

PRESSION DE VAPEUR ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA MONOMETHYLHYDRAZINE

*R. Bellajrou¹, M. Th. Cohen-Adad², R. Cohen-Adad², N. Pillet³ et
M. El Hadek¹*

¹Laboratoire de chimie minérale appliquée et génie des procédés, Université Ibn Zohr B.P. 28/S
Agadir, Maroc

²Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents, 69622 Villeurbanne Cedex

³Centre National des Etudes Spatiales – Direction des lanceurs rond-point de l'espace, 91000 Evry
France

(Reçu le 18 Février, 2000)

Abstract

Monomethylhydrazine (MMH) (CH_3NHNH_2) is currently used as fuel for spacecraft engine combustion chambers. The Aestus engine of the upper stage of Ariane 5 is fed with MMH under pressure of 16 bars. The propellant, initially at room temperature, is about 393 K when introduced into the combustion chamber, due to heating up through the regenerative circuit. As MMH is unstable above 373 K, it has been necessary to check its decomposition rate and vapor pressure under such conditions.

The vapor pressure of this propellant has been measured in a pressure vessel and the thermal decomposition rate was determined with the same device up to 500 K.

Keywords: ergol, monomethylhydrazine, thermal decomposition, vapour pressure

Introduction

La monométhyldiazine (CH_3NHNH_2 , connue sous le sigle (MMH) est utilisée comme carburant dans le moteur Aestus de l'étage supérieur d'Ariane 5. Préchauffée dans le circuit de régénération, l'ergol est introduit dans la chambre de combustion à la température de 393 K. La MMH étant instable au-dessus de 373 K, il s'avère nécessaire d'étudier sa vaporisation et sa décomposition thermique dans de telles conditions. La pression de vapeur a été mesurée et la constante apparente de décomposition déterminée avec le même dispositif expérimental.

Expériences mises en œuvre

L'étude de vaporisation (détermination de la pression de vapeur saturante et de l'enthalpie de transfert) puis de décomposition (identification des produits de décomposition et étude cinétique) de la MMH ont été conduites successivement avec le même

dispositif expérimental construit autour d'un réacteur de 30 ml, en acier inox (304) compatible avec les hydrazines [1, 2]. Le protocole opératoire adopté est le suivant :

L'appareillage est préalablement purgé à plusieurs reprises à l'azote et est maintenu sous vide. Une quantité d'ergol liquide (environ 10 g) est alors introduite. Une température de consigne est affichée et le chauffage mis en route. La température et la pression dans le réacteur s'élèvent progressivement, elles sont enregistrées 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 [3].

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 de la MMH.

Des prélèvements de la phase vapeur et de la phase liquide sont effectués pour analyse en chromatographie en phase gazeuse (CPG), en vue d'identifier les produits de décomposition thermique de la MMH.

Résultats

L'étude expérimentale a montré que la décomposition de la MMH s'amorce dès 373 K, mais elle ne devient importante qu'à partir de 413 K.

Vaporisation

La pression de vapeur saturante de la MMH a été mesurée, sans décomposition, jusqu'à 383 K. Les valeurs obtenues sont consignées dans le Tableau 1 et présentées par la Fig. 1 dans une représentation $\ln P = f(1/T)$. On constate que la pression de vapeur saturante de la MMH peut être traduite par l'équation suivante :

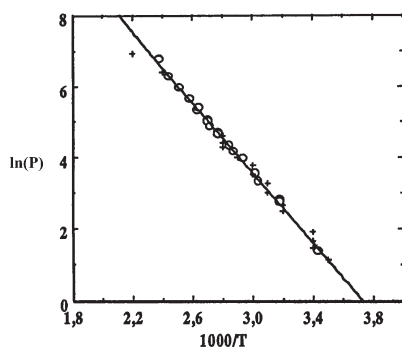


Fig. 1 Pression de vapeur saturante de la MMH, o – valeurs expérimentales ; + – données de la littérature [4, 5]

$$\ln P_{(kPa)} = 19,153 - 5516,3/T + 103742,19/T^2 \quad (1)$$

Les valeurs calculées à partir de cette relation présentent un écart de l'ordre de 7% par rapport aux données dans la littérature [4, 5].

Tableau 1 Pression de vapeur saturante de la monométhylhydrazine

| T/K | P/kPa | T/K | P/kPa | T/K | P/kPa |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 292,3 | 4 | 352,1 | 80 | 380,4 | 228 |
| 315,2 | 17 | 352,1 | 78 | 382,5 | 216 |
| 315,6 | 16 | 361,9 | 108 | 382,5 | 214 |
| 330,4 | 28 | 362,2 | 114 | 389,9 | 298 |
| 332,1 | 35 | 369,5 | 131 | 400,8 | 404 |
| 342,1 | 53 | 372,4 | 154 | 411,4 | 556 |
| 349,9 | 65 | 372,5 | 160 | 422,4 | 920 |

D'autre part, l'équation (1) permet de calculer, par extrapolation, la pression de vapeur saturante théorique de la MMH même dans le domaine où celle-ci n'est pas stable. La valeur calculée est utilisée comme référence dans l'étude de décomposition. En effet, la différence entre la pression mesurée dans le réacteur et la pression de vapeur saturante calculée traduit le pouvoir pressurisant des gaz produits de décomposition.

