La peroxydation de l'éther éthylique : étude théorique et expérimentale

Wassila Benaissa, Stefania Di Tommaso, Peggy Gruez, Patricia Rotureau

▶ **To cite this version:**

Wassila Benaissa, Stefania Di Tommaso, Peggy Gruez, Patricia Rotureau. La peroxydation de l'éther éthylique : étude théorique et expérimentale. Rapport Scientifique INERIS, 2011, 2010-2011, pp.34-38. ineris-01869385

HAL Id: ineris-01869385
https://ineris.hal.science/ineris-01869385

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Contributeurs

Wassila Benaissa

Stefania Di Tommaso

Peggy Gruez

Patricia Rotureau

La peroxydation de l'éther éthylique

Étude théorique et expérimentale

De nombreux produits chimiques organiques peuvent devenir instables lorsqu'ils sont stockés de manière inadéquate ou durant de longues périodes au contact de l'air. Ces produits réagissent avec l'oxygène par un processus radicalaire d'auto-oxydation (peroxydation) pour former des espèces chimiques peroxydées (des hydroperoxydes et/ou des peroxydes). Au bout d'un certain temps, lorsque certains de ces composés peroxydés se sont accumulés au-delà d'un seuil limite, ils peuvent devenir sensibles au choc, se décomposer de manière très exothermique, voire s'auto-polymériser formant alors des polyperoxydes particulièrement instables [1, 2].
Ces phénomènes, à l'origine de nombreux accidents dans l'industrie, notamment dans les laboratoires, restent encore mal connus car la présence d'espèces radicalaires, de plusieurs (dizaines) chemins réactionnels, rend la caractérisation expérimentale du mécanisme réactionnel de peroxydation très difficile.

Aujourd'hui, pour lutter contre les risques liés à ce type de vieillissement, les industriels limitent le temps de stockage et/ou introduisent des inhibiteurs chimiques (hydroquinone, BHT…) pour augmenter la durée de stockage. Cependant, ces inhibiteurs sont consommés pour empêcher le processus d'oxydation et lorsqu'ils le sont entièrement, on peut alors observer une accumulation rapide de peroxydes potentiellement très instables.
Les composés oxygénés tels que les éthers comptent parmi les groupements chimiques les plus susceptibles d'être à l'origine de la formation de peroxydes. Néanmoins, très peu d'études théoriques (et expérimentales) détaillées ont été réalisées sur la compréhension du processus d'oxydation des éthers dans la littérature. Mis à part l'éther diméthylique (DME) [3, 4, 5], peu de travaux expérimentaux existent concernant l'oxydation des autres éthers souvent utilisés comme additifs dans les carburants et biocarburants : l'éther éthylique (DEE) [6 , 7, 8, 9], l'éther di-isopropylique (DIPE) [8] ou le méthyl tert-butyl éther (MTBE) [10].

Aussi, dans le cadre du programme de recherche RIPER (Étude des risques liés à la peroxydation des produits chimiques, 2008-2011), l'INERIS a mené une étude théorique approfondie basée sur des calculs de chimie quantique visant à identifier les produits et chemins réactionnels impliqués dans le processus de peroxydation de l'éther éthylique (à température ambiante pour refléter les conditions de stockage).
Couplées à des développements de méthodes expérimentales de vieillissement thermique accéléré associés à la caractérisation des produits formés lors de l'oxydation du DEE (acétaldéhyde, formaldéhyde, acide acétique, acide peracétique, éthanol…) dans différentes conditions (température, lumière, oxygène), ces données énergétiques permettront de développer un modèle cinétique détaillé du mécanisme d'oxydation de l'éther éthylique.

Collaborations

ENSCP Chimie ParisTech – Équipe de modélisation des systèmes complexes

ENSIC – Équipe KinCom (Cinétique de combustion) du LRGP (Laboratoire réactions et génie des procédés)

