

AN 10605752

Numéro d'ordre:

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Spécialité: Spectrochimie, molécules, solides, réactivité

par

Pascal DEVYNCK



DEGRADATION DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS
CHLORES DANS DES FLAMMES DE METHANE.
ANALYSE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE.

Soutenue le 6 Novembre 1997 devant la Commission d'Examen

<i>MM.</i>	L.R. Sochet	<i>Président</i>
	G.M. Côme	<i>Rapporteur</i>
	J.C. Rolon	<i>Rapporteur</i>
	J.F. Pauwels	<i>Examineur</i>
	A. Perez	<i>Examineur</i>
	D. Puechberty	<i>Examineur</i>



A mes parents,
A ma Famille...

A Anne...

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (Unité de Recherche Associé au CNRS n°876).

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Louis-René Sochet, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire pour l'accueil qu'il a bien voulu m'accorder. Je le remercie par ailleurs pour avoir bien voulu présider le Jury.

Je suis également reconnaissant à Monsieur Guy Marie Côme, Professeur à l'Université de Nancy et à Monsieur Juan Carlos Rolon, Professeur à l'École Centrale de Paris de l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

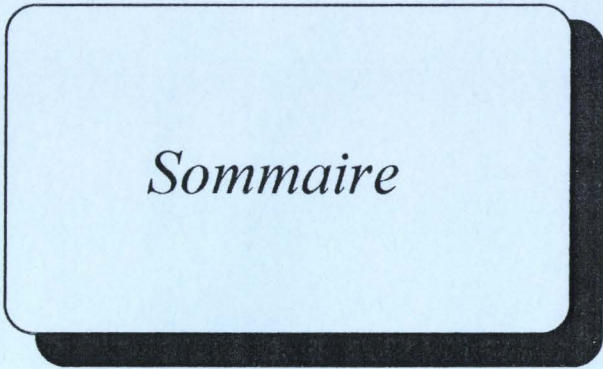
Je suis très honoré que Monsieur Alain Perez, Ingénieur, Responsable du Service Réhabilitation des Sites et Traitements des Déchets à Elf Aquitaine, Président de l'Association RE.CO.R.D et Monsieur Daniel Puechberty, Professeur à l'INSA de Rouen, aient accepté de participer à ce jury et je les remercie vivement.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université d'Artois et Directeur de ce travail pour les conseils et le soutien qu'il a apportés tout au long de ce travail. Qu'il soit également remercié de l'expérience dont il m'a fait profiter tant au point de vue expérimental que du point de vue de la modélisation.

Qu'il me soit également permis de remercier Mademoiselle Pascale Desgroux, Chargé de Recherche au CNRS, pour la réalisation des mesures optiques par Fluorescence Induite par Laser et la rédaction d'une partie de ce mémoire.

Je remercie tous les membres du laboratoire (chercheurs, enseignants, techniciens et étudiants) et les services techniques de l'UFR de Chimie des aides qu'ils m'ont apportées. Mon travail a été grandement facilité par Mademoiselle Anne Turbiez et Madame Monique Couderc, dans la réalisation et l'exploitation des résultats expérimentaux, par Monsieur Gabriel Maille, dans le travail du verre, par Messieurs Hervé Trullard, Daniel Claes et Michel Clément, qui ont usiné des pièces mécaniques de notre appareillage, par Monsieur Bernard Lhoyez, dans les problèmes d'appareillage électronique et Monsieur Jean-Jacques Lédée pour m'avoir initié aux mystères de l'informatique.

Enfin, je remercie Mademoiselle Mariska Lemenu, Madame Valérie Villain et Monsieur Patrick Bartier de l'amitié qu'ils m'ont témoignée.



Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE I: DEGRADATION THERMIQUE DE COMPOSES ORGANOCHLORES DANS DES FLAMMES ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ETUDES EXPERIMENTALES.

1.1. Inhibition des flammes.	15
1.2. Structure de flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_x\text{Cl}_y/\text{O}_2/\text{Ar}$ ou N_2 .	
1.2.1. Travaux de Senkan et col.	16
1.2.2. Travaux de Cundy et col.	17
1.2.3. Travaux de l'Association RE.CO.R.D (1991-1994).	18
1.2.3.1. Travaux du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille: Surdyk et col. (1991-1994).	19
1.2.3.2. Travaux du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans: Bouhria et col. (1991-1994).	20
1.3. Structure de flammes $\text{CH}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z/\text{O}_2/(\text{Ar}$ ou $\text{N}_2)$.	20

II. MECANISMES CHIMIQUES DISPONIBLES: MODELISATION ET ANALYSE CINETIQUE.

1. Travaux de Chang, Karra, Gutman et Senkan.	21
2. Travaux de Ho et Bozzelli.	23
3. Travaux du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille: Surdyk et col..	25
4. Travaux du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans: Bouhria et col..	
4.1. Cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$.	29
4.2. Cas de la flamme $\text{CH}_4/1.5\%\text{HCl}/\text{O}_2/\text{Ar}$.	30
4.3. Cas de la flamme $\text{CH}_4/2.2\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{Ar}$.	31
4.4. Cas de la flamme $\text{CH}_4/2.2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.	32
5. Travaux de Miller.	33

CONCLUSION.	37
-------------	----

CHAPITRE II: METHODES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DES FLAMMES

I. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

1. Système d'alimentation du brûleur.	41
2. Brûleur à flamme plate.	44
3. Système de prélèvement des échantillons gazeux.	44
4. Evacuation des gaz brûlés.	45

II. CARACTERISTIQUES DES FLAMMES ETUDIEES.

1. Caractérisation des flammes.	46
1.1. Taux de dilution α .	46
1.2. Facteur de richesse ϕ .	46
1.3. Rapport C/H.	48
2. Compositions et caractéristiques des flammes étudiées.	49

III. ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG).

1. Prélèvement et injection des échantillons.	50
2. Identification et quantification des espèces par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-MS).	51
3. Mesure des fractions molaires des espèces moléculaires par CPG/FID/TCD.	
3.1. Dispositif expérimental.	54
3.2. Espèces moléculaires mesurées dans les flammes étudiées.	55

IV. ANALYSE DES ESPECES REACTIVES H, O, Cl et OH PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE).

1. Principe de la Résonance Paramagnétique Electronique et Appareillage.	57
2. Conditions spectroscopiques d'analyse.	57
3. Mesure des fractions molaires de H, O, Cl et OH.	62
4. Correction des profils de H, O, Cl et OH.	
4.1. Réactivité des espèces pendant la phase de prélèvement.	64

4.2. Méthode d'extrapolation à pression nulle.	66
--	----

VI. TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES BRUTES.

1. Profils de l'eau et du chlorure d'hydrogène.	70
2. Normalisation des profils de fraction molaire.	71
3. Lissage des profils expérimentaux bruts.	71
4. Précision des résultats.	71

VII. MESURE DE LA TEMPERATURE PAR THERMOCOUPLE.

1. Dispositif expérimental.	73
2. Correction des températures.	74
3. Influence de la présence de la sonde sur la température.	77

CHAPITRE III: RESULTATS EXPERIMENTAUX COMPARAISON DES DIFFERENTES FLAMMES

I. PROFILS DE TEMPERATURE.	80
----------------------------	----

II. REACTIFS ET ESPECES MAJORITAIRES.

1. Cas des espèces CH_4 , O_2 , H_2 , H_2O .	84
2. Cas des espèces CO et CO_2 .	87
3. Cas des réactifs organochlorés CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .	88
4. Cas du chlorure d'hydrogène HCl .	88

III. INTERMEDIAIRES HYDROCARBONES.

1. Espèces en C2: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 .	90
2. Espèces en C3: C_3H_6 , C_3H_8 , AC_3H_4 , PC_3H_4 .	94
3. Espèces en C4: C_4H_2 , C_4H_4 .	98

IV. INTERMEDIAIRES ORGANOCHLORES.

1. Intermédiaires en C1: CH_2Cl_2 , CH_3Cl .	99
2. Intermédiaires en C2: $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl , C_2HCl_3 .	101

V. ATOMES ET RADICAUX: Cl, H, O et OH.	104
CONCLUSION.	108

CHAPITRE IV: MODELISATION DES FLAMMES
MECANISME CHIMIQUE DETAILLE DE DEGRADATION DE
CH₃Cl, CH₂Cl₂ ET CHCl₃ DANS UNE FLAMME DE METHANE

I. CODES DE CALCUL ET METHODES UTILISEES.

1. Equations de conservation.	111
2. Codes de calcul CHEMKIN II et PREMIX (SANDIA).	
2.1. Structure de CHEMKIN II.	113
2.2. Structure de PREMIX.	113
3. Données thermodynamiques et thermophysiques.	
3.1. Données Thermodynamiques.	114
3.2. Données de Transport.	117
4. Données cinétiques (réactions directes, thermodynamique, fall-off).	117
5. Chemins réactionnels principaux (CKVIT).	120
6. Analyses de sensibilité (ASEN).	
6.1. Analyse de sensibilité brute.	120
6.2. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre.	120
7. Méthode utilisée pour mettre au point un mécanisme chimique détaillé.	121

II. MODELISATION DES FLAMMES.

1. Comparaison des modèles cinétiques de la littérature.	123
2. Elaboration du mécanisme chimique.	
2.1. Origine des mécanismes utilisés.	129
2.2. Modifications apportées aux paramètres cinétiques des mécanismes.	
2.2.1. Réactions en régime de fall-off.	134
2.2.2. Mécanisme de combustion du méthane.	136
2.2.3. Mécanisme de dégradation de CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ et CHCl ₃ .	136
2.3. Bilan des modifications.	137
3. Choix des profils de température imposés dans la modélisation.	138

III. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISES: VALIDATION DES MECANISMES.

1. Cas des réactifs et des espèces majoritaires.	140
2. Cas des intermédiaires hydrocarbonés.	
2.1. Espèces en C2.	144
2.2. Espèces en C3.	149
3. Cas des intermédiaires organochlorés.	
3.1. Espèces organochlorées en C1.	152
3.2. Espèces organochlorées en C2.	155
4. Cas des espèces réactives Cl, H, O et OH.	159
 CONCLUSION.	 162

CHAPITRE V: ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE CH₃Cl, CH₂Cl₂ ET CHCl₃ DANS LA FLAMME DE METHANE

I. CHEMINS REACTIONNELS DE CONSOMMATION DES REACTIFS.

1. Consommation du méthane CH ₄ .	173
2. Consommation des réactifs organochlorés.	
2.1. Cas du monochlorométhane CH ₃ Cl.	175
2.2. Cas du dichlorométhane CH ₂ Cl ₂ .	176
2.3. Cas du trichlorométhane CHCl ₃ .	177

II. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMEDIAIRES A UN ATOME DE CARBONE.

1. Cas du monochlorométhane CH ₃ Cl.	
1.1. Dans la flamme CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂ .	178
1.2. Dans la flamme CH ₄ /1%CHCl ₃ /O ₂ /N ₂ .	179
2. Cas du dichlorométhane CH ₂ Cl ₂ .	
2.1. Dans la flamme CH ₄ /1%CH ₃ Cl/O ₂ /N ₂ .	180
2.2. Dans la flamme CH ₄ /1%CHCl ₃ /O ₂ /N ₂ .	181

III. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMEDIAIRES A DEUX ATOMES DE CARBONE.

1. Cas des intermédiaires hydrocarbonés.	
1.1. Cas de l'éthane C_2H_6 .	182
1.2. Cas de l'éthène C_2H_4 .	184
1.3. Cas de l'acétylène C_2H_2 .	186
2. Cas des intermédiaires chlorohydrocarbonés.	
2.1. Cas du chlorure de vinyle C_2H_3Cl .	188
2.1. Cas du 1,1-dichloroéthène $1,1-C_2H_2Cl_2$.	190
2.3. Cas du monochloréthyne C_2HCl .	192
2.4. Cas du trichloroéthène C_2HCl_3 .	193

IV. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMEDIAIRES A TROIS ATOMES DE CARBONE.

1. Cas du propane C_3H_8 .	194
2. Cas du propène C_3H_6 .	196

V. CHEMINS REACTIONNELS DU CHLORURE D'HYDROGENE HCl. 198

VI. CHEMINS REACTIONNELS DES ESPECES REACTIVES H, O, OH et Cl.

1. Cas de l'atome d'hydrogène H.	200
2. Cas de l'atome d'oxygène O.	202
3. Cas du radical hydroxyle OH.	204
4. Cas de l'atome de chlore Cl.	206

CONCLUSION. 208

CHAPITRE VI: FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

MESURE DE O, OH, NO, CH et CCl

I. PRINCIPES GENERAUX ET METHODE EXPERIMENTALE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER.

1. Principes de la Fluorescence Induite par Laser.	216
--	-----

2. Méthodes expérimentales.	
2.1. Dispositif expérimental.	219
2.2. Accès optiques.	219
2.3. Source Laser.	221
2.4. Détection et Traitement du signal FIL.	222
3. Conditions expérimentales.	223

II. COMPARAISON DES PROFILS DES ESPECES O ET OH DETECTEES SANS SONDE PAR FIL ET AVEC SONDE PAR RPE.

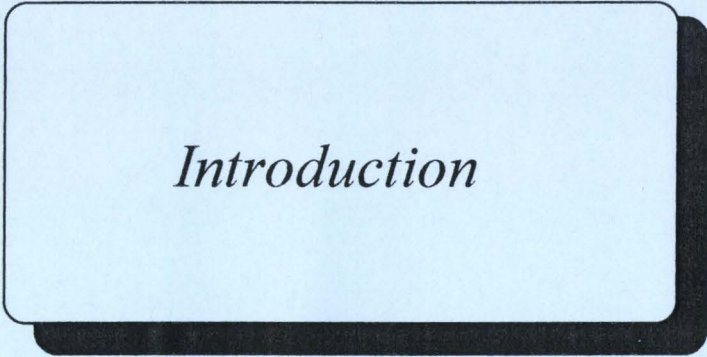
1. Problématique du couplage des techniques laser avec les techniques de prélèvement par sonde.	226
2. Profils de l'atome d'oxygène O.	
2.1. Schéma d'excitation de l'atome d'oxygène O.	227
2.2. Evaluation des effets photochimiques et interférences lors de la mesure de O.	228
2.3. Comparaison des profils expérimentaux de l'atome d'oxygène O obtenus par FIL et RPE.	230
3. Profils du radical hydroxyle OH.	231
4. Conclusions.	232

III. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU MONOXYDE D'AZOTE NO.

