

Mémoire / Full paper

# Étude de la décomposition thermique de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) dans un réacteur à écoulement rapide

Oumar Sanogo<sup>a,\*</sup>, Michael R. Zachariah<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut de recherche en sciences appliquées et technologies, Centre national de recherche scientifique et technologique (Irsat/CNRST), 03 BP 7047 Ouagadougou 03, Burkina Faso*

<sup>b</sup> *Center for NanoEnergetics Research (CNER) UMCP University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA*

Reçu le 12 novembre 2005 ; accepté après révision le 16 avril 2006

Available online 6 March 2007

## Résumé

La cinétique de décomposition de l'octaméthylcyclotétrasiloxane a été établie par couplage entre un réacteur à écoulement rapide et un système de prélèvement par formation de faisceau moléculaire. La constante de vitesse mesurée dans l'intervalle de température 1058–1197 K est de la forme  $k = 8,2 \pm 0,9 \times 10^{15} \exp(-38\,241 \pm 125/T \text{ (K)}) \text{ s}^{-1}$ . L'analyse des produits gazeux de pyrolyse suggère que l'élimination transannulaire de D1 serait la principale voie de décomposition du D4 et que le mécanisme établi par Davidson et al. devrait être étendu à des réactions de décomposition de D5 en D3 et D2, ainsi qu'à des étapes de formation de méthane pour rendre compte des résultats expérimentaux. *Pour citer cet article : O. Sanogo, M.R. Zachariah, C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## Abstract

**Fast-flow reactor study of the thermal decomposition of the octamethylcyclotetrasiloxane (D4).** The temperature-dependent kinetics of octamethylcyclotetrasiloxane decomposition has been determined by fast-flow reactor molecular beam sampling. The rate constant writes  $k = 8.2 \pm 0.9 \times 10^{15} \exp(-38\,241 \pm 125/T \text{ (K)}) \text{ s}^{-1}$  over the temperature range 1058–1197 K. Experimental gas phase products have been analysed: results suggest that transannular elimination of D1 is the main process of D4 decomposition and that the mechanism outlined by Davidson et al. is to be extended to the decomposition of D5 into D3 and D2, and to the steps of methane formation in order to explain the experimental results at higher degrees of conversion. *To cite this article: O. Sanogo, M.R. Zachariah, C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

*Mots-clés* : Octaméthylcyclotétrasiloxane ; Constante cinétique réactionnelle ; Thermolyse ; Réacteur *fast-flow*

*Keywords*: Octamethylcyclotetrasiloxane; Reaction rate constant; Thermolysis; Fast-flow reactor

## 1. Introduction

Les fluides organo-silicones constitués d'entités structurales  $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$  ont une grande variété d'applications (produits de beauté, élastomères, résines).

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [sanogo\\_oumar@hotmail.com](mailto:sanogo_oumar@hotmail.com) (O. Sanogo).

L'utilisation croissante des polysiloxanes dans la technologie macromoléculaire a conduit à des études portant sur la polymérisation des cyclosiloxanes et de la polycondensation des silanols en présence de catalyseur [1]. Ces composés sont par ailleurs identifiés comme de potentiels substitués aux produits halogénés utilisés en tant qu'inhibiteurs de la propagation des flammes [2]. La compréhension de la cinétique réactionnelle à haute température de ces composés revêt une grande importance pour le développement de modèles de combustion du type proposé par Lipowitz [3]. La cinétique et le mécanisme de thermolyse de l'octaméthylcyclosiloxane  $(-\text{CH}_3)_2\text{SiO}-)_4$  désigné par l'appellation D4, ont été étudiés par Davidson et al. [4,5] à de faibles degrés de conversion dans un domaine de température allant de 767 à 925 K. Leurs résultats, en accord avec ceux de Gusel'nikov et al. [6,7], qui ont étudié plusieurs diméthylcyclosiloxane ( $\text{D}_n$  :  $n = 3$  à 7) ont permis de proposer un mécanisme pour la dégradation thermique des cyclosiloxanes.