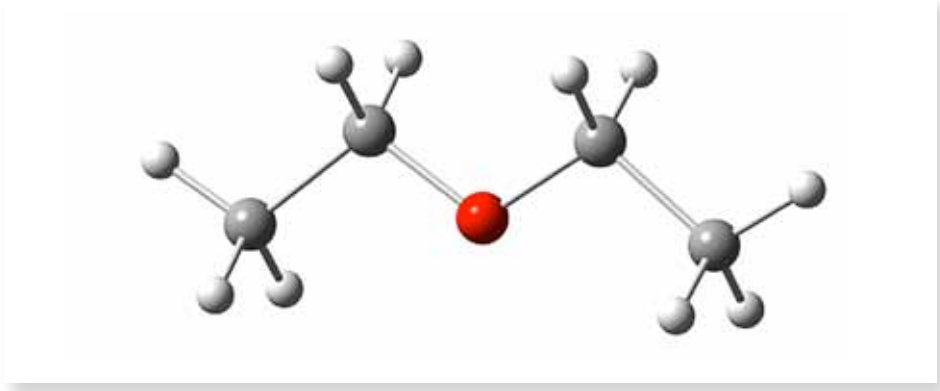


Figure 1
Représentation de la molécule d'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$).

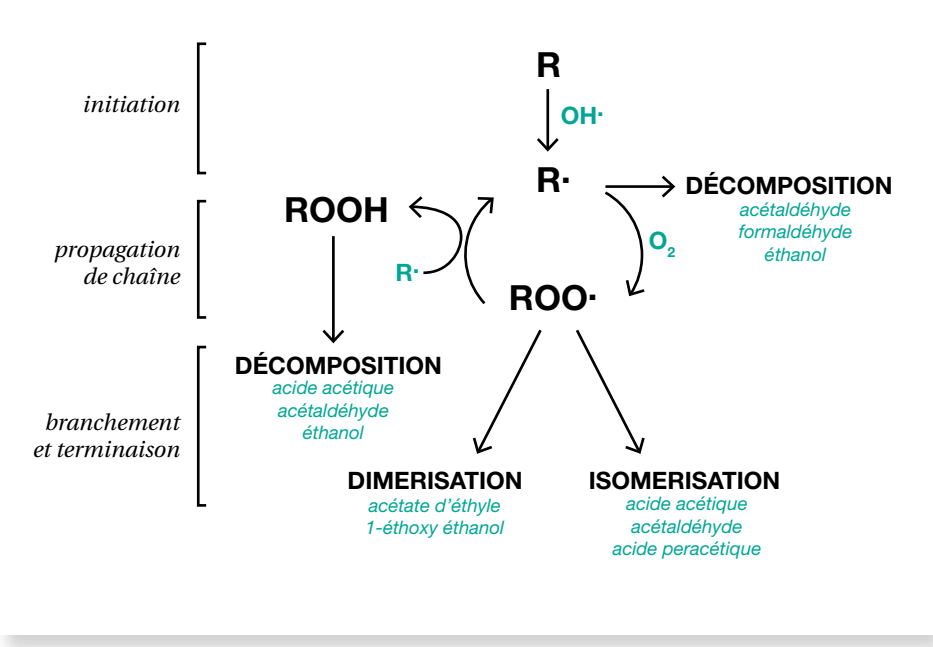


Figure 2
Schéma global du processus d'oxydation du DEE (avec identification des produits issus de chaque chemin de branchement).

Mécanismes réactionnels de l'oxydation du DEE par modélisation moléculaire

La thèse de S. Di Tommaso (2008-2011), en collaboration avec Chimie ParisTech, a été centrée sur l'identification des mécanismes réactionnels de l'oxydation de l'éther diéthylique par modélisation moléculaire. La structure optimisée du DEE est présentée sur la figure 1.

Tous les mécanismes chimiques réactionnels liés à l'autoxydation du DEE (identifiés dans la littérature ou supposés à partir de mécanismes connus de l'oxydation de l'éther diméthylique) ont été caractérisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*). Ces calculs, réalisés à la température de 298,15 K et à la pression de 1 atm, mènent à la détermination des données thermodynamiques (énergie électronique avec correction d'énergie au point zéro, enthalpie, énergie libre de Gibbs) de chaque espèce chimique impliquée dans les réactions (réactifs, états de transition, minima locaux, produits) *via* le logiciel Gaussain 03 [11].

L'ensemble de ces travaux théoriques [12] a mené à la représentation du mécanisme d'oxydation du DEE de la figure 2 (où R représente le DEE: $CH_3CH_2OCH_2CH_3$). Elle indique qu'une molécule de DEE réagit avec un initiateur (une espèce très réactive, tel que le radical OH·) pour former un radical R·.

