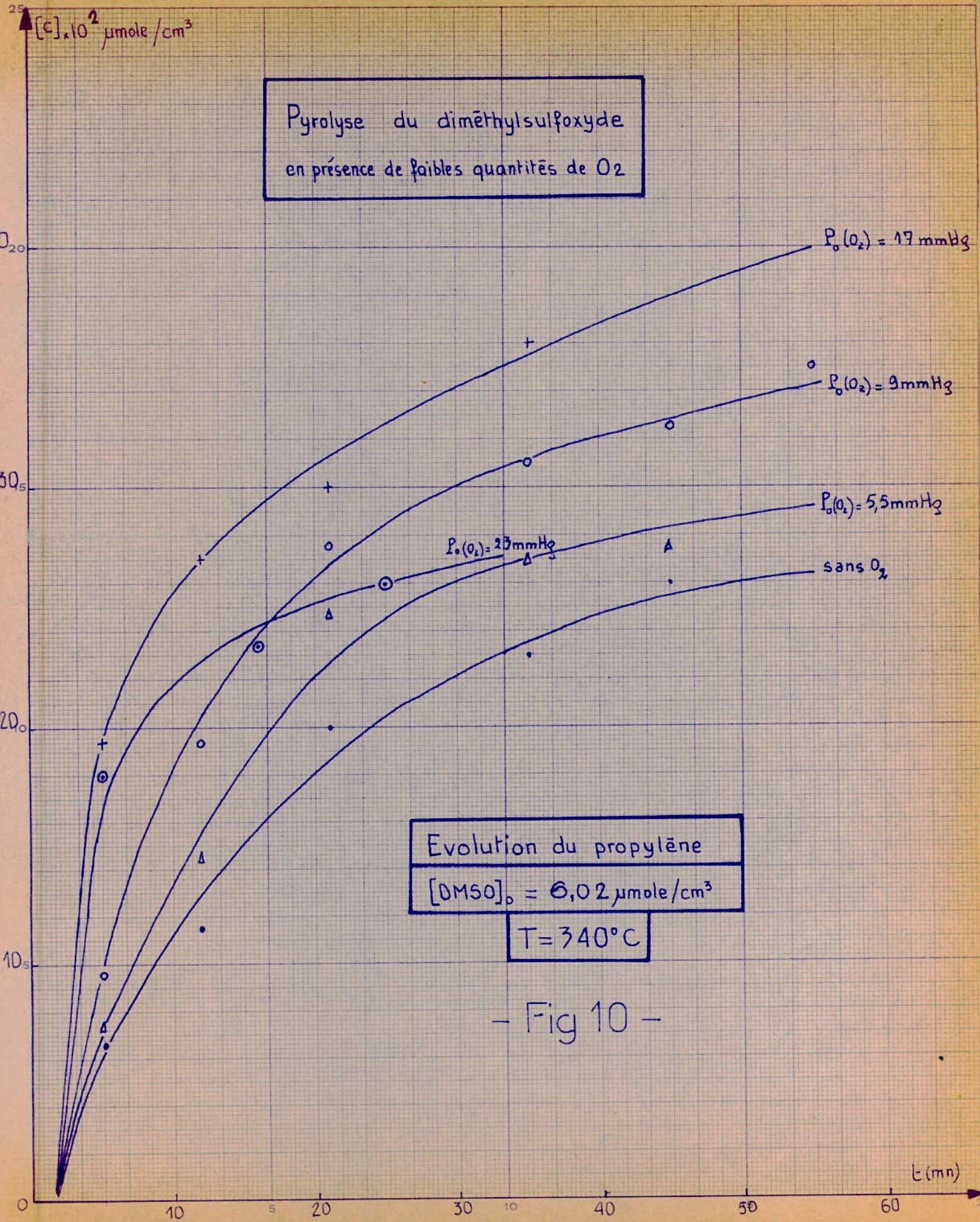










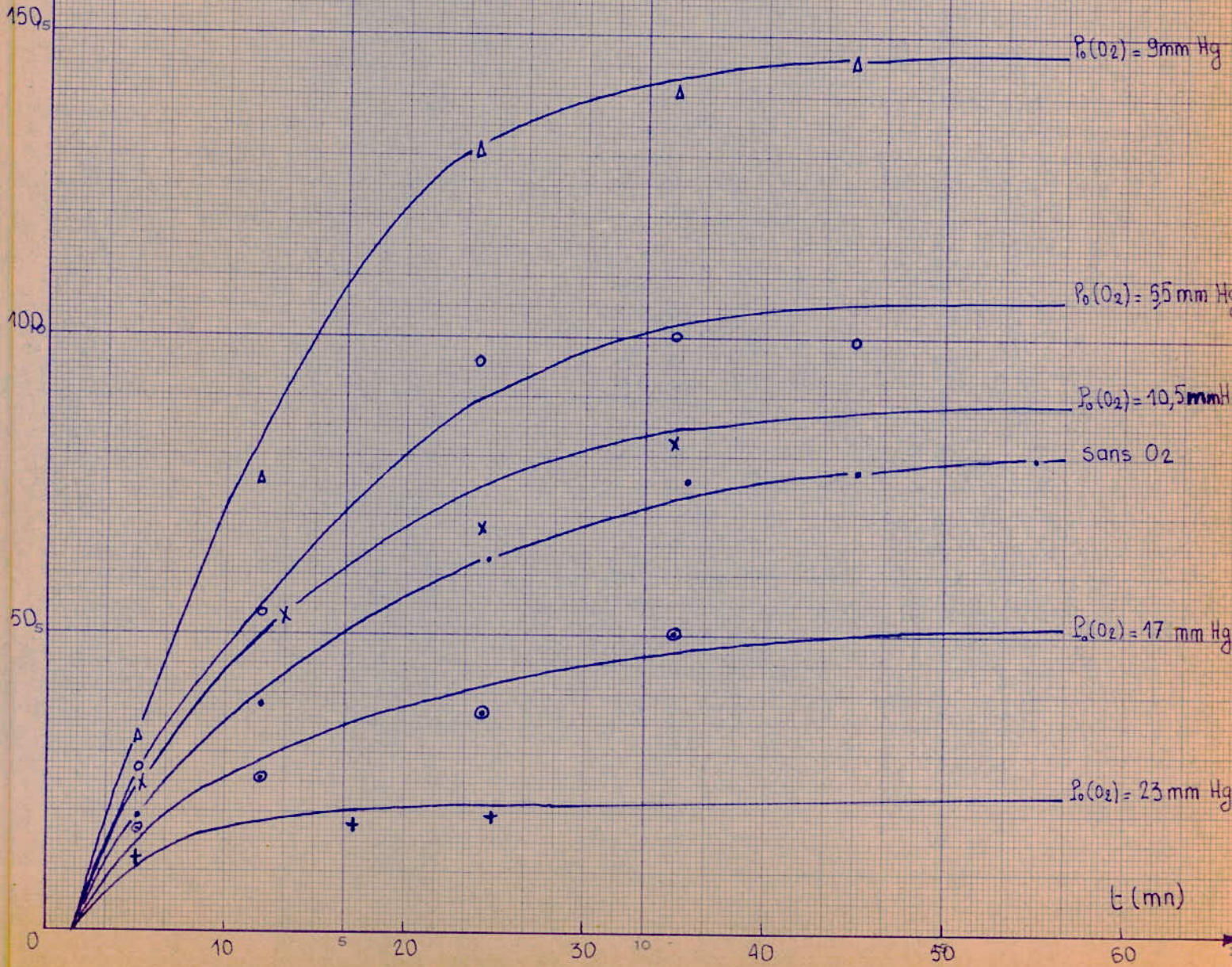


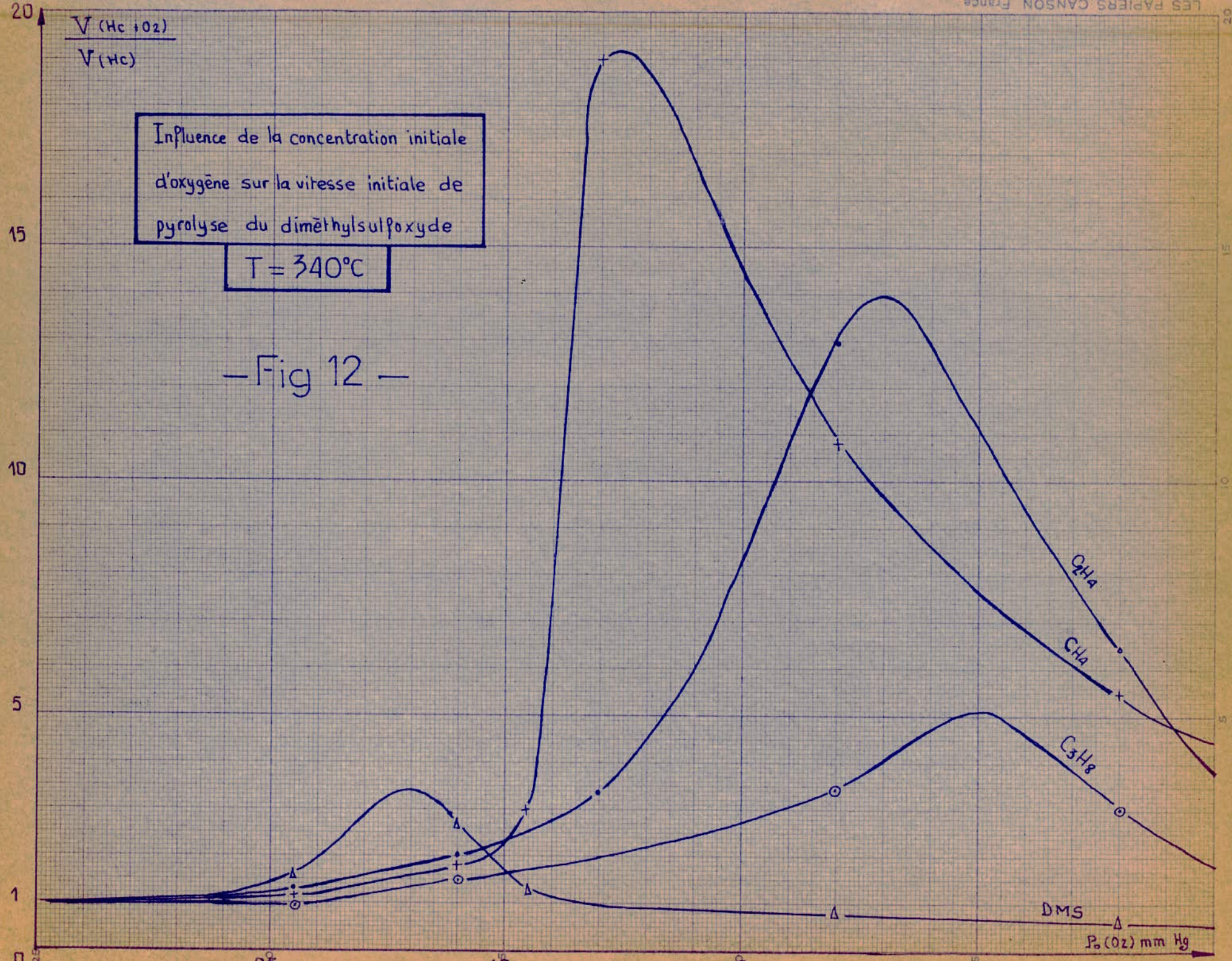
$[c], 10^2 \mu\text{mole}/\text{cm}^3$

Pyrolyse du diméthylsulfoxyde en présence de faibles quantités d'oxygène

Evolution du DMS — $[\text{DMSO}]_0 = 6,02 \mu\text{mole}/\text{cm}^3$ — $T = 340^\circ\text{C}$