1. Spectroscopie du monoxyde d'azote NO.	
1.1. Spectre d'excitation.	233
1.2. Spectre de fluorescence.	234
2. Mise en évidence et identification des effets photochimiques dans la flamme CH₄/2%CH₂Cl₂/O₂/N₂.	234
3. Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence dans la flamme CH₄/2%CH₂Cl₂/O₂/N₂.	
3.1. Spectre d'excitation.	236
3.2. Spectre de fluorescence.	236
4. Analyse des émissions parasites dans l'ultraviolet.	
4.1. Profils des fragments photolytiques CCl* et HCl*.	
4.1.1. Dans les gaz brûlés.	240
4.1.2. Dans le front de flamme.	240
4.2. Identification des espèces sources des fragments photolytiques CCl* et HCl*.	244

4.3. Mécanismes probables de photodissociation de C_2H_3Cl et $CHCl_2$.	
4.3.1. Cas du chlorure de vinyle C_2H_3Cl .	245
4.3.2. Cas du radical dichlorométhyle $CHCl_2$.	245
5. Analyse des émissions parasites dans le visible.	
5.1. Profils des fragments photolytiques CH^* et C_2^* .	246
5.2. Mécanismes probables de photodissociation de C_2H_2 .	246
6. Profils corrigés du monoxyde d'azote NO .	250
7. Conclusion.	253
IV. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU RADICAL CH.	
1. Conditions expérimentales.	253
2. Résultats expérimentaux.	255
V. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU RADICAL CCl.	
1. Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence.	257
2. Résultats expérimentaux.	259
CONCLUSION.	261
<hr/> <hr/>	
CONCLUSION GENERALE	
<hr/> <hr/>	
	262
<hr/> <hr/>	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
<hr/> <hr/>	
	265

Annexe: Etalonnage des régulateurs de débit massique



Introduction

INTRODUCTION.

L'utilisation de composés organochlorés comme pesticides, solvants, fluides frigorigènes, intermédiaires de synthèse, etc... dans nos sociétés industrialisées est devenue une préoccupation majeure pour la protection de l'environnement. Face à une réglementation de plus en plus contraignante, les industriels se trouvent dans l'obligation de limiter les émissions de composés organiques volatils issues de leurs procédés. Par ailleurs, certains composés secondaires de synthèse n'étant ni valorisables ni récupérables, ils se trouvent également confrontés à des problèmes d'élimination de déchets. De plus la loi du 13 Juillet 1992 prévoit que, à partir du 1^{er} juillet 2002, la mise en décharge des déchets non conformes à la définition de déchets ultimes - c'est à dire un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment - sera interdite.

Les composés organohalogénés.

Les composés organohalogénés occupent une place importante dans notre environnement. Si certains existent à l'état naturel (Cl_2 , HCl , CHCl_3 , etc...) d'autres très nombreux résultent de l'activité industrielle. Leur production atteint plusieurs millions de tonnes par an. Ils se répartissent en plusieurs classes:

- les monomères indispensables à l'industrie des plastiques,
- les solvants organochlorés tels que le trichloroéthylène C_2HCl_3 , le perchloroéthylène C_2Cl_4 , le dichlorométhane CH_2Cl_2 , le chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ pour ne citer que les principaux dont le marché mondial atteignait 1,9 millions de tonnes en 1985,
- les pesticides: principalement l'hexachlorocyclohexane $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ et ses dérivés,
- les intermédiaires de synthèse entrant dans de nombreux processus industriels.

Hormis ces propriétés intéressantes qui sont à l'origine de leur développement, de nombreux organochlorés se sont révélés dangereux pour la santé des êtres vivants et pour l'équilibre de notre système écologique. Si leur stabilité chimique constitue un atout pour l'industrie, elle peut avoir de graves conséquences pour l'environnement. Ainsi, grâce à leur longue durée de vie dans la troposphère, ils peuvent atteindre la stratosphère où la libération d'atomes de chlore, par photolyse U.V., peut contribuer à la destruction de l'ozone (Molina et Rowland, 1974; Stolarski et Cicerone, 1974). Les composés impliqués dans ces phénomènes sont ceux dont la vitesse de réaction avec le radical hydroxyle OH , principal agent de destruction des produits émis dans la troposphère, est faible c'est à dire inférieure à $0,5 \cdot 10^{-12} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ce qui correspond à une durée de vie supérieure à 0,5 année. Nous y trouvons

essentiellement les fréons (chlorofluorocarbones ou CFC) et les halons (halogénobromocarbones) ainsi que le tétrachlorométhane CCl_4 composés intermédiaires entrant dans la fabrication des CFC, et le trichloroéthane $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$. Le phosgène COCl_2 est également susceptible d'agir comme un intermédiaire réactif dans la troposphère (Bachman et Polzer, 1989).

L'utilisation croissante de composés organohalogénés dans nos sociétés engendre la formation de quantités de plus en plus importantes de déchets industriels. Ces derniers constituent actuellement le quart des 600 millions de tonnes de déchets en tout genre déversés chaque année en France. Entre 2 et 7 millions de tonnes sont des produits dangereux; les quelques 145 millions de tonnes restantes sont constituées de gravats ou de déchets banals assimilables à des ordures ménagères.

Élimination des composés organochlorés.

Des techniques chimiques et thermiques ont été proposées pour éliminer les composés chlorés. Sur le plan traitements chimiques, nous pouvons citer par exemple la déchloruration des dioxines avec un réactif à base de polyéthylène glycol (Tiernan et col., 1989), le traitement par sodium dispersé (procédé Degussa, applicable aux solutions peu concentrées en produits chlorés).

Les destructions thermiques, qui sont plus nombreuses, ont pour but de transformer la molécule initiale en d'autres molécules non toxiques. Il s'agit de la pyrolyse, de l'hydrogénolyse et de l'oxydation de haute température ou incinération.

L'incinération contrôlée à haute température constitue une des techniques les plus intéressantes pour l'élimination des déchets. Elle possède de nombreux avantages: (1) elle est adaptée à un large domaine de polluants organiques, (2) elle permet de réduire de manière considérable la masse et/ou le volume des déchets, (3) elle les détoxifie, (4) elle est économiquement intéressante puisque l'énergie produite lors de l'incinération peut être récupérée. Les composés organochlorés sont cependant classés parmi les plus difficiles à incinérer.

En France, dans le cadre d'un contrat (1991-1994) avec l'association RE.CO.R.D (REseau de COopération et de Recherche sur les Déchets), des études ont été entreprises au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille sur la dégradation thermique de deux composés organochlorés liquides à

température ambiante: l'hexachlorobutadiène C_4Cl_6 dans un four porté à haute température (Baillet et col., 1994) et le dichlorométhane CH_2Cl_2 dans une flamme (Surdyk et col., 1994).

Dans la continuité de ces travaux de recherche, nous nous sommes intéressés à l'influence du monochlorométhane CH_3Cl , du dichlorométhane CH_2Cl_2 et du trichlorométhane $CHCl_3$ sur la combustion du méthane dans une flamme.

Nous avons entrepris l'étude expérimentale au sein de flammes stoechiométriques, plates, laminaires, de prémélange $CH_4/CH_3Cl/O_2/N_2$, $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ et $CH_4/CHCl_3/O_2/N_2$. Une étude préliminaire est effectuée, dans des conditions expérimentales similaires, sur une flamme de référence $CH_4/O_2/N_2$. La méthode expérimentale combine la technique de prélèvement par sonde et l'analyse simultanée des espèces moléculaires par chromatographie en phase gazeuse et des espèces réactives tels que H, O, Cl et OH par résonance paramagnétique électronique. Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par modélisation à partir d'un mécanisme chimique développé au laboratoire et postulé a priori. Nous avons également utilisé la technique de fluorescence induite par laser pour étudier les radicaux CH, CCl et le monoxyde d'azote NO. L'influence des composés chlorés sur la formation de NO a notamment pu être mise en évidence.

Le chapitre I fait le point sur l'état actuel des connaissances et des recherches, relativement récentes entreprises en laboratoire sur la dégradation thermique des composés organochlorés au sein d'une flamme et en particulier sur la combustion des chlorométhanés CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ et CCl_4 .

Le chapitre II décrit le dispositif expérimental ainsi que les différentes méthodes d'analyse utilisées pour établir les profils des fractions molaires des espèces stables et réactives par couplage chromatographie en phase gazeuse - résonance paramagnétique électronique ainsi que les profils de température par thermocouple.

Le chapitre III présente les résultats expérimentaux obtenus dans les différentes flammes étudiées. Dans chaque cas, les profils de température et les profils de fraction molaire des espèces détectées sont comparés et discutés.

Le chapitre IV traite des différents codes de calcul utilisés ou développés, autour du formalisme de CHEMKIN II, pour modéliser les flammes. Nous proposons un schéma cinétique détaillé pour rendre compte des résultats expérimentaux; la comparaison expérience - modélisation est utilisée pour valider ce mécanisme.

Le chapitre V est consacré à l'interprétation du mécanisme chimique proposé pour décrire l'influence des composés organochlorés sur la combustion du méthane. L'analyse des vitesses des différentes réactions mises en jeu dans le mécanisme permet de dégager les chemins réactionnels principaux, qui décrivent l'évolution des espèces détectées ainsi que l'effet d'inhibition des composés organochlorés sur la combustion du méthane.

Le chapitre VI présente les profils expérimentaux des espèces CH, CCl et NO obtenus en utilisant la technique de fluorescence induite par laser dans le cas des flammes de méthane dopées par CH₃Cl et CH₂Cl₂. L'effet du chlore sur la formation de NO est mis en évidence.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

CHAPITRE I

**DEGRADATION THERMIQUE
DE COMPOSES ORGANOCHLORES DANS DES FLAMMES
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I. ETUDES EXPERIMENTALES.

1.1. Inhibition des flammes.	15
1.2. Structure de flammes CH ₄ /CH _x Cl _y /O ₂ /(Ar ou N ₂).	
1.2.1. Travaux de Senkan et col.	16
1.2.2. Travaux de Cundy et col.	17
1.2.3. Travaux de l'Association RE.CO.R.D (1991-1994).	18
1.2.3.1. Travaux du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille: Surdyk et col. (1991-1994).	19
1.2.3.2. Travaux du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans: Bouhria et col. (1991-1994).	20
1.3. Structure de flammes CH ₄ /C _x H _y Cl _z /O ₂ /(Ar ou N ₂).	20

**II. MECANISMES CHIMIQUES DISPONIBLES: MODELISATION ET ANALYSE
CINETIQUE.**

1. Travaux de Chang, Karra, Gutman et Senkan.	21
2. Travaux de Ho et Bozzelli.	23
3. Travaux du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille: Surdyk et col..	25
4. Travaux du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans: Bouhria et col..	
4.1. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /Ar.	29
4.2. Cas de la flamme CH ₄ /1.5% HCl/O ₂ /Ar.	30
4.3. Cas de la flamme CH ₄ /2.2% CH ₃ Cl/O ₂ /Ar.	31
4.4. Cas de la flamme CH ₄ /2.2% CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /Ar.	32
5. Travaux de Miller.	33

CONCLUSION.	37
--------------------	-----------

Les motivations des études réalisées sur l'influence des composés chlorés sur la combustion d'un hydrocarbure se sont modifiées au cours des années. Pendant les années 1960, seul l'aspect inhibition des flammes était considéré; les premières études expérimentales ont porté essentiellement sur les paramètres globaux des flammes et notamment sur la vitesse de propagation. Ces études ont ensuite été affinées grâce à l'analyse des espèces formées au cours de la combustion. Les travaux sur l'inhibition ont conduit à retenir des dérivés bromés ou/et fluorés comme agent d'extinction, d'où une régression assez nette du nombre d'études sur les dérivés chlorés. Ce n'est que depuis une dizaine d'années environ que des études sur les composés chlorés ont été de nouveau entreprises; ces études sont motivées par le développement des techniques d'incinération des déchets toxiques tels que les solvants industriels organochlorés qui peuvent donner naissance à des produits finaux stables tels que les Dioxine parfois plus toxiques que les déchets initiaux.

A cause de la complexité des phénomènes chimiques rencontrés dans ces processus de combustion, les études réalisées en laboratoire sont menées essentiellement sur des chlorohydrocarbures dits "simples" tel que le monochlorométhane (CH_3Cl), le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le trichlorométhane (CHCl_3) et le tétrachlorométhane (CCl_4). La mise au point de mécanismes réactionnels dans ces cas "simples" permet ensuite de mieux appréhender les systèmes plus complexes tels que l'oxydation du trichloroéthène (C_2HCl_3), du 1,1 et 1,2-dichloroéthane (1,1 et 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), du 1,1 et 1,2-dichloroéthène (1,1 et 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$).