Ce radical peut alors se décomposer ou bien réagir avec l'oxygène moléculaire pour produire un radical peroxyde ROO· qui peut se décomposer, à son tour, par dimérisation ou isomérisation, ou réagir avec une autre molécule de solvant (le même DEE) dans un cycle autocatalytique qui mène à la formation d'une molécule d'hydroperoxyde (ROOH) et d'un autre radical R·. →

Références

[1] Kelly R. J., *Chem. Healt Saf.*, 1997, 3, p. 28.

[2] Lemarquand J., Triolet J., *Cahier de notes documentaires-Hygiène et sécurité du travail*, 2002,186, p. 17.

[3] Curran H. J., Fischer S. L., Dryer F. L., *Int. J. Chem. Kinet.*, 2000, 32, 741.

[4] Sehested J., Møgelberg T., Wallington T. J., et al., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, p. 17218.

[5] Andersen A., Carter E. A., *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, p. 946.

[6] Lemay A., Ouellet C., *Can. J. Chem.* 1957, 35, p. 124.

[7] Waddington D. J., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1959, 252, p. 260.

[8] Naito M., Radcliffe C., Wada Y., Liu X., Arai M., Tamura M., Loss J., *Prevention Proc. Ind.*, 2005, 18, p. 469.

[9] Orlando J. J., *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2007, 9, p. 4189.

[10] Zhang T., Wang J., Yuan T., Hong X., Zhang L., Qi F., *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, p. 10487.

[11] Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, USA, 2003.

[12] Di Tommaso S., Rotureau P., Crescenzi O., Adamo C., *Oxidation mechanism of diethyl ether : a complex process for a simple molecule*, Phys. Chem.Chem.Phys, 13, pp. 14636-14645, 2011.

[13] Benaissa W. , Rotureau P., A. Vignes, Rapport d'étude DRA-10-95742-10967A *Étude bibliographique sur la peroxydation des éthers - Aide à la mise en place d'une plateforme expérimentale de caractérisation du phénomène de peroxydation*, 2010.

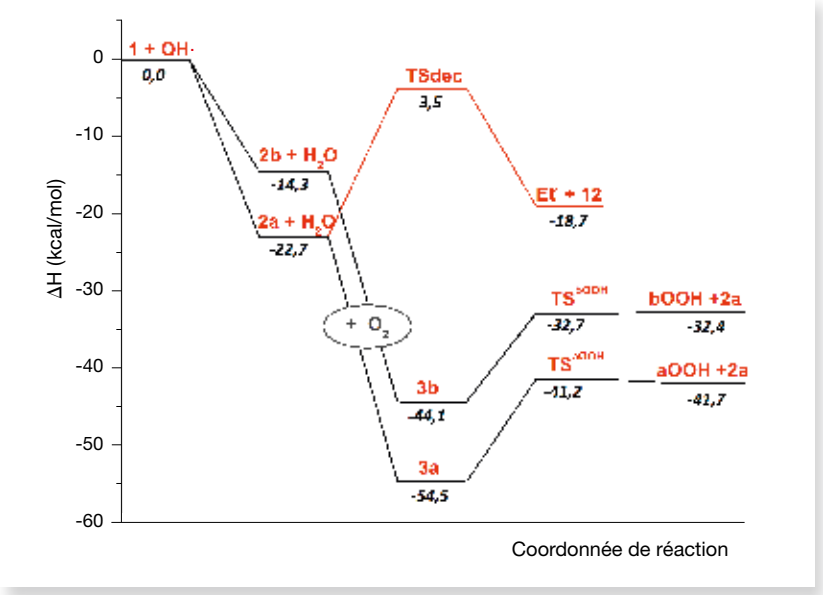
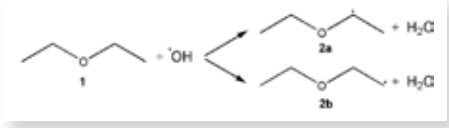


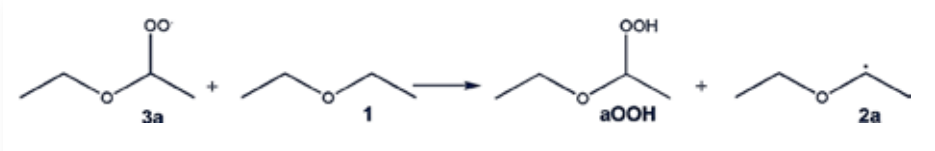
Figure3
Diagramme énergétique de l'étape d'initiation et de la production d'hydroperoxydes (aOOH et bOOH) lors du processus d'oxydation du DEE (Gaussian 03, B3LYP/6-31+G**).

