

## VAPORISATION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE DIMETHYLHYDRAZINE, D'HYDRATE D'HYDRAZINE ET DE LEUR MELANGE UH25

*R. Bellajrou*<sup>1</sup>, *M. Th. Cohen-Adad*<sup>2</sup>, *R. Cohen-Adad*<sup>2</sup>, *M. Habiballah*<sup>3</sup> et  
*M. El-Hadek*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés, Université Ibn-Zohr, 28/S  
80 000 Agadir, Maroc

<sup>2</sup>Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>3</sup>Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, 92320 Chatillon, France

(Reçu le 27 Avril 2000; la forme révisée le 19 Octobre 2000)

### Abstract

Engine Viking of Ariane 4 is supplied with asymmetrical dimethylhydrazine (UDMH)  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ . An addition of a small amount of hydrazine hydrate  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  was proposed to increase the thermal stability of UDMH. The mixture where the mass ratio  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2/\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  is equals to 75/25, is called UH25. These propelling agents are unstable when they are heated and the optimisation of burning conditions requires a good knowledge of their vaporisation and of their thermal decomposition kinetics.

**Keywords:** asymmetric dimethylhydrazine, hydrazine monohydrate, propellant, thermal decomposition, vapour pressure

### Introduction

Les moteurs Viking du lanceur Ariane 4 sont alimentés par des propergols liquides à base d'hydrazine et de peroxide d'azote. Le mélange de diméthylhydrazine asymétrique  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  (UDMH) et d'hydrate d'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (HH) dans les proportions massiques 75/25 est communément désigné par le sigle UH25. L'objectif de cette étude était de fournir des données physico-chimiques (de vaporisation et de décomposition thermique) relatives à ces ergols, nécessaires aux sous modèles du code PHEDRE de l'ONERA, en particulier en ce qui concerne l'établissement des modèles de vaporisation/combustion des gouttelettes [1].

### Expériences mises en œuvre

Le dispositif expérimental et le protocole opératoire ont été décrit précédemment [2, 3] ; l'appareillage comprend essentiellement un réacteur de 30 ml en acier inox,

compatible avec les hydrazines, dispose dans une chambre thermostatée à température contrôlée. L'expérience principale a consisté à porter un échantillon liquide du produit étudié, placé le réacteur, à des températures de consigne de plus en plus élevées, avec enregistrement simultané de pression et de température en fonction du temps. A l'équilibre thermique, deux cas concernant la pression peuvent se présenter :

Avant l'apparition du phénomène de décomposition, on observe un palier correspondant à la pression de vapeur saturante isotherme. L'équilibre liquide-vapeur peut être étudié, donnant directement la pression de vapeur saturante puis l'enthalpie de vaporisation par relevé de la pente de la courbe de saturation en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron.

Pour des températures plus élevées, on constate une augmentation isotherme de la pression dans le réacteur. L'observation de l'évolution temporelle de pression pour différentes valeurs de températures de consigne a permis d'étudier le phénomène de décomposition.

## Résultats expérimentaux

### *Vaporisation*

La pressions de vapeur saturante d'UDMH a été mesurée, sans décomposition, dans un domaine de température compris entre 298 et 420 K. Les valeurs expérimentales s'identifient aux données rapportées par Aston et Lawrence [4, 5]. Et peuvent être traduite par l'équation :

$$\ln(P_{\text{UDMH}}^0/\text{bar})=9.9538-\frac{2785.9}{T}-\frac{180260}{T^2} \quad (1)$$

Le point d'ébullition normal obtenu à partir de cette relation est de 334.5 K en bon accord avec la valeur déterminée par Lawrence [5] 335.3 K. Egalement, si l'on porte dans cette équation la valeur de la température critique donnée par le même auteur (soit 523 K) on trouve une pression de 52.9 bar valeur très proche de la pression théorique rapportée (soit 54.2 bar). Il semble que malgré la décomposition thermique d'UDMH qui s'amorce dès 419 K, l'équation (1) puisse être utilisée jusqu'au point critique. L'enthalpie de vaporisation molaire d'UDMH obtenue, à partir de l'expression précitée, est de l'ordre de 33.2 kJ mol<sup>-1</sup>, elle est comprise entre les valeurs 35.0 et 32.8 kJ mol<sup>-1</sup> trouvées dans la littérature [4, 6].

Les mesures de tension de vapeur d'hydrate d'hydrazine effectuées entre 293 et 420 K peuvent être représentées par l'équation simple suivante:

$$\ln(P_{\text{HH}}^0/\text{bar})=13.788-\frac{5384.1}{T} \quad (2)$$

Cette relation indique un point d'ébullition normal de 390.9 K en accord avec la donnée de Dyachkova [7]. Cependant, il est à noter que l'hydrate d'hydrazine ne se comporte pas comme un liquide pur car en phase vapeur, il se dissocie en hydrazine et

eau. L'enthalpie de vaporisation molaire apparente, déduite de la pente de la courbe de vaporisation, est égale à  $44.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  en accord avec la valeur de  $44.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  rapportée récemment [8].