L'enthalpie de vaporisation de la MMH déduite de la courbe de vaporisation est l'ordre de 40,9 kJ mol⁻¹, en accord avec la valeur moyenne des mesures établies par Aston 40,36 kJ mol⁻¹ [4]. Dans le cas de l'hydrazine et la diméthylhydrazine asymétrique, les valeurs des énergies de vaporisation déterminées [6] sont respectivement 47,5 et 31,9 kJ mol⁻¹. On constate une évolution de l'enthalpie de vaporisation, des dérivés méthylés d'hydrazine, en sens inverse du degré de substitution.

Décomposition thermique de la MMH

Lorsque la MMH est décomposée, on observe en fin d'expérience et après refroidissement du mélange réactionnel, une pression résiduelle. Pour identifier les produits issus de la décomposition des analyses en chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été effectuées, respectivement sur le liquide et la vapeur. Les résultats obtenus [7] ont montré que les gaz de décomposition sont constitués essentiellement de N₂, H₂, NH₃, CH₄, CH₃NH₂, (MMA) et des traces de CH₃NHNCH₂ (FMMH).

La décomposition de la MMH, qui a lieu essentiellement en phase vapeur [8], a été étudiée en présence de la phase liquide. A température donnée, la pression de MMH en équilibre avec le liquide est égale à pression de vapeur saturante, traduite par l'équation (1). La MMH 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. Donc la cinétique de la réaction de décomposition observée est d'ordre apparent zéro parce qu'elle est conditionnée par le processus de vaporisation qui règle l'utilisation de

MMH. Les valeurs de la constante de vitesse apparente, déduites des courbes d'évolution de pression en fonction du temps [7], sont compilées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 Constante de vitesse apparente

| T/K | $K/Pa\ s^{-1}$ | T/K | $K/Pa\ s^{-1}$ |
|-------|----------------|-------|----------------|
| 413,4 | 9,2 | 455,7 | 42 |
| 423,9 | 16,2 | 465,7 | 82 |
| 434,2 | 25,5 | 476,2 | 175 |
| 444,3 | 35,6 | 497,8 | 292 |

La variation de la constante de vitesse apparente en fonction de la température vérifie la relation d'Arrhénius. L'énergie d'activation apparente obtenue par linéarisation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ est de l'ordre de $83,8\ kJ\ mol^{-1}$.

Conclusions

Nos résultats relatifs à la vaporisation de la MMH s'accordent assez bien avec ceux de la bibliographie [4, 5] et montrent une valeur d'enthalpie de vaporization comprise entre celles de l'hydrazine et de la diméthylhydrazine asymétrique [6].

L'étude de décomposition de MMH réalisée en présence de la phase liquide, simule le comportement d'ergol dans le circuit de régénération. La cinétique réactionnelle observée, d'après les courbe d'évolution de pression, est d'ordre apparent zéro et l'énergie d'activation déterminée est inférieure à la valeur rapportée par Schmidt $111,7\ kJ\ mol^{-1}$ [9], dans le cas d'une décomposition homogène en phase vapeur.

* * *

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents de Lyon avec le soutien financier du Centre National des Etudes Spatiales de France contrat CNES N° 93/CNES/3049.

Références

- 1 R. Bellajrou et M. Th. Cohen-Adad, Rapport ONERA 86/6112EY (1992).
- 2 R. Bellajrou, Thèse de doctorat 30-92 Lyon, 1992 p. 62.
- 3 H. P. Meissner, Ind. Eng. Chem., 33 (1941) 1440.
- 4 J. G. Aston, H. L. Fink, G. L. Janz and K. Z. Russel, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 1939.
- 5 R. W. Lawrence, Rapport N°1293 Aerojet General Corporation, Azusa, California, 1959, p. 151.
- 6 R. Bellajrou, M. Th. Cohen-Adad, R. Cohen-Adad, M. Habiballah et Y. Mauriot, XX-JEEP, Bordeaux 1994, p. 143.
- 7 R. Bellajrou, M. Th. Cohen-Adad et R. Cohen-Adad, Rapport CNES (1994) contrat N° 93/CNES/3049.
- 8 R. Bellajrou, M. Th. Cohen-Adad, R. Cohen-Adad, N. Pillet et M. El-Hadek, XXV JEEP, Annecy 1999, p. 150.
- 9 E. W. Schmidt, Hydrazine and its derivatives, Wiley, New York 1984, p. 620.