→ Les chemins réactionnels modélisés peuvent être représentés sous forme de diagramme énergétique permettant de visualiser les mécanismes réactionnels thermodynamiquement favorisés. À titre d'exemple, la figure 3 représente les profils énergétiques des étapes d'initiation et d'une étape de propagation du processus.

L'étape d'initiation (avec un initiateur OH·) mène à la formation de deux radicaux R· (2a et 2b selon le site d'attaque initial du radical OH·) :



L'étape d'addition de l'oxygène moléculaire sur les radicaux R· mène aux deux radicaux ROO· (représentés par 3a et 3b sur la figure 3).
Enfin, la production d'hydroperoxyde menant jusqu'à la production d'hydroperoxyde aOOH et bOOH (selon le site d'attaque du radical OH·) est réalisée selon la réaction suivante (en considérant seulement la réaction à partir de 3a) :



Concernant l'initiation, les calculs effectués indiquent que 2a et 2b sont formés sans barrière d'activation. De plus, le radical sur le carbone terminal (2b) a une énergie supérieure à celle du radical obtenu sur le carbone secondaire -CH_2- voisin de l'oxygène (2a) : la réaction produisant 2a est donc thermodynamiquement favorisée (de 8,4 kcal/mol).
La compétition entre chemins réactionnels commence dès la formation des radicaux R· (2a) selon la présence ou non d'oxygène dans le solvant. Lorsqu'une compétition entre chemins réactionnels est identifiée, le calcul des constantes cinétiques de réaction est réalisé avec l'équation d'Eyring découlant de la théorie de l'état de transition et de la thermodynamique statistique :

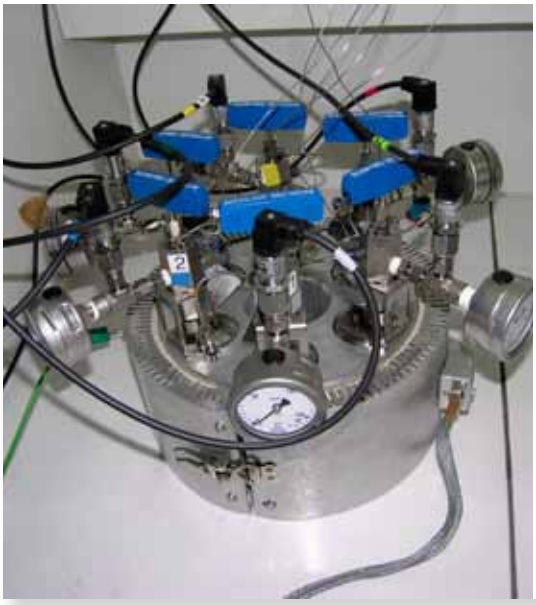
$$k = \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta G / RT}$$

avec K_B = constante de Boltzmann, h = constante de Planck et ΔG = énergie libre de Gibbs d'activation.

Ainsi, en absence ou presque d'oxygène dissous dans le DEE, la décomposition du radical R· (2a) menant à la production d'un radical éthyle (CH_3CH_2, Et· sur la figure 3 où seule la voie a est représentée) et à l'acétaldéhyde (noté 12 sur la figure 3), présente une énergie d'activation raisonnable, d'environ 20 kcal/mol, mais elle est endothermique de 4 kcal/mol. Caractérisée par une constante cinétique très élevée (k = 1,29 s^{-1}), elle est la voie de réaction principale.

En présence d'oxygène, la production des radicaux peroxydes (ROO·, 3a) devient prépondérante à cause de son exothermicité (-31,8 kcal/mol) et de l'absence de barrière d'activation à franchir pour que cette réaction ait lieu. La formation de 3a est également favorisée par rapport à celle de 3b (d'environ 10 kcal/mol). Les radicaux peroxydes ainsi formés peuvent évoluer selon trois voies réactionnelles différentes en compétition : la dimérisation, la production d'hydroperoxydes et l'isomérisation (figure 2).