Dans une première partie, nous présenterons les résultats des études expérimentales sur la dégradation thermique de composés organochlorés dans des flammes de méthane. Dans la seconde partie, nous présenterons les différents mécanismes chimiques mis au point et études cinétiques effectuées pour rendre compte des effets observés.

Cette étude bibliographique fait une synthèse et complète l'étude précédente réalisée par Surdyk dans sa thèse (1994). Elle ne considère que l'aspect dégradation thermique en présence de flamme. Une mise au point bibliographique relative à la dégradation thermique de composés organochlorés en absence de flamme peut être trouvée dans les travaux de Baillet et col. (1994) et de Millet (1997).

I. ETUDES EXPERIMENTALES.

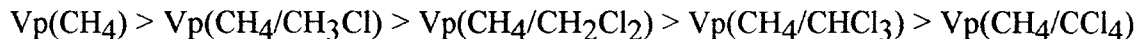
1.1. Inhibition des flammes.

Les premières études expérimentales ont porté sur l'inhibition des flammes sous l'action de dérivés halogénés (Garmer et col., 1957; Palmer et Seery, 1960; Wilson et col., 1969; Biordi et col., 1974a et 1974b; Fristrom et Van Tiggelen, 1978).

Garmer et col. (1957) ont étudié l'influence de dérivés halogénés du méthane sur la vitesse de flammes d'hydrocarbures. Le taux d'additif est, en général, de l'ordre de 1%. L'ordre d'efficacité des additifs obtenu pour la réduction de la vitesse est:

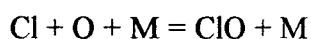
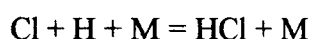
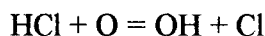
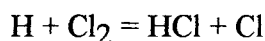
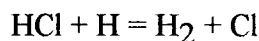
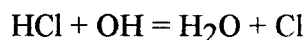


Des études comparatives ont été menées afin de relier l'efficacité de l'inhibition à la nature et au nombre d'atomes d'halogène. Valeiras et col. (1984) ont mesuré l'évolution de la vitesse de propagation (V_p) d'une flamme de méthane dopée par divers composés monocarbonés chlorés. Les résultats montrent que la réduction de la vitesse augmente avec le nombre d'atomes de chlore du composé chloré.



La même évolution a été observée par d'autres auteurs tels que Le Bras et col. (1967), Fristrom et Van Tiggelen (1978) et Valeiras et col. (1984).

Palmer et Seery (1960) montrèrent que l'effet d'inhibition était dû essentiellement à un piégeage des atomes d'hydrogène et d'oxygène, ainsi que du radical hydroxyle dans la flamme selon les processus suivants:



L'ensemble de ces réactions entre en compétition avec la réaction de ramification $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$.

Wilson et col. (1969) ont étudié expérimentalement l'inhibition d'une flamme pauvre de méthane par le chlorure d'hydrogène HCl et le dichlore Cl₂. Ils observent une diminution de la concentration du formaldéhyde CH₂O et une formation très tôt dans la flamme de monochlorométhane CH₃Cl ainsi qu'un profil de vitesse de consommation de l'oxygène O₂ plus étroit dans la flamme inhibée. Cette dernière observation est interprétée comme un retard provoqué par l'agent inhibiteur sur les premières réactions qui se produisent en amont du front de flamme. La consommation rapide du combustible et de l'oxygène ainsi décalée vers une région plus éloignée du brûleur s'effectue donc à plus haute température. C'est cette élévation de température qui est responsable de l'accroissement de vitesse de consommation de l'oxygène en présence d'HCl. Ces auteurs ont proposé les deux réactions CH₃ + O₂ = CH₂O + OH et H + O₂ = OH + O susceptibles d'être ralenties par l'additif en amont du front de flamme et concurrencées par les réactions CH₃ + Cl = CH₃Cl et H + HCl = H₂ + Cl. Cette dernière réaction ayant une énergie d'activation plus faible que la réaction H + O₂ = OH + O, elle est donc plus rapide à basse température et consomme les atomes d'hydrogène en amont du front de flamme.

1.2. Structure des flammes CH₄/CH_xCl_y/O₂/(Ar ou N₂).

1.2.1. Travaux de Senkan et col.

Senkan et ses collaborateurs (1987-1993) ont été les premiers à étudier en détail expérimentalement des flammes plates, laminaires, de prémélange chlorohydrocarbure/hydrocarbure/air. A notre connaissance, ils sont les seuls à avoir entrepris une étude systématique détaillée de flammes des quatre chlorométhanés dans des mélanges CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar, CH₂Cl₂/CH₄/O₂/Ar, CHCl₃/CH₄/O₂/Ar et CCl₄/CH₄/O₂/Ar.

Karra et Senkan (1987) ont entrepris une analyse comparative de flammes riches de prémélange CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar ($\phi = 1,79$; R = 0,504) et CH₄/O₂/Ar ($\phi = 2,05$) stabilisées à pression atmosphérique. Les paramètres ϕ et R sont définis dans le chapitre II; ϕ représente le facteur de richesse de la flamme; R définit les quantités relatives des deux combustibles du mélange initial. L'analyse des espèces stables est effectuée par prélèvement dans la flamme à l'aide d'une microsonde en quartz reliée à un spectromètre de masse. Les profils de température sont établis à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-13%Rh fraîchement recouvert de silicate. Les espèces intermédiaires CH₂Cl₂, C₂H₅Cl, C₂H₃Cl, C₆H₆ ont notamment été mises en évidence.

Qun et Senkan (1990) ont étudié à pression atmosphérique des flammes riches de prémélange CH₂Cl₂/CH₄/O₂/Ar dans des conditions proches de la formation des suies. Les

espèces stables sont séparées par chromatographie en phase gazeuse et analysées par spectrométrie de masse (CPG-MS).

Trois flammes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ de richesses respectives 2,15; 1,9 et 1,3 et de rapports Cl/H 0,2; 0,2 et 0,3 ont été examinées. Les profils de température et de fraction molaire des espèces stables CH_4 , CH_2Cl_2 , O_2 , Ar, CO, CO_2 , HCl, H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3Cl , CHCl_3 , 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_4H_4 , C_4H_2 , C_6H_6 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ont été établis. Les espèces HCl, H_2O et H_2 sont déterminées à partir des bilans en atomes de chlore, d'oxygène et d'hydrogène. En ce qui concerne les espèces chlorées formées, le monochlorométhane est l'espèce majoritaire et à un degré moindre $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et CHCl_3 . Dans les trois flammes, les composés chlorés intermédiaires sont décomposés pratiquement au même instant. Le même comportement a été observé par les auteurs dans les flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$.

D'autres études expérimentales à pression atmosphérique de flammes de prémélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{CCl}_4/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ont été entreprises par Senkan et ses collaborateurs en utilisant les mêmes techniques expérimentales. Lee, Cicek et Senkan (1993) ont déterminé les profils de température et de fraction molaire d'espèces stables dans des flammes $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ riches et pauvres. Comparativement aux flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et/ou $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, un plus grand nombre d'espèces a pu être détecté. En particulier, hormis les espèces organochlorées présentes également dans les flammes contenant CH_3Cl et/ou CH_2Cl_2 , les espèces COCl_2 , CCl_4 , C_2HCl , C_2Cl_4 et C_2Cl_6 ont été mises en évidence. En condition de flammes pauvres, les espèces Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$, C_3Cl_4 , $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$ et C_4Cl_6 sont formées, alors que dans les flammes riches on observe plutôt la formation d'espèces du type C_4H_4 , C_4H_2 , C_6H_6 , et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

La présence de phosgène COCl_2 en quantité importante (1500 à 2300 ppm), du tétrachlorure de carbone CCl_4 et de composés aromatiques tels que le benzène C_6H_6 et le chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ met en évidence le caractère hautement toxique et polluant des émissions liées à la dégradation de CHCl_3 .

1.2.2. Travaux de Cundy et col..

Cundy et ses collaborateurs (Miller et Cundy, 1984; Senser, Morse et Cundy, 1985a et 1985b; Senser et Cundy, 1986 et 1987; Cundy et col., 1986 et 1987; Morse et col., 1989) ont également étudié expérimentalement la dégradation thermique de composés organochlorés (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CCl_4) dans des flammes de prémélange stabilisées à pression atmosphérique.

L'analyse des espèces stables est effectuée par prélèvement dans la flamme à l'aide d'une microsonde en quartz couplé à une analyse par CPG-MS. Les mesures de température sont effectuées avec un thermocouple Pt/Pt-13%Rh non recouvert.

Dans le cas des flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ ($1,15 < \phi < 1,35$) et dans ces conditions d'analyse, à l'exception du monochlorométhane CH_3Cl , aucun composé chloré n'a pu être mesuré quantitativement. Les espèces chlorées telles que CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , $1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ et $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ont été mises en évidence à l'état de traces.

Différentes flammes de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{Air}$ ont également été étudiées. Dans ce cas, les auteurs se sont surtout intéressés au comportement des intermédiaires hydrocarbonés tels que C_2H_6 , C_2H_2 et C_2H_4 .

Généralement les résultats obtenus sont similaires à ceux observés par Senkan et ses collaborateurs.

Cundy et col. (1987) et Morse et col. (1989) ont été les premiers à effectuer l'étude détaillée de flammes $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{Air}$. Les profils de fraction molaire des espèces stables CH_4 , CCl_4 , O_2 , CO , CO_2 , HCl , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3Cl , CHCl_3 , $1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, C_2Cl_4 ont été établis dans le cas d'une flamme stoechiométrique et d'un rapport Cl/H de 0,33.

1.2.3. Travaux de l'Association RE.CO.R.D. (1991-1994).

Ces travaux ont été effectués dans le cadre d'un contrat de recherche entre l'association RE.CO.R.D (Réseau COopératif de Recherche sur les Déchets) et trois laboratoires de recherche français. Ces recherches visaient à décrire les différentes étapes des processus physico-chimiques d'élimination de déchets organochlorés par incinération en présence et en l'absence de flamme.

Le laboratoire Gestion des Risques et Environnement de l'Université de Mulhouse a été chargé d'étudier la dégradation thermique d'un composé solide l'hexachlorobenzène.

Le laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs du CNRS à Orléans a étudié l'influence des dérivés halogénés HCl , CH_3Cl et CH_2Cl_2 sur la cinétique de combustion du méthane (Bouhria, 1994).

Le laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille a étudié la physico-chimie de la dégradation thermique de deux composés chlorés liquides: l'hexachlorobutadiène en réacteur tube à pression atmosphérique en présence d'un excès d'air (Baillet et col., 1994) et le dichlorométhane à basse pression (80 Torr) dans une flamme de méthane prémélangée (Surdyk et col., 1994).

Les études effectuées à Lille et Orléans sur les mêmes types de composés chlorés se sont distinguées des programmes de recherche américains par l'utilisation de techniques d'identification et de dosage des espèces chimiques plus performantes fournissant des données sur les espèces atomiques et radicalaires telles que H, OH, O, Cl, CH₃, CH₂Cl, CHCl₂... en plus des espèces moléculaires. Il est en effet indispensable d'accéder aux espèces atomiques et radicalaires pour rendre plus robustes les mécanismes cinétiques mis au point.

Nous nous limiterons, dans ce paragraphe, à la présentation de la dégradation des organochlorés dans une flamme de méthane à basse pression, c'est à dire les travaux de Surdyk et col. et de Bouhria et col..

1.2.3.1. Travaux du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille: Surdyk et col. (1991-1994).

Surdyk (1994) a entrepris l'étude expérimentale et la modélisation des phénomènes dans une flamme CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂ stabilisée à 80 Torr.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces stables CH₄, CO₂, CO, H₂O, H₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, CH₂Cl₂, CH₃Cl et C₂H₃Cl et des espèces réactives H, O, OH et Cl ont été établis en utilisant le couplage des techniques de prélèvement par sonde et d'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse et Résonance Paramagnétique Electronique ainsi que la Fluorescence Induite par Laser (pour OH). Les profils de température sont mesurés à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh18 recouvert.

Expérimentalement, on constate que l'addition de dichlorométhane à la flamme de méthane crée une augmentation d'environ 50 K de la température des gaz brûlés. Les espèces majoritaires telles que CH₄, O₂, CO, CO₂, etc.... et les radicaux H, O, OH sont peu affectés par l'addition du dérivé chloré.

On observe également une augmentation très importante des concentrations des espèces intermédiaires telles que l'éthylène, l'acétylène et le propène, espèces généralement considérées comme précurseurs de la formation de polluants tels que les suies.

La formation en quantité relativement importantes de chlorure d'hydrogène, de chlore atomique, d'espèces intermédiaires organochlorées telles que CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (majoritaires) et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 (minoritaires) est également observée.

1.2.3.2. Travaux du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans: Bouhria et col. (1991-1994).

Bouhria (1994) a étudié l'influence exercée par un hydracide (HCl) et les dérivés halogénés d'hydrocarbures (CH_3Cl et CH_2Cl_2) sur les profils de concentration d'une flamme de méthane de prémélange stabilisée à 40 Torr.

Les profils de fractions molaires expérimentaux des espèces stables CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_2O , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , HCl et des espèces réactives H , O , OH , CH_3 , HCO , Cl , CH_2Cl , ClO , HClO , CHClO , CHCl , CHCl_2 , CCl_2 ont été établis en utilisant le couplage des techniques de prélèvement par cône et d'analyse par faisceau moléculaire-spectrométrie de masse. Les profils de température sont mesurés par thermocouple.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les cas du dichlorométhane (Delfau et col., 1993) sont en accord avec ceux obtenus par Surdyk (1994).

1.3. Structure des flammes $\text{CH}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z/\text{O}_2/(\text{Ar ou N}_2)$.