La pression de vapeur du mélange UH25 a été mesurée pour des températures comprises entre 293 et 390 K. On constate que l'évolution de pression de vapeur d'UH25 en fonction de la température vérifie la relation:

$$\ln(P_{\text{UH25}}^0/\text{bar}) = 9.6838 - \frac{2661.1}{T} - \frac{224330}{T^2} \quad (3)$$

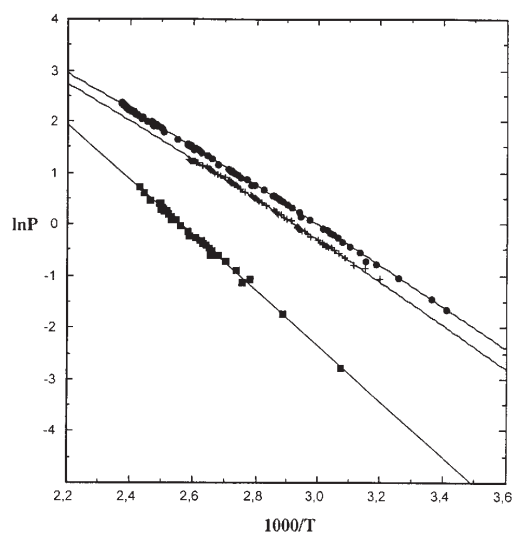
Dans le cas d'un comportement idéal, la pression de vapeur du mélange UH25 peut être calculée à partir des pressions de vapeur des constituants UDMH et HH en utilisant la loi de Raoult:

$$P_i = P_i^0 x_i \quad (4)$$

où  $P_i$  est la pression partielle du constituant  $i$  et  $x_i$  sa fraction molaire dans le mélange.  $P_i^0$  étant la pression de vapeur saturante du constituant  $i$  pur à la température considérée. On obtient alors la formule :

$$P_{\text{UH25}} = 0.714P_{\text{UDMH}}^0 + 0.286P_{\text{HH}}^0 \quad (5)$$

Les valeurs de pression de vapeur théoriques calculées, à partir de cette équation, s'identifient aux données expérimentales. La valeur de l'enthalpie de vaporisation apparente du mélange UH25 déduite de la courbe de vaporisation est égale à  $34.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , celle calculée dans le cas d'un comportement idéal du mélange est de l'ordre de  $36.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Fig. 1** Pression de vapeur de l'UH25 et de ses constituants ; ● – UDMH ; ■ – HH et + – UH25

### Décomposition thermique

#### Produits de décomposition

Lorsque l'ergol étudié est décomposé thermiquement, on observe en fin d'expérience et après refroidissement du mélange réactionnel, une pression résiduelle due à la formation de gaz produits de décomposition. Des analyses de la phase liquide et de la phase vapeur, par chromatographie en phase gazeuse, ont permis l'identification des principaux produits de décomposition.

Les résultats obtenus ont montré que les gaz issus de la décomposition thermique d'UDMH sont constituées essentiellement d'azote  $N_2$ , d'hydrogène  $H_2$ , d'ammoniac  $NH_3$ , de méthane  $CH_4$ , de diméthylamine (DMA)  $(CH_3)_2NH$  et de traces de formaldéhyde diméthylhydrazone (FDMH)  $(CH_3)_2NNCH_2$ . Ces analyses confirment les résultats obtenus par Gosset [9], alors que nous n'avons pas détecté la présence de HCN comme l'avait mentionné Gulati *et al.* [10].

Dans le cas de la décomposition monohydrate d'hydrazine  $N_2H_4 \cdot H_2O$  on retrouve les produits attribués à la décomposition d'hydrazine anhydre  $N_2H_4$  à savoir  $N_2$ ,  $H_2$  et  $NH_3$  [3].

Les produits détectés lors de la décomposition thermique du mélange ergolique UH25 correspondent aux produits de décomposition des constituants de base du mélange diméthylhydrazine asymétrique  $(CH_3)_2NNH_2$  et hydrazine  $N_2H_4$ .

#### Suivi cinétique

L'étude cinétique de décomposition des ergols a été basée sur l'analyse des courbes d'évolution de pression à partir d'un instant  $t_0$ , temps de mise en équilibre thermique, pris comme origine. A température donnée, quel que soit l'ergol étudié, les courbes l'évolution de pression  $P=f(t)$  sont croissantes et peuvent être linéarisées par des transformées de la forme :

$$\Delta P = P - P^0 = a + bt \quad (6)$$

Le terme  $a$  représenté la différence entre la pression initiale dans l'enceinte et la pression de vapeur d'ergol supposé en équilibre (calculée à partir de la courbe de vaporisation correspondante établie précédemment). La valeur de ce coefficient est directement liée à la quantité d'ergol décomposée au cours de la mise en équilibre thermique.

La pente  $b$ , d'une transformée, linéaire ainsi obtenue, traduit une cinétique de décomposition d'ordre apparent zéro. Elle permet de calculer une constante de vitesse apparente  $k_T$  de la réaction de décomposition pour la température considérée.