Les conclusions de ces travaux théoriques [12] indiquent que les réactions de dimérisation sont clairement improbables, celles de production d'hydroperoxydes sont défavorisées par rapport à l'isomérisation. Les réactions les plus favorisées en solution sont donc la décomposition des radicaux R·, dans des conditions de concentration d'oxygène dissous très basse (voire nulle) dans le solvant, et l'isomérisation des radicaux ROO· quand l'oxygène est présent dans le milieu réactionnel. Les énergies d'activation de ces deux voies réactionnelles sont en effet comparables ainsi que les valeurs de constantes de vitesse calculées.



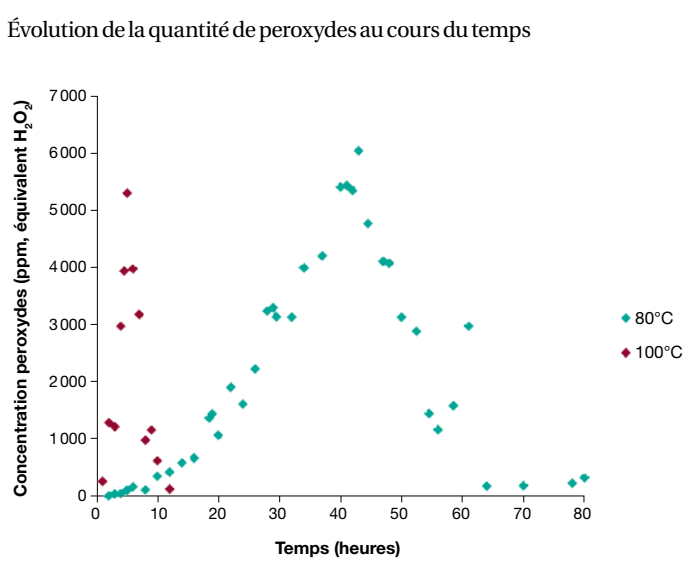


Figure 4
Vieillissement thermique accéléré en autoclaves (inox) : mesure de la concentration de peroxydes formés au cours du temps.

Concernant les dangers liés à l'oxydation du DEE, différents hydroperoxydes ont été identifiés par modélisation moléculaire, notamment le 1-ethoxyéthyl hydroperoxyde (aOOH), l'hydroperoxyde d'éthyle (EtOOH), l'hydroperoxyéthyle acétate et l'acide peracétique. Une fois formés, les hydroperoxydes principaux aOOH peuvent se décomposer selon cinq chemins réactionnels différents [12] ayant des barrières d'activation trés élevées (de 43 à 74 kcal/mol). Aussi, une accumulation de cette espèce pendant le processus d'oxydation est possible, même si sa vitesse de production n'est pas très importante (constante de vitesse de $2{,}3.10^{-5} s^{-1}$). Une telle accumulation de l'hydroperoxyde pourrait représenter la raison majeure du risque accidentel pendant le stockage du DEE.

Développements expérimentaux

Le stockage des produits chimiques est souvent réalisé à température ambiante. La cinétique réactionnelle est alors très lente et les essais en temps réels peuvent durer plusieurs dizaines de jours. Il est alors fondamental de diminuer le temps d'essai en augmentant la température, ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de formation des peroxydes. Aussi, la partie expérimentale du projet RIPER [13] a consisté à développer des protocoles de vieillissement thermique accéléré, associés à la mesure des produits d'oxydation du DEE formés pendant ce processus au cours du temps (acétaldéhyde, acide acétique, acétate d'éthyle, éthanol, peroxyde d'hydrogène H_2O_2, acide peracétique, peroxydes organiques).

Concernant la mise au point de protocole de vieillissement thermique accéléré, six autoclaves de 50 ml en acier inoxydable (figure 4) reliés à un banc chauffant et associés à un logiciel d'acquisition de température et de pression au sein des autoclaves, ont été utilisés afin de pouvoir tester plusieurs échantillons en même temps, à des températures élevées pendant des durées de quelques jours, tout en récupérant suffisamment de produit pour réaliser les dosages des différents produits d'oxydation. Un essai type consiste à introduire 14 ml de DEE dans les autoclaves, d'y appliquer une pression de 10 bars d'air et de chauffer à une température voisine de 100 °C.