D'autres études expérimentales de flammes de méthane dopées par des composés organochlorés plus lourds en C2 tels que le 1,2-dichloroéthane $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Kassem et col., 1989; Kassem et Senkan, 1991), le 1,1-dichloroéthane $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Gargurevich et Senkan, 1995) et le trans 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (Castaldi et Senkan, 1996) ont également été entreprises.

Dans le cas des flammes 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ (Kassem et col., 1989; Kassem et Senkan, 1991) et 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ (Gargurevich et Senkan, 1995), l'effet de la richesse et du rapport Cl/H^* a été étudié expérimentalement par prélèvement à l'aide d'une microsonde en quartz avec une analyse par CPG-MS. Des composés à haute teneur en chlore ainsi que des composés hydrocarbonés lourds tels que le benzène et le naphthalène ont pu être mis en évidence. Le rôle des espèces telles que C_2Cl_4 , C_2HCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, C_2HCl , CCl_4 , CHCl_3 , Cl_2 et COCl_2 est discuté de façon qualitative.

* Le rapport Cl/H , défini au Chapitre II, permet de caractériser une flamme avec un mélange combustible du type $\text{C}_x\text{H}_y/\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$.

Le but de ce travail en cours est de mettre au point un mécanisme de combustion du dichloroéthane (1,2-C₂H₄Cl₂ et 1,1-C₂H₄Cl₂) qui rende compte de ces résultats et de données obtenues sur sa pyrolyse en réacteur statique et dynamique.

Le même type d'étude a été entrepris par Castaldi et Senkan (1996) dans le but d'établir un mécanisme d'oxydation du dichloroéthylène C₂H₂Cl₂ (cis et trans 1,2-C₂H₂Cl₂ et 1,1-C₂H₂Cl₂) dans des flammes de méthane stabilisées à pression atmosphérique.

II MECANISMES CHIMIQUES DISPONIBLES: MODELISATION ET ANALYSE CINETIQUE.

1. Travaux de Chang, Karra, Gutman et Senkan.

Un mécanisme comprenant 39 espèces mises en jeu dans 184 réactions élémentaires réversibles et capable de décrire la chimie d'une flamme CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar stabilisée à pression atmosphérique a été mis au point par Karra, Gutman et Senkan (1988). Il a été construit en considérant, de manière systématique, toutes les réactions élémentaires possibles faisant intervenir CH₃Cl et O₂. Le modèle est complété par un mécanisme décrivant la combustion du méthane et l'oxydation du monoxyde de carbone inhibée par le dichlore (Chang et col., 1987). La réduction du mécanisme a été effectuée par analyse de sensibilité. Un accord relativement satisfaisant est obtenu entre l'expérience et le modèle (Figure I.1.).

L'analyse de sensibilité montre que la consommation du monochlorométhane a lieu par décomposition CH₃Cl = CH₃ + Cl, et par réaction d'abstraction de Cl et de H suivant les réactions CH₃Cl + H = CH₃ + HCl et CH₃Cl + Cl = CH₂Cl + HCl.

Dans le front de flamme, la consommation du méthane est essentiellement due à la réaction d'oxydation CH₄ + O = CH₃ + OH. Puis, elle est ralentie avec la formation des radicaux méthyle CH₃ (provenant de la décomposition de CH₃Cl), qui contribuent à inverser l'équilibre des réactions CH₄ + H = CH₃ + H₂ et CH₄ + Cl = CH₃ + HCl. Lorsqu'on ajoute CH₃Cl à la flamme de méthane, la diminution de l'éthane C₂H₆ peut s'expliquer par les attaques radicalaires du type C₂H₆ + Cl = C₂H₅ + HCl et C₂H₆ + H = C₂H₅ + H₂ qui contribuent à la formation de radicaux éthyle C₂H₅, qui se décomposent ensuite pour former de l'éthylène C₂H₄. Les réactions responsables de la destruction de C₂H₄ sont également importantes, car elles créent des radicaux C₂H₃ à l'origine de la formation de l'acétylène C₂H₂. Par conséquent, en augmentant la concentration en monochlorométhane dans la flamme, on favorise la formation de C₂H₄ et de C₂H₂ et donc des précurseurs de suies.

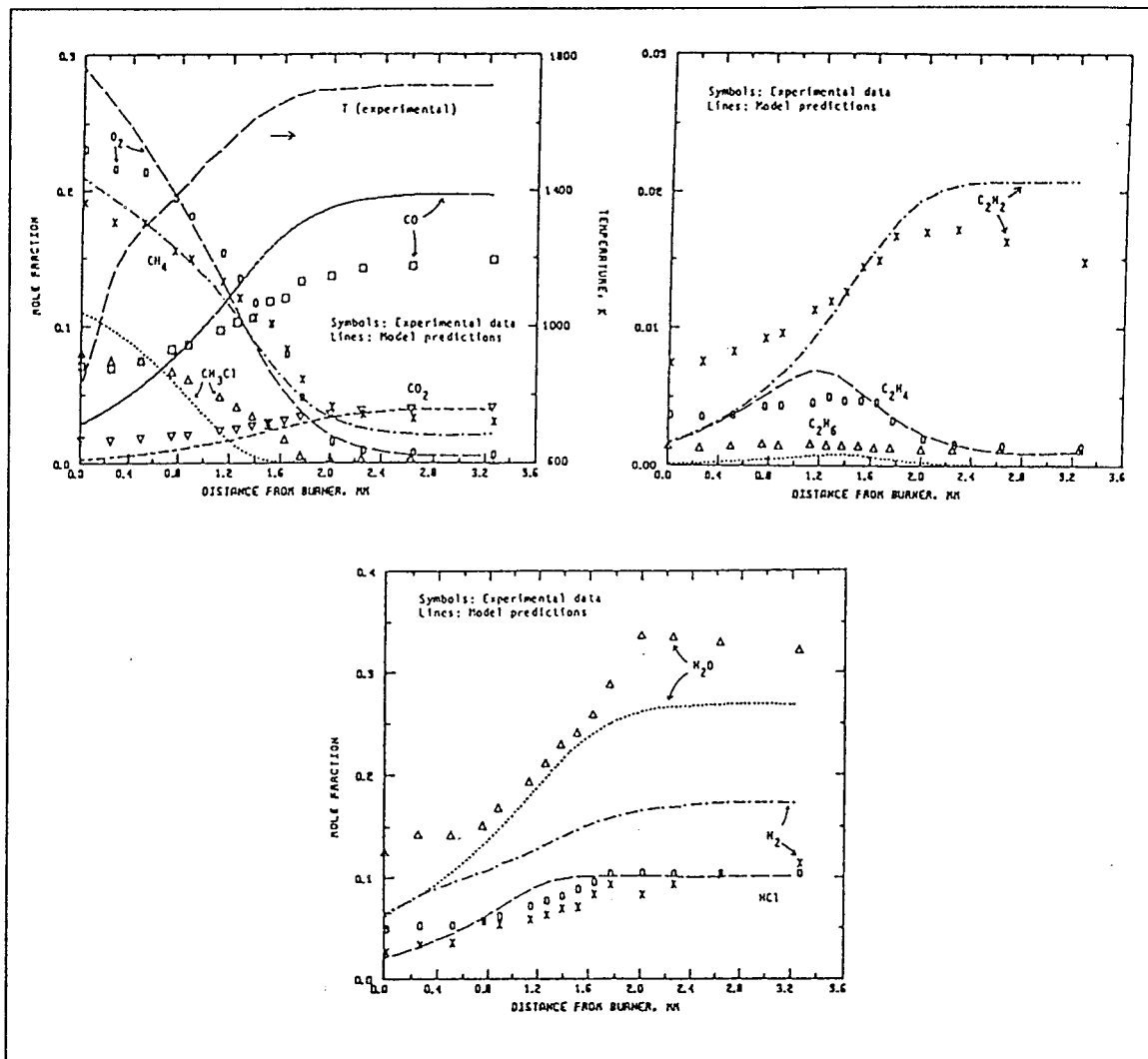


Figure I.1.: Comparaison des profils expérimentaux et simulés de la flamme $CH_3Cl/CH_4/O_2/Ar$ ($P = 760$ Torr; $\phi = 1,79$; $R = 0,504$; Karra et col, 1988).

Le modèle reproduit l'allure du profil de formation de C_2H_2 (Figure I.1.), mais une différence importante subsiste dans la zone de précombustion (facteur ≈ 3). La destruction de C_2H_2 observée expérimentalement à haute température n'est pas reproduite par le modèle.

Le chlorure d'hydrogène HCl se forme tôt dans les flammes, essentiellement par la réaction $CH_3Cl + H = CH_3 + HCl$. Par la suite, les réactions $CH_4 + Cl = CH_3 + HCl$ et $C_2H_4 + Cl = C_2H_3 + HCl$ contribuent également à sa formation, alors que les réactions $OH + HCl = H_2O + Cl$ et $H + HCl = H_2 + Cl$ tendent à ralentir sa formation. La comparaison expérience-modèle fait cependant apparaître des différences importantes notamment dans le cas des réactifs (consommation mal prédite) et de H_2 , H_2O et CO (gaz brûlés).

Malgré les imperfections qu'il comporte, le modèle proposé par Karra et col. (1988) a constitué une référence puisqu'il a été le premier schéma cinétique détaillé mis au point pour décrire la combustion de CH_3Cl dans les flammes.

2. Travaux de Ho et Bozzelli.

Ho et Bozzelli (1992) ont développé un mécanisme pour rendre compte de la décomposition thermique en réacteur à écoulement, à pression atmosphérique et température intermédiaire, du dichlorométhane dans un mélange H_2/O_2 dilué dans l'argon.

Le mécanisme réactionnel détaillé comprend 167 réactions élémentaires impliquant 63 espèces chimiques. De nombreuses données thermodynamiques, notamment celles des composés organochlorés ont été calculées à partir de la théorie d'additivité des groupes de Benson (code de calcul THERM, Ritter et Bozzelli, 1991). De nombreuses constantes de vitesse ont été également estimées ou calculées en utilisant la théorie de l'état de transition (code de calcul CHEMACT, Ritter et col., 1991). La mise à disposition des codes de calcul THERM et CHEMACT a constitué une avancée significative pour établir des mécanismes rendant compte de la dégradation thermique des composés organochlorés. En effet ces codes ont permis d'accéder à des données thermodynamiques d'espèces organochlorées et à des constantes de vitesse à hautes températures estimées jusqu'alors.

Afin de valider, dans d'autres conditions et notamment dans les flammes à des températures plus élevées, le mécanisme réactionnel précédemment développé, Ho et Bozzelli (1992) ont comparé les profils de fraction molaire expérimentaux des flammes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ étudiées par Qun et Senkan (1990) avec les prédictions de leur modèle cinétique. Les Figures I.2. et I.3. font apparaître un accord raisonnable entre les résultats expérimentaux et simulés.

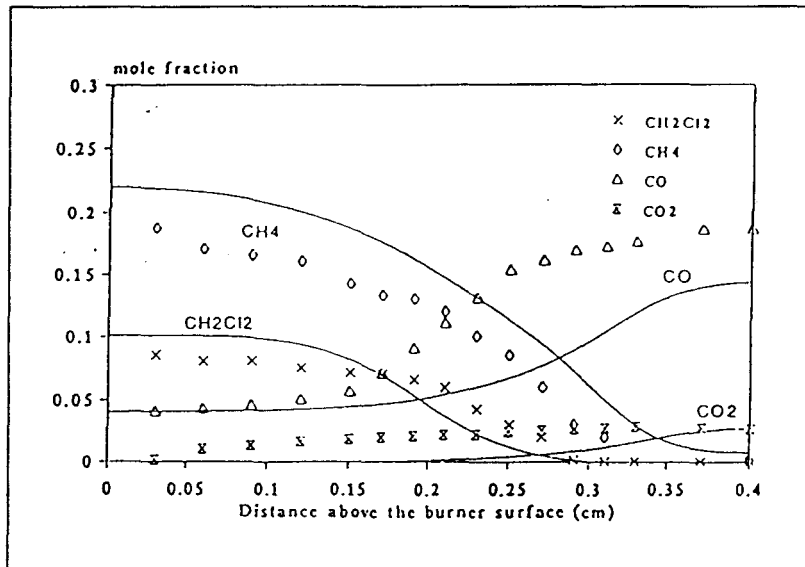


Figure I.2.: Comparaison des prédictions du modèle de Ho et col. (1992) avec les profils de fraction molaire expérimentaux de CH₄, CH₂Cl₂, CO, et CO₂ dans le cas d'une flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/Ar (P = 1 atm; φ = 1,9; Cl/H = 0,2; Qun et Senkan, 1990).

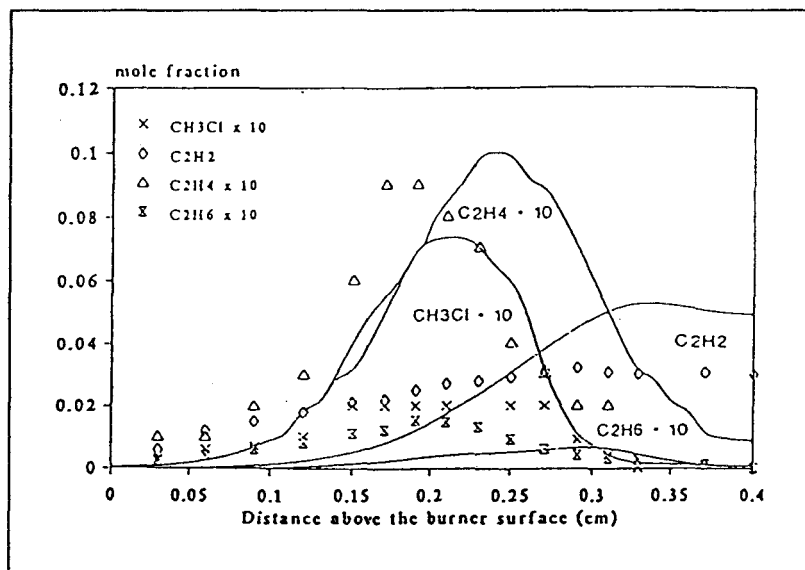


Figure I.3.: Comparaison des prédictions du modèle de Ho et col. (1992) avec les profils de fraction molaire expérimentaux de C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et CH₃Cl dans le cas d'une flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/Ar (P = 1 atm; φ = 1,9; Cl/H = 0,2; Qun et Senkan, 1990).