#### Interprétation des résultats de décomposition

L'étude de décomposition thermique des ergols, qui a lieu essentiellement en phase vapeur [11], a été réalisée en présence de la phase liquide. A température donnée, la pression d'ergol en équilibre avec le liquide est égale à la pression de vapeur saturante (traduite par l'équation de vaporisation correspondante). L'ergol vapeur se

décompose mais sa pression reste fixe car elle se reforme constamment à partir du liquide. Ainsi la pression des gaz produits de décomposition, au début de la décomposition, croît linéairement avec le temps.

La méthode utilisée pour déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_T$  a été basée sur le coefficient de décomposition  $\alpha$ , exprimant le nombre de moles gazeuses créées pour une mole d'ergol décomposée.

Si  $\Delta n$  est le nombre de moles d'ergol décomposé en phase vapeur les gaz sont supposés parfaits :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (7)$$

où  $V$  est le volume offert à la vapeur.

La variation de pression correspondante observée dans le réacteur est traduite par l'expression :

$$\Delta P = \frac{\alpha \Delta n RT}{V} \quad (8)$$

A température donnée et tant que le volume  $V$  peut être considéré comme constant

$$\frac{d\Delta P}{dt} = \frac{\alpha RT}{V} \frac{d\Delta n}{dt} \quad (9)$$

**Tableau 1** Constantes cinétiques apparentes

	$T/K$	$b \cdot 10^5 / \text{bar s}^{-1}$	$k_T \cdot 10^5 / \text{s}^{-1}$
UDMH	419.0	2.72	2.60
	422.0	5.01	4.77
	436.4	9.91	9.12
	473.0	46.74	39.68
HH	401.5	1.28	1.23
	410.8	3.01	2.83
	420.2	12.92	11.87
	440.6	20.84	18.26
UH25	391.8	0.55	0.55
	401.4	1.12	1.1
	429.6	5.74	5.3
	452.8	65.2	56.8
	509.3	590	457
	525.0	2000	1502

La cinétique décrite par  $d\Delta n/(Vdt)$  est égale à  $b/(\alpha RT)$ . La constante de vitesse ainsi obtenue  $k_T = b/(\alpha RT)$  est une constante apparente et la linéarité de  $\Delta P = f(t)$

n'implique pas un ordre réel zéro mais traduit la quasiconstance de la pression de l'ergol étudié dans la phase vapeur.

Les valeurs du coefficient  $\alpha$  déterminées à 400 K au moyen du code Coppelia de l'ONERA [12] pour UDMH, HH et UH25 sont respectivement 3, 3.12 et 3.17.

Les constantes de vitesse apparentes correspondantes calculées, à partir des pentes des transformées obtenues, pour l'ensemble des isothermes étudiées sont compilées dans le tableau 1.

L'évolution des constantes de vitesse apparente  $k_T$  ainsi déterminées en fonction de la température vérifie la loi d'Arrhenius. Les valeurs des énergies d'activation apparentes d'UDMH, d'HH et du mélange UH25 déduites sont respectivement 83.2, 99.7 et 100.2 kJ mol<sup>-1</sup>.

## Conclusions

Nos résultats relatifs à la vaporisation montrent d'une part que les tensions de vapeur d'UDMH et d'HH mesurées sont en bon accord avec celles de la littérature, d'autre part que la pression de vapeur d'UH25 s'identifie à la pression théorique calculée dans le cas d'un comportement idéal du mélange.

L'étude de décomposition thermique des ergols UDMH, HH et UH25 qui a lieu en phase gazeuse, a été réalisée en présence de la phase liquide. La cinétique de décomposition observée est d'ordre apparent zéro parce qu'elle est conditionnée par le processus de vaporisation qui règle l'utilisation d'ergol.

\* \* \*

Cette étude a été réalisée au laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents de Lyon pour le compte de l'Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales de France convention ONERA n° 60.024/SAT.2.LL du 16 Nov. 1990.

## Références

- 1 Compte rendu de réunion ONERA n°20453/OE91 du 4 Nov. 91 (1991).
- 2 R. Bellajrou et M. Th. Cohen-Adad, Rapport ONERA n°86/6112EY (1992).
- 3 R. Bellajrou, Thèse de Doctorat, n° 30-92 Lyon, 1992.
- 4 J. G. Aston, J. L. Wood et T. P. Zolki, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1963) 6202.
- 5 R. W. Lawrence, Rapport N°1293 (1959) Aerojet Gen. Corp. Azusa, California, p. 151.
- 6 E. T. Chang et N. A. Gokcen, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2556.
- 7 N. N. Dyachkova *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, 47 (1973) 258.
- 8 A. Laachach, Thèse de Doctorat d'Etat, n°89-21 Lyon, 1989.
- 9 J. L. Gosset, G. Fallourd, S. Fouche et M. Lemaître, SEP-Vernon TE/C N° 08/83 (1983).
- 10 S. K. Gulati, S. Abid et C. Paillard, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 309, Série II, (1989) 1469.
- 11 R. Bellajrou, M. Th. Cohen-Adad, R. Cohen-Adad, N. Pillet et M. El-Hadek, *J. Therm. Anal. Cal.*, 62 (2000) 711.
- 12 Y. Mauriot, Rapport ONERA n°83/6112EY (1992).