— Fig 11 —



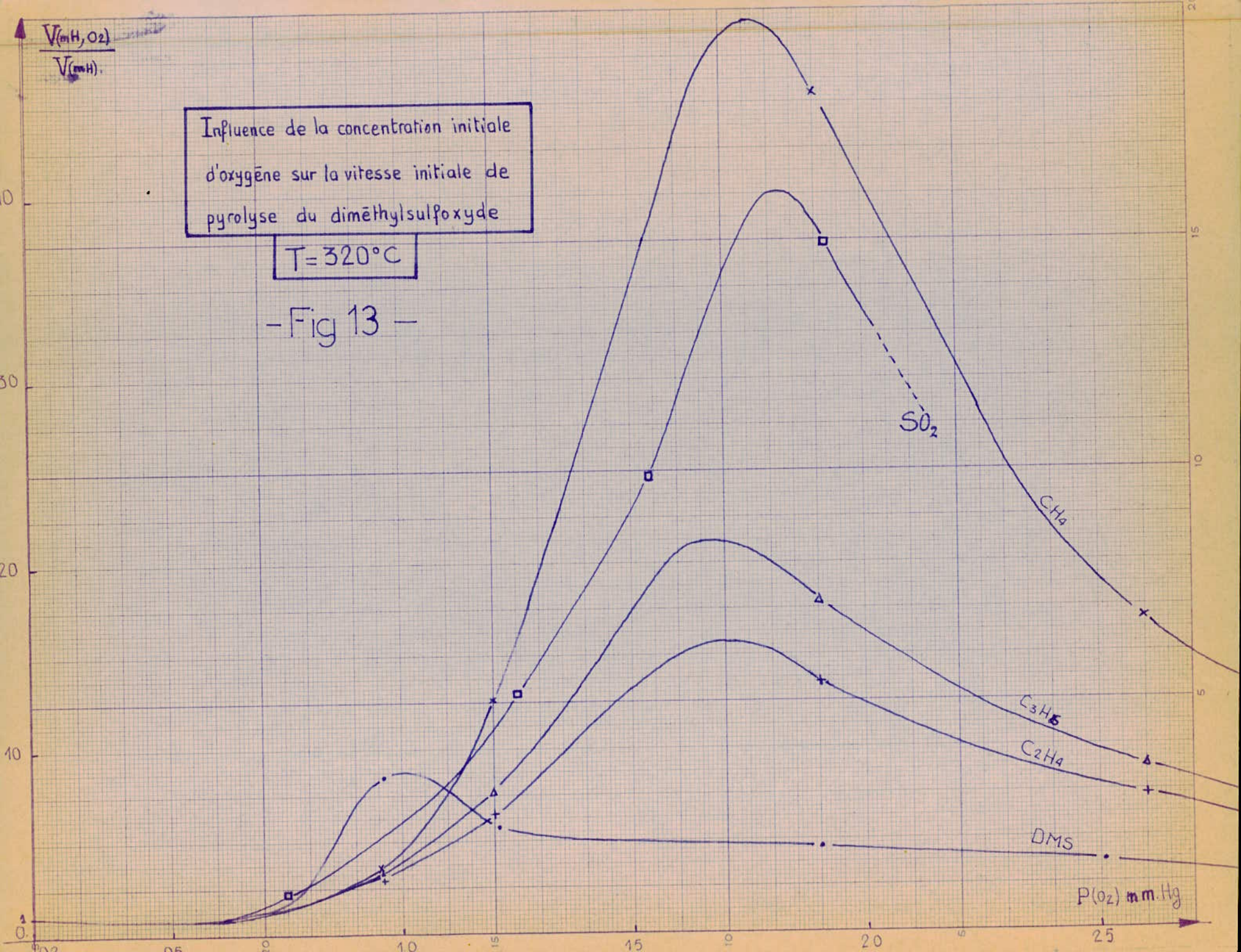


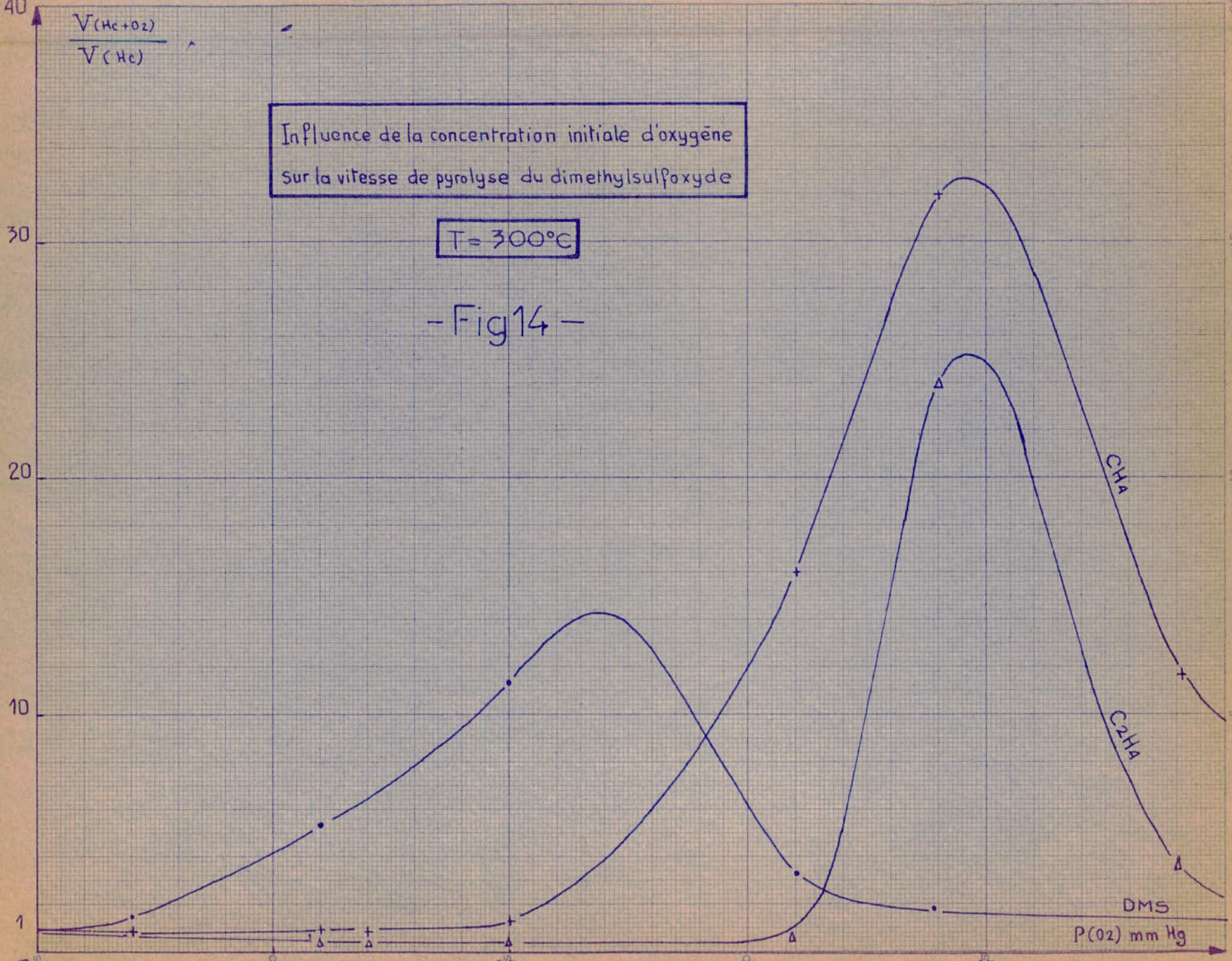
$$\frac{V_{(mH, O_2)}}{V_{(mH)}}$$

Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse initiale de pyrolyse du diméthylsulfoxyde