3. Travaux du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille: Surdyk et col..

Surdyk et col. (1994) ont entrepris l'étude expérimentale et la modélisation des phénomènes dans une flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à 80 Torr.

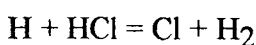
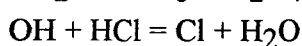
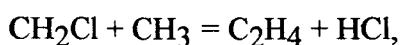
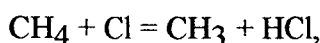
Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par simulation à partir d'un modèle cinétique détaillé. Le modèle cinétique concernant la dégradation thermique du méthane est basé sur les schémas proposés par Karra et col. (1988) et par Cathonnet et col. (1994). Il comprend 28 espèces chimiques impliquées dans 76 réactions implicitement réversibles. Au modèle cinétique du méthane, les auteurs ont ajouté 13 espèces chlorées mises en jeu dans 48 réactions implicitement réversibles. Le modèle cinétique relatif aux chlorés est basé sur les mécanismes plus complexes développés par Qun et Senkan (1990) et par Ho et Bozzelli (1992). Un accord satisfaisant expérience-modèle est obtenu notamment dans le cas des espèces réactives (Tableau I.1.).

L'analyse des vitesses des réactions du mécanisme proposé a permis de mettre en évidence les chemins réactionnels principaux et d'établir un schéma réactionnel de combustion du mélange méthane-dichlorométhane (Figure I.4.).

Pour les composés intermédiaires hydrocarbonés, la réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ permet d'expliquer l'augmentation importante de l'éthylène lorsqu'on ajoute CH_2Cl_2 à la flamme. Les réactions des radicaux H, O, et OH d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur C_2H_4 conduisent au radical vinyle C_2H_3 qui se décompose thermiquement pour former l'acétylène. Dans une proportion moins importante, le radical vinyle C_2H_3 forme le propène C_3H_6 par recombinaison avec le radical méthyle.

Dans le cas des composés chlorés, les réactions $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ et $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H} = \text{CHCl}_2 + \text{H}_2$ sont responsables de la dégradation du dichlorométhane.

Le schéma cinétique responsable de l'évolution de HCl et de Cl est décrit par les réactions prépondérantes



Espèces	Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂		Flamme CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂	
	Expérience	Modélisation	Expérience	Modélisation
O ₂	5,00 x 10 ⁻³	1,25 x 10 ⁻²	1,50 x 10 ⁻²	8,13 x 10 ⁻³
CO ₂	8,35 x 10 ⁻²	7,50 x 10 ⁻²	7,78 x 10 ⁻²	7,75 x 10 ⁻²
CO	7,50 x 10 ⁻³	1,63 x 10 ⁻²	1,60 x 10 ⁻²	1,75 x 10 ⁻²
H ₂	1,39 x 10 ⁻²	1,50 x 10 ⁻²	1,93 x 10 ⁻²	7,5 x 10 ⁻³
H ₂ O	16,8 x 10 ⁻²	16,9 x 10 ⁻²	15,5 x 10 ⁻²	16,0 x 10 ⁻²
C ₂ H ₆	6,34 x 10 ⁻⁴	5,95 x 10 ⁻⁴	3,34 x 10 ⁻⁴	2,33 x 10 ⁻⁴
C ₃ H ₈	2,24 x 10 ⁻⁵	1,78 x 10 ⁻⁵	2,32 x 10 ⁻⁵	1,81 x 10 ⁻⁵
C ₂ H ₄	3,43 x 10 ⁻⁴	4,83 x 10 ⁻⁴	1,71 x 10 ⁻³	1,63 x 10 ⁻³
C ₃ H ₆	4,73 x 10 ⁻⁶	7,49 x 10 ⁻⁶	2,35 x 10 ⁻⁵	2,10 x 10 ⁻⁵
C ₂ H ₂	-	2,51 x 10 ⁻⁴	5,28 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻³
H	3,39 x 10 ⁻³	6,22 x 10 ⁻³	3,40 x 10 ⁻³	4,05 x 10 ⁻³
O	1,30 x 10 ⁻³	1,46 x 10 ⁻³	1,34 x 10 ⁻³	1,00 x 10 ⁻³
OH	3,70 x 10 ⁻³	3,22 x 10 ⁻³	4,00 x 10 ⁻³	2,83 x 10 ⁻³
HCl	-	-	1,40 x 10 ⁻²	1,35 x 10 ⁻²
Cl	-	-	2,40 x 10 ⁻³	4,46 x 10 ⁻³
CH ₃ Cl	-	-	1,50 x 10 ⁻⁴	3,38 x 10 ⁻⁶
C ₂ H ₃ Cl	-	-	2,15 x 10 ⁻⁴	2,42 x 10 ⁻⁶

Tableau I.1.: Comparaison des valeurs expérimentales et modélisées des fractions molaires maximales des espèces stables et à l'équilibre pour les espèces H, O, OH, Cl, HCl obtenus dans le cas des flammes CH₄/O₂/N₂ (P = 80 Torr; $\phi = 1,017$) et CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂ (P = 80 Torr; $\phi = 1,017$; Cl/H = 4,91.10⁻²) par Surdyk (1994).

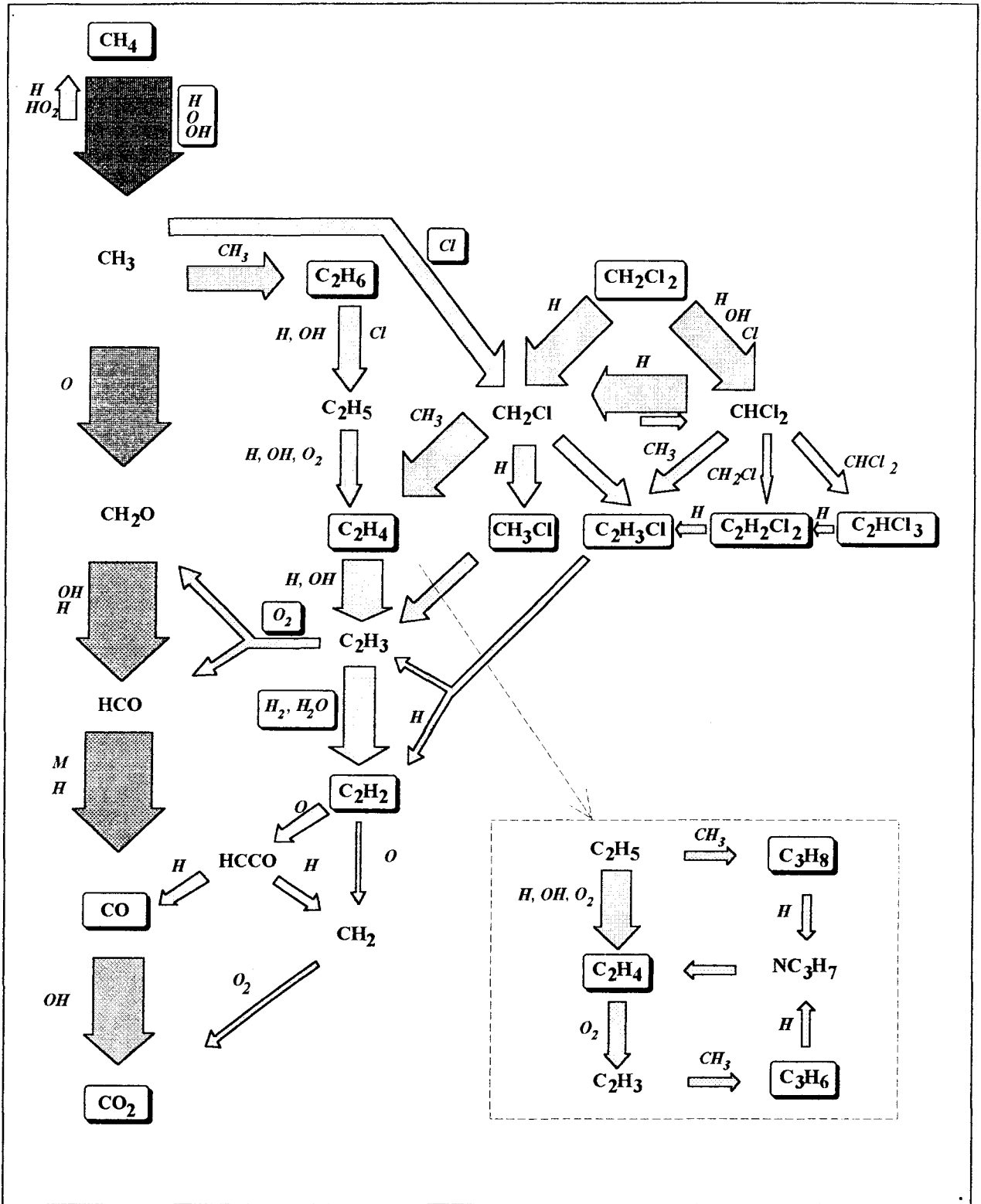


Figure I.4.: Schéma réactionnel de combustion de mélange méthane/dichlorométhane dans le cas du mécanisme chimique proposé par Surdyk (1994). Les flèches mettent en évidence l'importance du chemin réactionnel considéré. Les espèces détectées et mesurées expérimentalement sont encadrées.

Dans le cas des intermédiaires organochlorés CH_3Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, un désaccord très important entre le modèle et l'expérience est observé (facteurs 45 et 90 respectivement). Seuls leurs profils qualitatifs sont bien reproduits par le modèle. On constate que CH_3Cl se forme d'abord par abstraction d'un atome de chlore sur le dichlorométhane par le radical méthyle dans le front de flamme suivant la réaction $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$. A la limite chaude du front de flamme les atomes d'hydrogène, présents en grande quantité, jouent un rôle important sur son évolution; le monochlorométhane se forme alors par la réaction d'addition $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_3\text{Cl}$. Le monochlorométhane est ensuite consommé par abstraction d'un atome d'hydrogène selon $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2$.

La formation du chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ est expliquée par les réactions de recombinaison des radicaux CH_2Cl et d'addition des radicaux méthyle et chlorométhyle suivant les réactions $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ et $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$. Sa consommation est expliquée quant à elle par la substitution d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène sur le chlorure de vinyle pour former le 1,2-dichloroéthylène selon $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CHClCHCl} + \text{H}$.

4. Travaux du Laboratoire de Combustion et Système Réactifs d'Orléans: Bouhria et col..

Les résultats expérimentaux de la dégradation thermique de HCl, CH₃Cl et CH₂Cl₂ ont été comparés avec ceux obtenus par simulation à partir d'un modèle cinétique détaillé comprenant 47 espèces chimiques (dont 19 chlorées) mises en jeu dans 216 réactions élémentaires. Un très bon accord est obtenu avec l'expérience pour les réactifs et les produits principaux. Un accord satisfaisant est obtenu dans le cas des espèces réactives et des intermédiaires.

Les chemins réactionnels principaux ont pu être mis en évidence grâce à l'analyse des vitesses des réactions.

4.1. Cas de la flamme de CH₄/O₂/Ar.

Le schéma réactionnel d'oxydation du méthane est présenté sur la Figure I.5.. Les résultats obtenus pour la consommation du méthane confirment la voie d'oxydation en C₂ venant s'ajouter à la voie en C₁ bien connue pour former CO et CO₂.

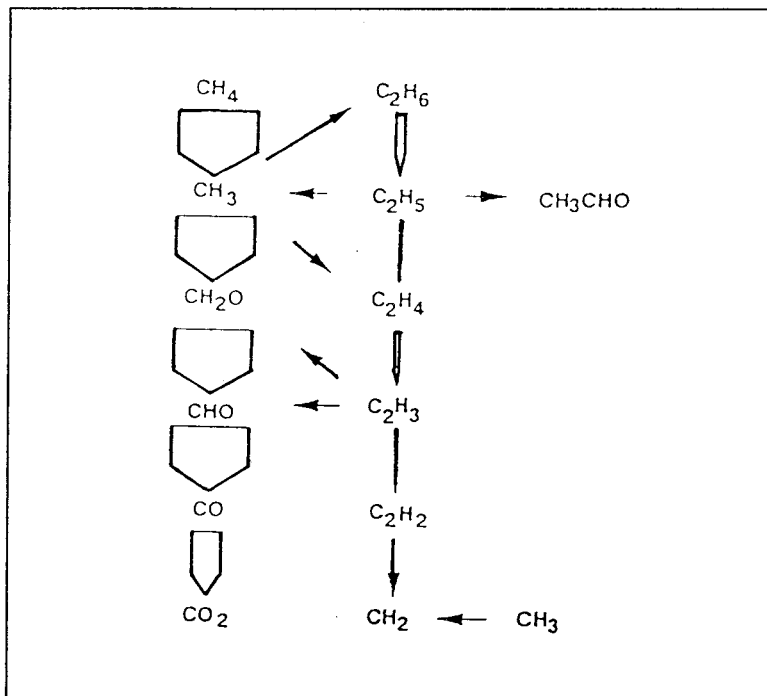


Figure I.5.: Voies d'oxydation du méthane dans la flamme de méthane proposées par Bouhria (1994).