Cet article présente un travail complémentaire à celui de Davidson, en étendant le domaine d'étude à des températures plus élevées, à savoir 1058–1197 K.

## 2. Partie expérimentale

La technique utilisée dans ce travail est celle de réacteur « fast-flow », dont les espèces sont prélevées par formation d'un faisceau moléculaire couplée avec une détection par spectrométrie de masse. Le dispositif expérimental présenté sur la Fig. 1 a été décrit par ailleurs [8,9] ; seulement quelques caractéristiques principales seront données ici.

Le tube du réacteur fait en quartz a un diamètre intérieur de 3,75 cm et une longueur de 90 cm. Le réacteur est logé dans une enceinte d'acier inoxydable sous vide ; deux injecteurs en quartz en assurent l'alimentation en réactif et en diluant.

La technique de prélèvement des échantillons gazeux par formation d'un faisceau moléculaire consiste en une sonde conique suivie de trois étages, dans lesquels la pression est abaissée de façon progressive par un pompage adéquat. La troisième enceinte, qui contient le spectromètre de masse est maintenue à une pression de l'ordre de  $10^{-7}$  Pa. Le cône de prélèvement est muni d'un orifice de 0,04 cm de diamètre. Le jet moléculaire créé par le cône de prélèvement est dirigé vers le premier étage, qui est maintenu à une pression voisine de  $2 \times 10^{-4}$  Pa. Un second cône (écorceur ou *skimmer*) extrait la partie centrale du faisceau vers le deuxième étage, dans lequel règne une pression d'environ  $10^{-5}$  Pa. L'écorceur est placé à la distance optimale permettant à la fois d'assurer un pompage efficace et d'éviter la formation d'un disque de Mach en aval du cône de prélèvement.

À l'entrée du spectromètre de masse, un système de modulation du faisceau moléculaire (*chopper*), constitué d'un disque alternant des pales évidées et pleines, occulte périodiquement le jet. La modulation permet de faire des mesures alternées du signal correspondant au faisceau moléculaire et au résiduel, d'une part, et du signal correspondant au résiduel seul, d'autre part. Par différence, la contribution du résiduel se trouve éliminée.

La pression typique dans le réacteur en fonctionnement est de 263 Pa. Tous les gaz ont été débités par des débitmètres massiques pré-calibrés. L'argon est utilisé comme diluant. Les puretés sont celles données par le fabricant : Ar, 99,999%, D4 – 98%. D4 est stocké dans un barboteur dans lequel des traces de l'éthanol sont piégées par des filtres moléculaires de 4 Å. Avant utilisation, D4 est soumis à un dégazage. Le flux d'argon dans le barboteur à pression et température constantes a pour fonction de débiter la quantité désirée de D4 dans le réacteur. La pression de vapeur de D4 à la température ambiante est de 131 Pa et, typiquement,

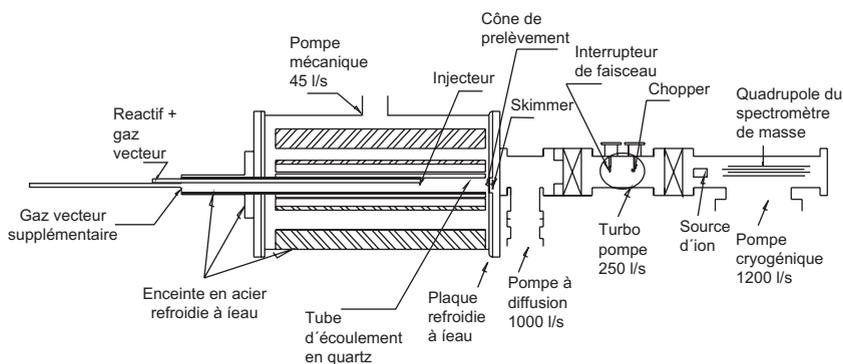


Fig. 1. Réacteur à écoulement rapide/système de faisceau moléculaire.

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/171929>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/171929>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)