Le suivi des produits formés est réalisé par différentes méthodes analytiques :

– le dosage des peroxydes (équivalent en H_2O_2) est réalisé par titrimétrie : le dosage potentiométrique, utilisant le permanganate de potassium comme réactif titrant permet de doser globalement les fonctions peroxydes. Ce dosage est mis en œuvre à l'aide d'un titrateur automatique muni d'une électrode de platine et d'un agitateur mécanique à hélice, favorisant le mélange des deux phases liquides (phase aqueuse/phase organique) ;

– le dosage des autres produits d'oxydation du DEE (acétaldéhyde, formaldéhyde, acide acétique, éthanol notamment) est réalisé par des méthodes chromatographiques (HPLC et chromatographie en phase gazeuse).

La figure 4 présente l'évolution des concentrations en peroxydes à deux températures différentes, 80 et 100 °C. Ces premiers résultats indiquent la production de peroxydes allant jusqu'à 6000 pm pour des essais à 80 °C, pour des durées de 45 heures. Le temps d'induction (phase d'initiation au cours de laquelle les peroxydes ne sont pas détectables) diminue avec la température. D'autre part, l'enregistrement de la pression au sein des autoclaves ainsi que les différents dosages mettent en évidence une première étape de production de peroxydes (diminution de pression due à la consommation d'oxygène) et une deuxième étape de décomposition de ces peroxydes entraînant la formation de produits secondaires (augmentation de pression liée à la formation de composés volatils). À terme, les résultats obtenus en conditions accélérées devraient permettre de modéliser une cinétique d'oxydation du DEE dans des conditions réelles de stockage (et de déterminer le temps d'induction d'apparition d'un risque d'instabilité à température ambiante). →

CONCLUSION

Un mécanisme détaillé de l'oxydation de l'éther diéthylique a été obtenu à l'aide de la modélisation moléculaire et de calculs DFT. Couplées aux données cinétiques obtenues à l'INERIS (suivi des espèces produites au cours du temps en fonction de différents paramètres expérimentaux: température, pression, ajout d'antioxydants…), ces données thermodynamiques et les constantes de vitesse des voies réactionnelles calculées seront utilisées comme données d'entrée pour développer et/ou valider un modèle cinétique détaillé du processus d'oxydation du DEE. Ce dernier permettra de suivre la concentration des produits d'oxydation au cours du temps et de déterminer, par exemple, le temps et la concentration critique en hydroperoxydes à partir desquels un risque d'instabilité et de décomposition explosive existe à une température donnée.

Cette étude théorique sera également complétée par celle de l'inhibition de l'oxydation de l'éther diéthylique. En effet, pour diminuer le phénomène de peroxydation et augmenter la durée de stockage, des inhibiteurs (tels que l'hydroquinone) sont ajoutés mais leurs mécanismes d'action sont encore mal connus. Enfin, nous étudierons ce même processus de peroxydation pour d'autres molécules de type éther (*e.g.* DIPE, éther diisopropylique) par analogie avec l'étude théorique menée sur le DEE.

ABSTRACT

Numerous organic compounds spontaneously decompose, by reaction of a free-radical of the carbon chain with molecular oxygen, in a self-propagating process of auto-oxidation, which may generate a large variety of peroxide molecules. Many laboratory accidents can be ascribed to the presence of such peroxides in chemicals storage, often under poor conditions, for over-long periods. Ethers are typical solvents showing such a behavior. However, few works are focused on the mechanistic study of their reaction of oxidation. This work, carried out within the INERIS research project named RIPER (for "study of RIsk linked to the PERoxidation of chemical products"), presents the results of an in-depth theoretical study based on DFT calculations, aiming to identify all the reaction paths (and products) involved in the diethyl ether oxidation process (at ambient temperature and under conditions that reflect normal storage conditions). DFT calculations indicate that this mechanism follows a classical scheme of chain initiation, chain propagation, and chain branching and termination. Different competitions have been identified between several chain branching pathways (such as hydroperoxides decomposition and isomerization pathways). They also indicate that industrial hazards could be related to hydroperoxide accumulation due to the relatively high activation barrier to further decomposition. Coupled with experimental work aiming to measure the amount of experimental products (such as acetaldehyde, acetic acid and organic peroxides) during accelerated oxidation of DEE at various temperatures, all energetic parameters calculated in this theoretical work will be used to develop a detailed chemical kinetic model of the oxidation process of DEE.