4.2. Cas de la flamme CH₄/1.5%HCl/O₂/Ar.

Dans le cas de la flamme CH₄/1,5%HCl/O₂/Ar, les auteurs obtiennent une vitesse globale de disparition ou d'apparition de HCl ou Cl quasiment nulle. Au voisinage du brûleur, ils observent un équilibre entre les deux réactions $\text{HCl} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{Cl}$ et $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$.

Dans les gaz brûlés, la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ forme le chlorure d'hydrogène HCl ensuite consommé par la réaction $\text{HCl} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$.

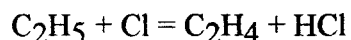
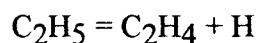
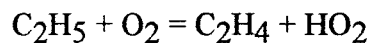
En ce qui concerne les composés intermédiaires, la formation de CH₃Cl est due à la réaction $\text{CH}_3 + \text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl}$. Le monochlorométhane CH₃Cl est consommé par attaque radicalaire de H, OH, O et Cl avec formation des radicaux CH₃ et CH₂Cl.

La formation du radical CH₂Cl est principalement expliquée par les réactions $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$ et $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{ClO} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O}$

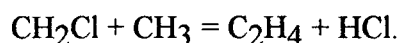
La réaction principale de formation du chlorure de vinyle est $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. Sa consommation conduit essentiellement à la formation d'acétylène et de chlorure d'hydrogène HCl par la réaction $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl}$.

Pour les intermédiaires en C₂, la nette augmentation observée expérimentalement dans le cas de C₂H₄ et C₂H₂ lorsqu'on ajoute HCl résulte d'un accroissement de la vitesse de consommation de l'éthane C₂H₆ qui est principalement produit par recombinaison de radicaux CH₃. De nouvelles réactions de consommation de l'éthane favorisent la formation du radical éthyle C₂H₅, telle que $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$.

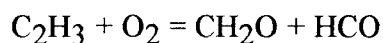
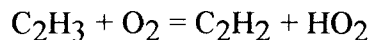
La formation de l'éthylène C₂H₄ est expliquée par la consommation du radical éthyle C₂H₅ selon les réactions



ainsi que par la recombinaison des radicaux CH₃ et CH₂Cl



L'éthylène est alors consommé pour former le radical vinyle C_2H_3 lequel est essentiellement consommé par réactions d'oxydation formant C_2H_2



Le schéma réactionnel résumant les voies réactionnelles d'évolution de C_2H_2 et C_2H_3Cl à la distance de 0,5 cm du brûleur dans le front de flamme est présenté, à titre d'exemple, sur la Figure I.6..

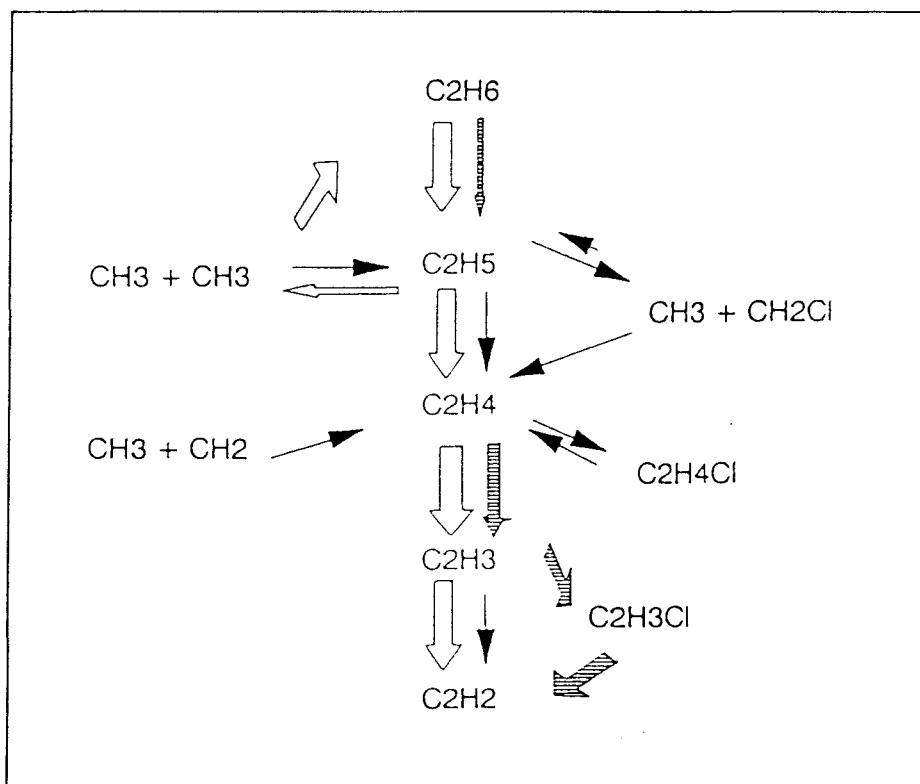
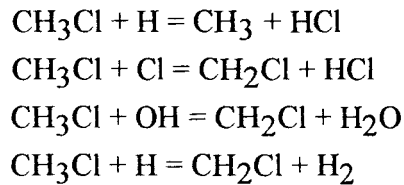


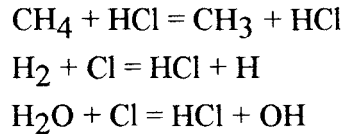
Figure I.6.: Voies réactionnelles mises en évidence par Bouhria (1994) pour rendre compte de l'évolution de l'éthane, de l'éthène, de l'acétylène et du chlorure de vinyle dans la flamme $CH_4/1,5\%HCl/O_2/Ar$.

4.3. Cas de la flamme de $CH_4/2,2\%CH_3Cl/O_2/Ar$.

Dans le cas de la flamme $CH_4/2,2\%CH_3Cl/O_2/Ar$, Bouhria n'observe pas de différence pour la consommation du méthane. CH_3Cl est essentiellement consommé par abstraction de H par les espèces réactives H, OH, O et Cl pour former principalement le radical CH_2Cl



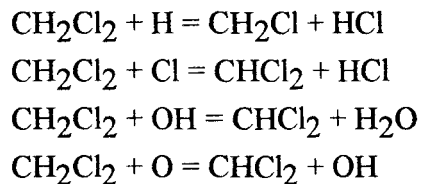
Le chlorure d'hydrogène est formé rapidement dans la flamme; il participe ensuite à des réactions très rapides mais globalement équilibrées avec Cl



4.4. Cas de la flamme CH₄/2.2%CH₂Cl₂/O₂/Ar.

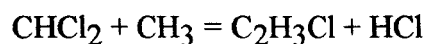
Le schéma réactionnel représentant les différentes voies de disparition de CH₂Cl₂ mises en évidence par Bouhria est présenté sur la Figure I.7..

Dans le cas de la flamme CH₄/2,2%CH₂Cl₂/O₂/Ar, CH₂Cl₂ est essentiellement consommé par abstraction d'un atome d'hydrogène H ou de chlore Cl par les espèces réactives H, OH, O et Cl pour former les radicaux CHCl₂ et CH₂Cl (mis en évidence et dosés expérimentalement)



La formation de CH₂Cl est favorisée par la réaction CHCl₂ + H = CH₂Cl + Cl et sa consommation essentiellement par recombinaison avec CH₃ pour former C₂H₄ (74% de la contribution à la formation de C₂H₄ par la réaction CH₂Cl + CH₃ = C₂H₄ + HCl).

Le radical CHCl₂ est consommé essentiellement par recombinaison avec CH₃



La formation du monochlorométhane CH₃Cl est essentiellement assurée par la réaction d'addition de l'atome de chlore sur le radical méthyle CH₃; sa consommation se fait par attaque radicalaire de H, OH, O et Cl.

Dans le cas des hydrocarbures en C2 et du chlorure de vinyle C_2H_3Cl , les auteurs constatent que la partie attribuée au chlore dans les réactions de formation et de consommation de C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 et CH_2Cl est plus importante que lorsque HCl ou CH_3Cl est utilisé comme additif chloré.

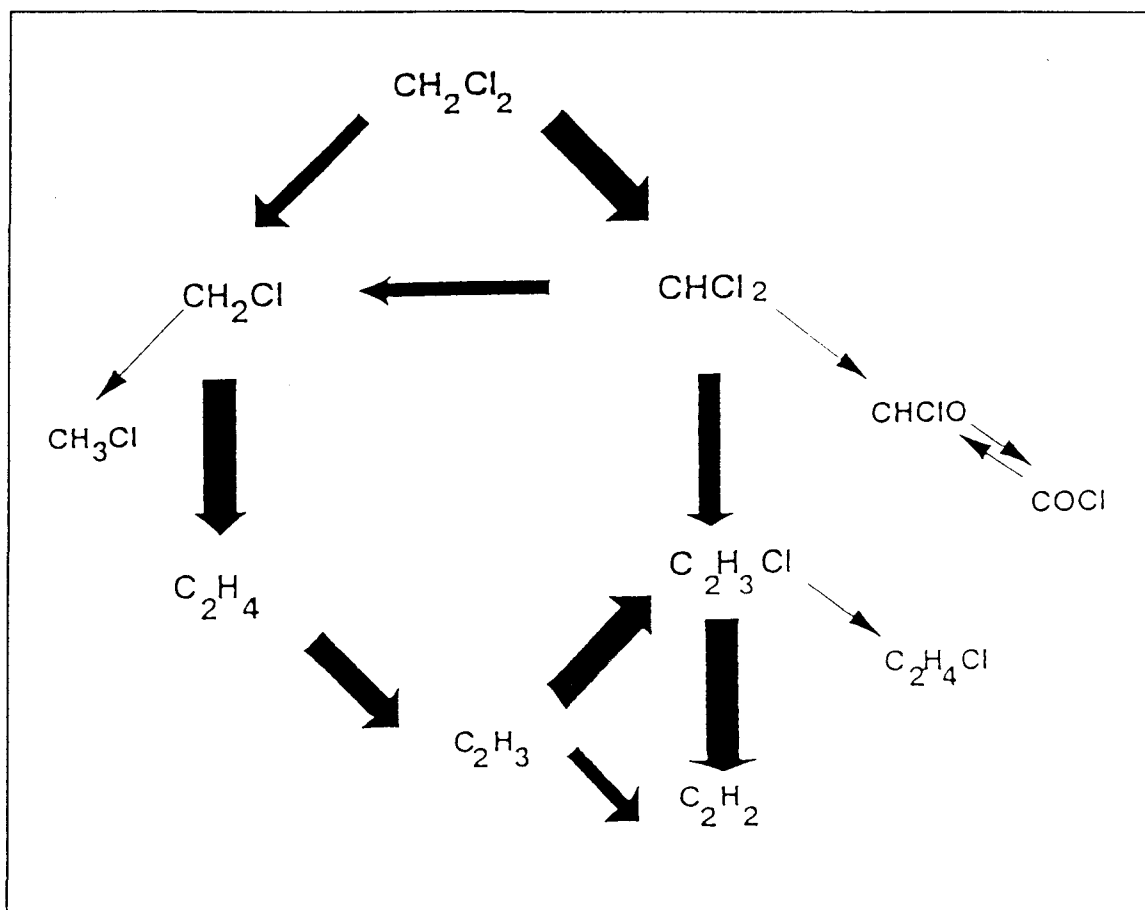


Figure I.7.: Schéma réactionnel proposé par Bouhria (1994) pour rendre compte de la consommation du dichlorométhane dans la flamme $CH_4/2,2\%CH_2Cl_2/O_2/Ar$.

5. Travaux de Miller.

Miller (1995) a proposé un mécanisme contenant 60 espèces impliquées dans 248 réactions pour examiner le rôle inhibiteur de CCl_4 ainsi que les étapes de propagation de la flamme étudiée précédemment par Cundy et col. (1987). Un accord raisonnable entre les résultats expérimentaux et simulés est obtenu (Figures I.8. et I.9.). Il faut cependant noter que le profil de température utilisé pour la modélisation a été calculé et qu'une échelle logarithmique est utilisée dans le cas de C_2H_2 , C_2H_4 et $CHCl_3$.

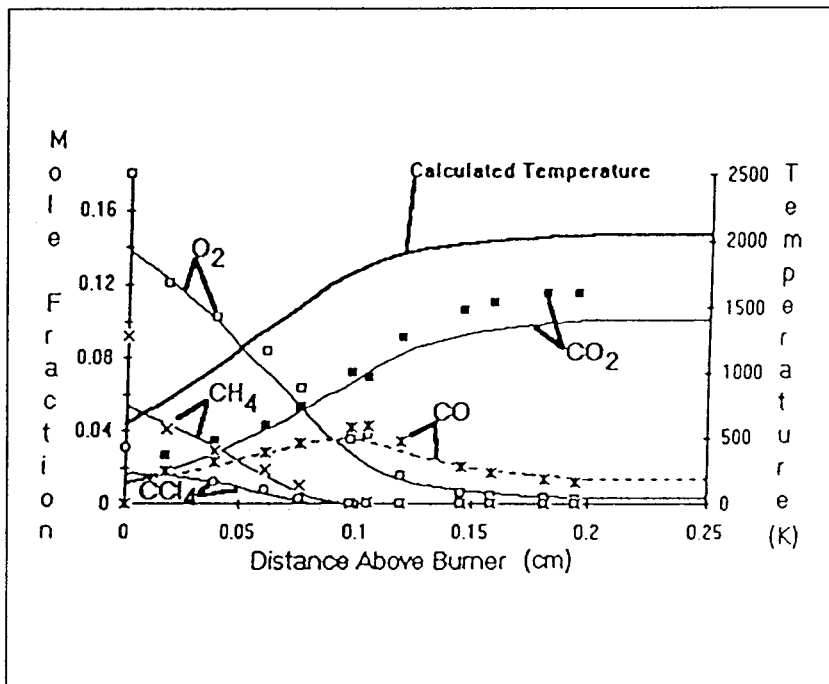


Figure I.8.: Comparaison des prédictions du modèle de Miller (1995) avec les profils de fraction molaire expérimentaux de O_2 , CO_2 , CO , CH_4 et CCl_4 dans le cas d'une flamme $CH_4/CCl_4/O_2/Ar$ ($P = 1 \text{ atm}$; $\phi = 1.0$; $Cl/H = 0,33$; Cundy et col., 1987).

