

Pyrolyse du 1,2-dichloroéthane vers 500 °C

M. Salouhi¹, P.M. Marquaire² et G.M. Côme^{2,*}

¹ Département Génie des Procédés, École Mohammadia d'Ingénieurs,
avenue Ibn Sina, BP. 765, Agdal, Rabat, Maroc

² Département de Chimie-Physique des Réactions, UMR 7630 du CNRS, INPL-ENSIC
et Université de Nancy I, 1 rue Grandville, BP. 451, 54001 Nancy cedex, France

(Reçu le 23 février 1998 ; accepté le 27 janvier 1999)

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

La pyrolyse du 1,2-dichloroéthane (DCE) a été étudiée à très faible conversion (10^{-5} - 10^{-6}) à l'aide d'un réacteur continu parfaitement agité, à 520° et 490° C, des pressions de DCE comprises entre 6 et 17 Torr, et des temps de passage compris entre 1,3 et 7 s. Selon la nature des parois du réacteur (neuves ou conditionnées) et la température, on observe ou non une période d'induction pour la réaction. Les résultats expérimentaux sont interprétés à l'aide d'un mécanisme radicalaire homogène en chaînes longues, complété par des réactions de terminaison hétérogènes. Des valeurs de paramètres cinétiques homogènes et hétérogènes sont déduites des données expérimentales.

mots-clés : 1,2-dichloroéthane, pyrolyse, période d'induction, mécanisme radicalaire, effets de parois

ABSTRACT

The pyrolysis of 1,2-dichloroethane (DCE) was studied at very low conversion (10^{-5} - 10^{-6}) by means of a perfectly stirred reactor at 520 and 490°C, at pressures of DCE between 6 and 17 Torr and space times between 1.3 and 7s. According to the nature of the reactor walls (new or conditioned) and to the temperature, an induction period is, or is not observed. Experimental results are explained by an homogeneous long chain free radical mechanism, completed by heterogeneous termination reactions. Values of homogeneous and heterogeneous kinetic parameters are deduced from the experimental results.

key words : 1,2-dichloroethane, pyrolysis, induction period, free radical mechanism, wall effects

INTRODUCTION

La pyrolyse en phase gazeuse du 1,2-dichloroéthane $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, en abrégé DCE, revêt une grande importance économique, puisqu'il s'agit de la principale réaction industrielle de fabrication du chlorure de vinyle monomère. La maîtrise du procédé passe par une bonne connaissance des différents facteurs susceptibles d'influer sur la réaction, par l'élucidation de son mécanisme et l'obtention de lois cinétiques qualitatives et quantitatives.

Dans les études antérieures de cette réaction [1-4], on a notamment des irreproductibilités de la réaction, des effets de la nature et de l'étendue des parois du réacteur, des effets accélérateurs causés par l'addition de petites quantités de différentes molécules. Ces observations ont été interprétées par différents mécanismes, généralement radicalaires en chaînes pour l'essentiel avec, selon les auteurs, une part moléculaire significative (déshydrochloration $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}+\text{HCl}$) ou l'intervention de réactions impliquant les parois du réacteur.

Il paraissait donc intéressant d'appliquer à cette pyrolyse la technique mise au point au laboratoire d'étude des réactions en phase gazeuse à *très faible avancement* à l'aide d'un réacteur continu agité [5-6], ou ailleurs à l'aide d'un réacteur tubulaire [7]. Avec cette technique, si l'on est dans le cas d'une réaction radicalaire en chaînes, on devrait observer à suffisamment faible conversion, conformément à la théorie [8], la période d'induction vraie de la réaction, c'est-à-dire l'établissement de l'état quasi-stationnaire pour les atomes et radicaux libres. L'étude de l'influence des conditions opératoires sur cette période d'induction apporterait des informations sur les réactions d'amorçage et de terminaison impliquées dans le mécanisme et en particulier permettrait de déceler la participation de réactions hétérogènes (effets de parois). Par contre, si la réaction se déroule en une seule étape élémentaire moléculaire prépondérante, on ne devrait pas observer alors de période d'induction.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La réaction a été mise en oeuvre dans un réacteur continu agité par des jets gazeux [9-10] et fonctionnant en régime permanent. Le réacteur a été construit en verre Pyrex; de forme sphérique, il a un volume de $86,5 \text{ cm}^3$ et un rapport surface/volume voisin de $1,3 \text{ cm}^{-1}$. Le diamètre des quatre buses d'injection est de $0,3 \text{ mm}$. Avec ces caractéristiques géométriques, on peut considérer que le réacteur est parfaitement agité pour des temps de passage compris entre $0,8$ et 7 s [10]. Un préchauffage annulaire est intégré à ce réacteur [11], ce qui permet de faire arriver les gaz à la température de réaction et d'éliminer ainsi tout gradient de température dans le réacteur. La réaction a été étudiée à des pressions de DCE comprises entre 6 et 17 Torr , des temps de passage entre $1,3$ et 7 s , et des températures de 520 et 490°C . Le DCE provient de la Société MERCK et a une pureté de $99,9\%$ (dichloro1,2-éthane pour la chromatographie) ; l'impureté principale est le dichloro 1,1-éthane, à une teneur inférieure à 60 ppm . L'analyse des produits de la réaction a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse, sur une colonne PORAPAK Q imprégnée à $0,5 \%$ de squalane, à la température de 120°C .

Une attention particulière a été apportée à la définition de l'état des parois du réacteur. Initialement, le réacteur a fait l'objet de rinçages à la soude, à l'acide nitrique, à l'eau, et enfin séchage. A la suite d'essais multiples, il a été possible d'obtenir deux états des parois conduisant à des résultats expérimentaux raisonnablement reproductibles :

-L'état qualifié de « *neuf* » est obtenu par élimination des dépôts carbonés sur les parois par combustion à l'air et mise sous vide; le réacteur est alors soumis à quelques réactions de pyrolyse de DCE à faible avancement, jusqu'à l'obtention de résultats reproductibles.

-L'état qualifié de « *conditionné* » résulte d'un traitement préliminaire analogue à celui du réacteur neuf (brûlage des dépôts carbonés, mise sous vide); par contre, après cette première phase, le réacteur est conditionné par des pyrolyses de DCE à forte sévérité, jusqu'à obtention de résultats reproductibles à faible avancement.