T = 320°C

- Fig 13 -

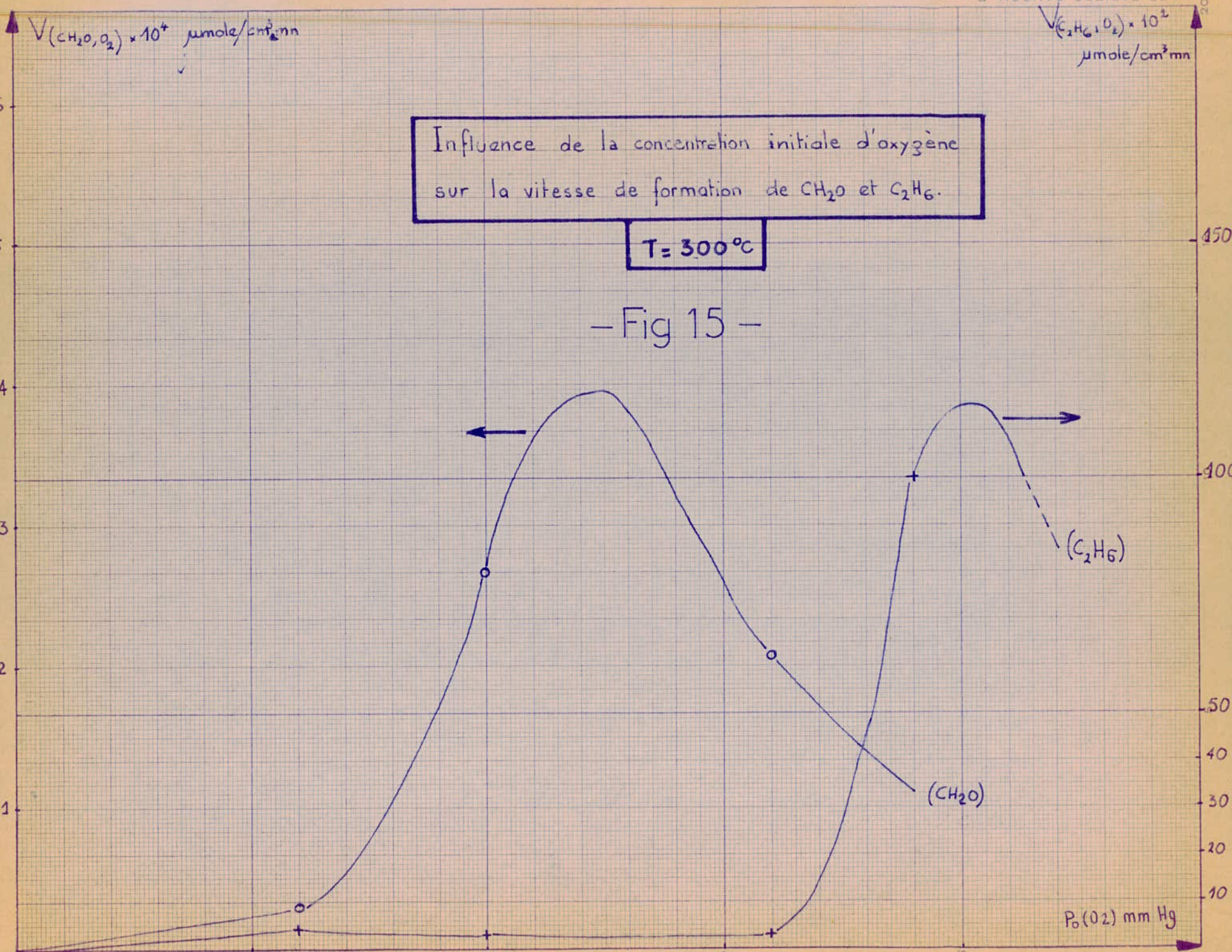




Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse de formation de CH₂O et C₂H₆.

T = 300°C

- Fig 15 -



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



- (1) N. ALLICHE & S. BELAIDOUNI projet de fin d'études
E.N.P.A 1971.
- (2) G. GEISLER & H. SALIE Z. Phys. Chem. Bd 242 251 1969.
- (3) F.C. THYRION & G. DEBECKER Int. J. Chem. Kinetics 1973.
- (4) R. MARTIN, M. NICLAUSE & M. DZIERZYNSKI
C.R. Acad. SC. 254 1786 1962.
- (5) P. GOLDFINGER, M. LETORT & M. NICLAUSE. "Contribution
à l'étude de la structure moléculaire". Desoer, Liège
(1947-48) p. 283.
- (6) S.W. BENSON, Thermochemical Kinetics, Wiley 1968.
- (7) A. FISH Quart. Rev. 18 243 1964.
- (8) P.G. ASHMORE, F.S. DAINTON & T.M. SUGDEN. Photochemistry
and Reaction Kinetics, Cambridge. Univ. Press 1967, p 271.
- (9) M. VADEKAR & I.S. PASTERNAK, Research Department,
Imperial Oil Enterprises Ltd, Sarnia, Ontario.