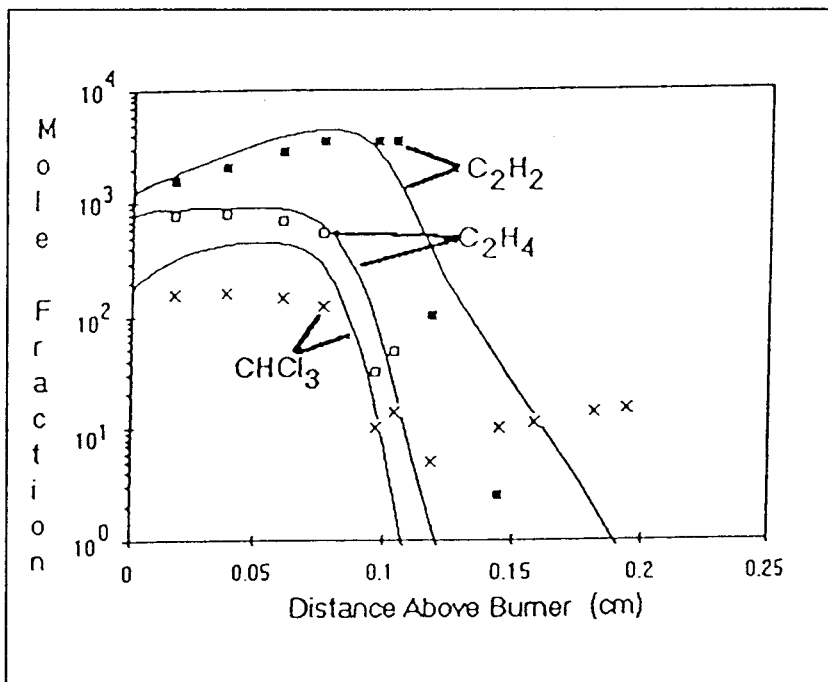


Figure I.9.: Comparaison des prédictions du modèle de Miller (1995) avec les profils de fraction molaire expérimentaux de C_2H_2 , C_2H_4 , et $CHCl_3$ dans le cas d'une flamme $CH_4/CCl_4/O_2/Ar$ ($P = 1 \text{ atm}$; $\phi = 1,0$; $Cl/H = 0,33$; Cundy et col., 1987).

Les auteurs proposent trois étapes pour expliquer les phénomènes observés:

- 1- Etape d'initiation
- 2- Etape d'oxydation inhibée par l'atome de chlore
- 3- Etape de conversion de CO

1- Etape d'initiation.

L'étude des vitesses élémentaires montre que la dégradation thermique du tétrachlorométhane se fait essentiellement par décomposition thermique pour former le radical CCl_3 et l'atome Cl par la réaction $\text{CCl}_4 = \text{CCl}_3 + \text{Cl}$. Les atomes de chlore attaquent le méthane pour former CH_3 et HCl . Suit alors la formation de composés intermédiaires tels que CH_3Cl produits par la réaction $\text{CH}_3 + \text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl}$.

La consommation du monochlorométhane a lieu par décomposition rapide conduisant à la formation du radical CH_2Cl qui se recombine avec CH_3 pour former l'éthylène C_2H_4 :
 $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$.

L'éthane C_2H_6 et le 1,1-dichloroéthène 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ sont formés par les réactions $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ et $\text{CH}_3 + \text{CCl}_3 = 1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$.

La décomposition de l'éthane C_2H_6 , de l'éthylène C_2H_4 et du dichloroéthylène 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ conduit à la formation de l'acétylène C_2H_2 et du monochloroéthyne C_2HCl par les réactions $\text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ et $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HCl}$ qui marquent ainsi la fin de l'étape d'initiation.

2- Etape d'oxydation inhibée par l'atome de chlore.

La réaction de ramification $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ est inhibée par la présence du chlorure d'hydrogène. En effet, le radical OH réagit avec HCl par la réaction $\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$ au lieu de réagir avec le dihydrogène (suivant la réaction $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$) et régénérer l'atome d'hydrogène.

L'atome de chlore produit par la réaction $\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$ permet la régénération de HCl par attaque radicalaire sur le méthane CH_4 suivant la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$.

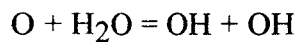
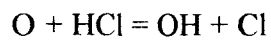
L'atome d'oxygène O (produit par la réaction de ramification $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$) oxyde alors C_2H_2 suivant la réaction $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}$ au lieu d'oxyder CH_3 car la plupart des

radicaux méthyle se recombinent dans la première étape d'initiation avec CH_2Cl selon la réaction $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$.

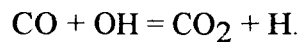
L'analyse de sensibilité montre que la production de CO_2 est ralentie par la réaction $\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$. Cette réaction est un piège pour les radicaux OH et inhibe ainsi la réaction $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$.

3- Etape de conversion de CO.

Cette troisième étape commence par la production du radical OH par les réactions



Elle correspond avec le début de la conversion de CO selon la réaction



Les auteurs concluent que le principal effet de CCl_4 sur la combustion du méthane est d'inhiber la voie d'oxydation en C1 en privilégiant la voie d'oxydation en C2 et ainsi favoriser la formation des précurseurs des suies.

CONCLUSION.

L'aspect expérimental et la modélisation de la dégradation thermique de composés organochlorés dans des flammes contenant des chlorohydrocarbures simples en C1 ont été développés ces dernières années par différents groupes de recherche français et américains.

Les études effectuées, en France, par Bouhria (1994) et Surdyk (1994) se sont distinguées des travaux américains par l'utilisation de techniques d'identification et de dosage des espèces réactives plus performantes fournissant des données expérimentales très détaillées sur des espèces clés importantes telles que H, O, OH, Cl, CH₃, CH₂Cl, CHCl₂...

La dégradation thermique du dichlorométhane a été la plus étudiée dans les flammes. Plusieurs mécanismes ont été développés pour des richesses, pressions d'étude et pourcentages de CH₂Cl₂ variables. Bouhria (1994) et Surdyk (1994) ont pu valider et développer ces modèles dans le cas des espèces radicalaires et atomiques, à basse pression. Bien qu'un accord généralement satisfaisant soit obtenu entre les résultats expérimentaux et la modélisation dans le cas des réactifs et des produits non chlorés, des désaccords importants subsistent dans le cas des intermédiaires hydrocarbonés (en C2 et C3) et organochlorés. Ces différences seront mises en évidence de façon plus précise dans le chapitre IV relatif à la modélisation.

A notre connaissance, Miller (1995) est le seul à avoir développé un mécanisme rendant compte de la dégradation du tétrachlorure de méthane dans une flamme de méthane.

Les différents travaux expérimentaux et analyses cinétiques exposés dans ce chapitre ont constitué une excellente base de données pour entreprendre nos travaux de recherche aussi bien l'expérience que la modélisation. Nos travaux constituent la suite logique et complémentaire des travaux initiés par Surdyk (1994). Nous avons étudié la dégradation d'une famille d'organochlorés en C1 (CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃). Cette étude nous a permis (1) de développer la méthode d'analyse des atomes et radicaux par RPE, (2) de mettre au point un nouveau dispositif expérimental d'analyse chromatographique, (3) d'affiner et d'étendre à CHCl₃, le modèle cinétique de Surdyk (1994), (4) d'accéder à des espèces importantes telles que CH, CCl et NO grâce à la fluorescence induite par laser, et (5) de mettre en évidence l'influence des organochlorés sur la formation du monoxyde d'azote.

Tous ces aspects sont développés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DES FLAMMES

I. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

1. Système d'alimentation du brûleur.	41
2. Brûleur à flamme plate.	44
3. Système de prélèvement des échantillons gazeux.	44
4. Evacuation des gaz brûlés.	45

II. CARACTERISTIQUES DES FLAMMES ETUDIEES.

1. Caractérisation des flammes.	46
1.1. Taux de dilution α .	46
1.2. Facteur de richesse ϕ .	46
1.3. Rapport C/H.	48
2. Compositions et caractéristiques des flammes étudiées.	49

III. ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG).

1. Prélèvement et injection des échantillons.	50
2. Identification et quantification des espèces par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-MS).	51
3. Mesure des fractions molaires des espèces moléculaires par CPG/FID/TCD.	
3.1. Dispositif expérimental.	54
3.2. Espèces moléculaires mesurées dans les flammes étudiées.	55

IV. ANALYSE DES ESPECES REACTIVES H, O, Cl et OH PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE).

1. Principe de la Résonance Paramagnétique Electronique et Appareillage.	57
2. Conditions spectroscopiques d'analyse.	57
3. Mesure des fractions molaires de H, O, Cl et OH.	62
4. Correction des profils de H, O, Cl et OH.	
4.1. Réactivité des espèces pendant la phase de prélèvement.	64
4.2. Méthode d'extrapolation à pression nulle.	66

VI. TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES BRUTES.

1. Profils de l'eau et du chlorure d'hydrogène.	70
2. Normalisation des profils de fraction molaire.	71
3. Lissage des profils expérimentaux bruts.	71
4. Précision des résultats.	71

VII. MESURE DE LA TEMPERATURE PAR THERMOCOUPLE.

1. Dispositif expérimental.	73
2. Correction des températures.	74
3. Influence de la présence de la sonde sur la température.	77

La combustion de composés organochlorés tels que CH_3Cl , CH_2Cl_2 , ou CHCl_3 conduit à la formation de nombreux composés hydrocarbonés ou organochlorés intermédiaires. Un nouveau dispositif original d'analyse chromatographique bidimensionnelle a été mis au point pour la détection et la quantification des gaz permanents ainsi que des composés intermédiaires hydrocarbonés et organochlorés.

Divers problèmes liés aux méthodes d'analyse utilisées perturbent les résultats expérimentaux. Il est indispensable d'en tenir compte avant d'établir les différents profils de température et de fraction molaire des espèces présentes dans la flamme étudiée. Lors des études par résonance paramagnétique électronique, des radicaux sont détruits par recombinaison et/ou par destruction à la paroi dans l'intervalle de temps compris entre les phases de prélèvement et de détection. En chromatographie en phase gazeuse, à cause du phénomène d'adsorption de l'eau et du chlorure d'hydrogène sur les parois du dispositif de prélèvement et d'analyse, les fractions molaires des autres espèces sont sous-estimées. Différentes méthodes décrites dans ce chapitre permettent de tenir compte de ces problèmes et de les corriger.

De plus, le dichlorométhane et le trichlorométhane étant liquides à température ambiante, nous avons conçu un nouveau dispositif de vaporisation et de contrôle de leurs débits.

I. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le dispositif expérimental présenté sur les Figures II.1. et II.2. a été conçu initialement au laboratoire pour étudier à basse pression des flammes de prémélanges laminaires (Pauwels et col., 1990). Différentes modifications ont du être apportées pour l'utiliser dans le cas de flammes brûlant des espèces chlorohydrocarbonées (Surdyk, 1994).

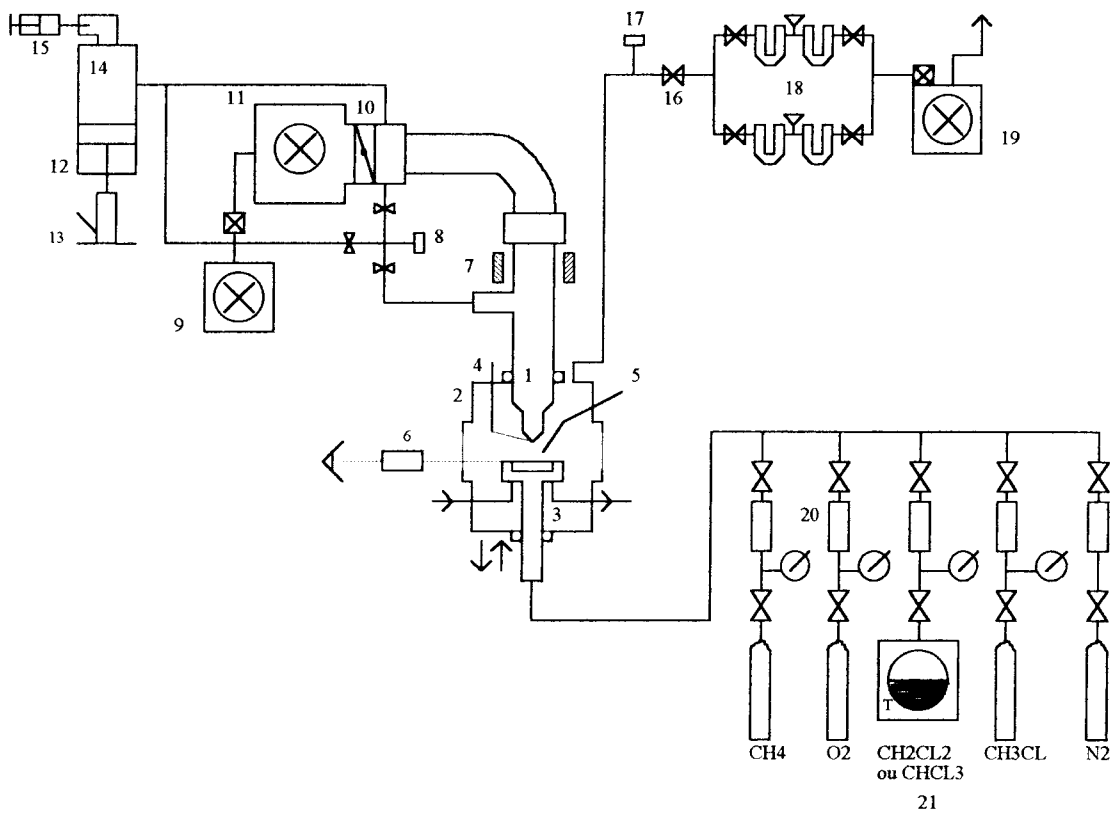
Il se compose d'un système d'alimentation en gaz, d'un brûleur à flamme plate, d'un système de prélèvement des échantillons gazeux ainsi que d'un circuit d'évacuation des gaz brûlés.

1. Système d'alimentation du brûleur.

Le brûleur est alimenté par l'intermédiaire d'un mélangeur relié à un ensemble de régulateurs de débit massique (TYLAN FC 260) et de jauges de pression capacitives (TYLAN CDLD-11; 0-100 Torr).

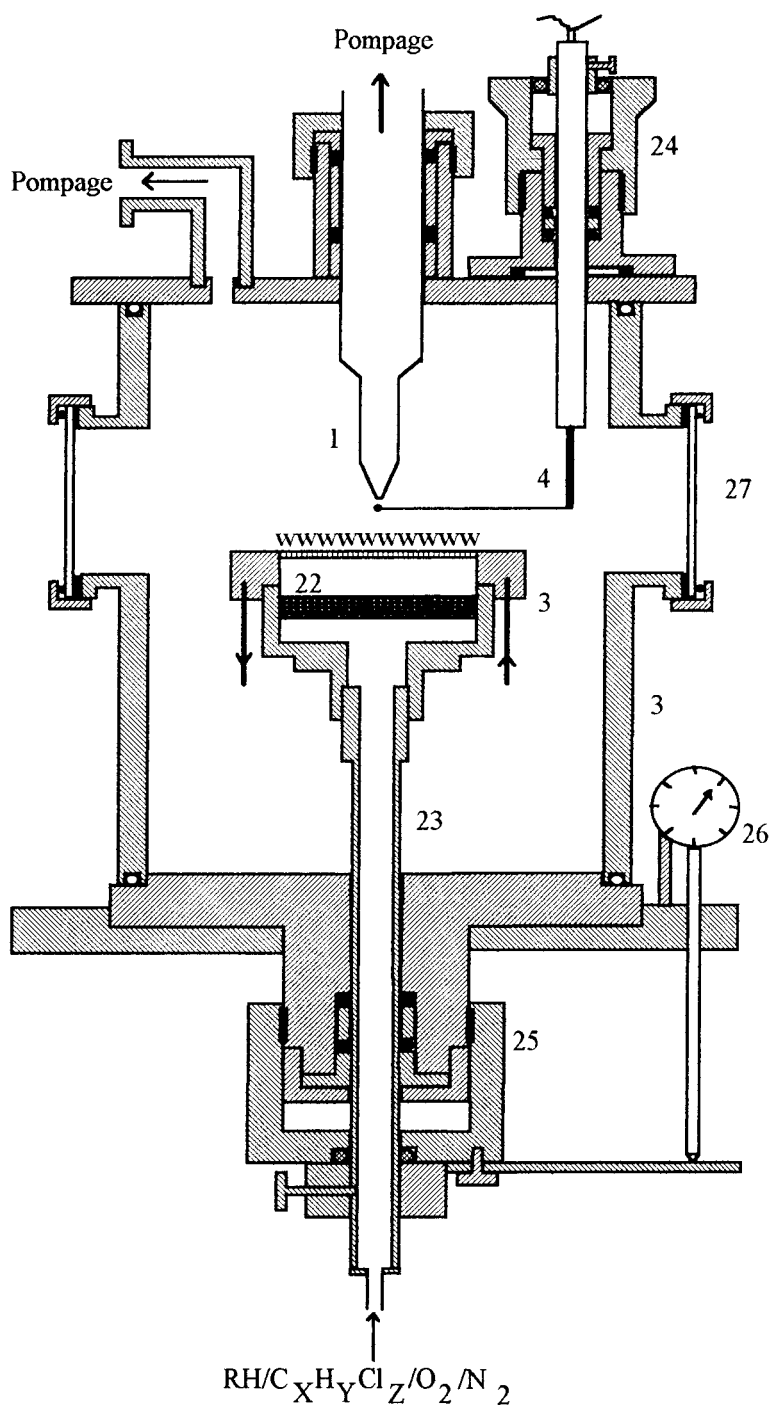
Dans le cas du méthane, du monochlorométhane, de l'oxygène et de l'azote, les régulateurs de débit massique sont étalonnés à l'aide d'un compteur à gaz. Le dichlorométhane et le trichlorométhane étant liquides à température ambiante, nous avons conçu un nouveau dispositif permettant de les introduire dans le mélange sous forme gazeuse; il est constitué d'une enceinte en acier inoxydable chauffée à l'aide de colliers en mica blindés (VULCANIC, type 8133) jusqu'aux températures respectives de 323 K et 343 K. Dans ces conditions, les pressions de vapeur du dichlorométhane et du trichlorométhane sont suffisantes pour maintenir un débit constant contrôlé par un régulateur de débit massique (TYLAN FC 2910) chauffé à la même température. Le régulateur de débit massique est étalonné (Figure A.2b., Annexe) en mesurant, en fonction du temps et au moyen d'une jauge de pression capacitive (TYLAN CDLD-11; 0-1000 Torr), la variation de pression lors de la détente du gaz correspondant dans un volume étalon; le dispositif expérimental nécessaire à l'étalonnage ainsi que les courbes d'étalonnage sont présentés dans l'annexe.

Le mélange hydrocarbure/chlorohydrocarbure/oxygène/azote est dirigé vers le brûleur à flamme plate grâce au mélangeur, qui est thermostaté à la température de 323 K dans le cas du dichlorométhane et à 343 K dans le cas du trichlorométhane afin d'éviter tout risque de condensation. Dans le cas du méthane et du monochlorométhane, le mélange est maintenu à la température ordinaire de 298 K.



- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. Sonde de prélèvement en quartz | 12. Piston |
| 2. Enceinte étanche | 13. Vérin à main |
| 3. Tête du brûleur | 14. Enceinte de prélèvement des gaz |
| 4. Thermocouple | 15. Seringue à gaz (→ système d'analyse) |
| 5. Allumeur | 16. Vanne de réglage (pression brûleur) |
| 6. Lunette de visée | 17. Jauge capacitive |
| 7. Cavité résonante RPE | 18. Piège à azote liquide |
| 8. Jauge de pression capacitive | 19. Pompe primaire à palettes |
| 9. Pompe primaire à palettes | 20. Régulateurs de débit massique |
| 10. Vanne réglable de type Papillon | 21. Enceinte en acier inoxydable chauffée |
| 11. Pompe secondaire de type Roots | |

Figure II.1.: Schéma du dispositif expérimental.



- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1. Sonde de prélèvement en quartz | 23. Support mobile du brûleur |
| 2. Enceinte étanche | 24. Système de déplacement du thermocouple |
| 3. Tête du brûleur | 25. Système de déplacement du brûleur |
| 4. Thermocouple | 26. Comparateur micrométrique |
| 22. Lit de billes | 27. Hublots en quartz |

Figure II.2.: Schéma de l'enceinte du brûleur.

2. Brûleur à flamme plate.

Le brûleur à flamme plate est constitué d'un disque en acier inoxydable de diamètre 65 mm percé de quelques centaines de trous ($\phi = 0,8$ mm) et refroidi annulairement par une circulation d'eau chaude (343 K). Il est placé dans une enceinte étanche (de 150 mm de diamètre et de 200 mm de longueur) refroidie par une circulation d'eau thermostatée à 343 K.

La pression basse dans l'enceinte (40 Torr) est obtenue grâce à une pompe à palettes monoétagée (LEYBOLD Série SOGEVAC SV 25; débit 25 m³/h). Elle est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive (TYLAN CDLD-11; 0-10 Torr).

Le brûleur est mobile en translation. Son déplacement est contrôlé par une vis moletée. La sonde de prélèvement restant fixe, l'échantillonnage se fait en différentes positions de la flamme suivant un axe perpendiculaire au brûleur. Les positions du brûleur, du front de flamme, de l'extrémité de la sonde et du thermocouple sont repérées à l'aide d'une lunette de visée et d'un comparateur micrométrique.

L'allumage de la flamme s'effectue par décharge électrique.

3. Système de prélèvement des échantillons gazeux.

L'échantillonnage de la flamme s'effectue au moyen d'une sonde en quartz connectée à un groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire biétagée (EDWARDS Série E2M80; débit 80 m³/h) et d'une pompe secondaire de type Roots de marque (EDWARDS Série EH500; débit 500 m³/h), par l'intermédiaire d'un soufflet et d'un coude en acier inoxydable de large diamètre ($\phi = 40$ mm) ce qui réduit au maximum les pertes de charge.

La sonde de prélèvement est constituée d'un tube de quartz de large de diamètre ($\phi = 25$ mm, L = 360 mm) prolongé d'un petit tube de quartz ($\phi = 11$ mm, L = 40 mm) dont l'extrémité conique forme un angle de 40° et présente un trou de l'ordre de 100 μ m.

La sonde traverse une cavité résonnante à large accès placée dans l'entrefer de l'électroaimant de l'appareil de Résonance Paramagnétique Electronique.

La pression dans la sonde est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive (TYLAN CDLD-11; 0-10 Torr) étalonnée régulièrement à l'aide d'une jauge de pression absolue au mercure de type Mac-Léod.

La pression limite obtenue dans la sonde dépend de la pression dans le brûleur ($P = 40$ Torr) et du diamètre du trou de la sonde de prélèvement ($\approx 100 \mu\text{m}$). Dans nos conditions expérimentales, la pression limite est de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr; on peut la faire varier en modifiant le réglage de la vanne papillon (EDWARDS Série QSB 100).

Lors de l'échantillonnage de la flamme, à travers le trou de la sonde, l'écoulement des gaz du brûleur ($P = 40$ Torr) vers la sonde maintenue à basse pression ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr) se fait à très grande vitesse. Cette variation de pression provoque une diminution de température importante (1500 K à 300 K) qui bloque les réactions. Le rapport des pressions P/p n'étant pas suffisant pour obtenir un flux gazeux supersonique dans la sonde et pour donner naissance à un faisceau moléculaire, des réactions parasites détruisent les espèces réactives telles que H, O, Cl et OH pendant la phase de prélèvement; il est donc indispensable d'en tenir compte.

4. Evacuation des gaz brûlés.

La dégradation des dérivés organochlorés conduit à la formation de produits toxiques et corrosifs. Un dispositif de piégeage des produits de combustion permet de protéger le dispositif expérimental et d'éviter au maximum le rejet dans l'atmosphère de polluants; il est installé entre le brûleur et le système de pompage des gaz. Il se compose de deux séries de pièges placés en parallèle. Afin de travailler sur la flamme étudiée de façon continue et étant donné les débits importants des gaz (environ 300 l/h), chaque voie est constituée de deux pièges à azote liquide ($T = 73$ K) placés en série. De plus, ce dispositif est complété par un filtre à charbon actif, placé en amont du groupe de pompage, qui permet de piéger les vapeurs acides résiduelles.

Une surveillance constante et une maintenance fréquente (démontages et nettoyages réguliers du dispositifs expérimental) sont nécessaires.

II CARACTERISTIQUES DES FLAMMES ETUDIEES.

1. Caractérisation des flammes.

1.1. Taux de dilution α .

Le taux de dilution α est défini comme le pourcentage en gaz inerte (N_2 dans nos conditions) dans le mélange par la relation

$$\alpha = 100 \times X_{N_2}$$

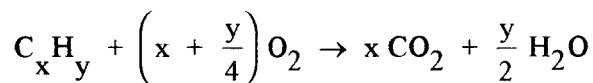
Dans nos conditions, la dilution a été calculée de manière à maintenir entre l'azote et l'oxygène un rapport 4 voisin de celui correspondant à la composition de l'air.

1.2. Facteur de Richesse ϕ .

Une flamme est décrite par la composition du prémélange qui la constitue. Le facteur de richesse (ou richesse) ϕ du prémélange qui caractérise la composition d'une flamme est défini comme le rapport de la fraction molaire initiale du combustible sur la fraction molaire initiale du comburant divisée par le même rapport à la stoechiométrie.

$$\phi = \frac{\left[\frac{X_{\text{Combustible}}^{\circ}}{X_{\text{Comburant}}^{\circ}} \right]_{\text{exp}}}{\left[\frac{X_{\text{Combustible}}^{\circ}}{X_{\text{Comburant}}^{\circ}} \right]_{\text{sto}}}$$

Dans le cas des hydrocarbures (C_xH_y), ce rapport déterminé par la réaction stoechiométrique de combustion



permet de définir la richesse du mélange grâce à l'expression suivante,

$$\phi = \left(x + \frac{y}{4}\right) \left(\frac{X_{C_xH_y}^{\circ}}{X_{O_2}^{\circ}} \right)_{\text{exp}}$$

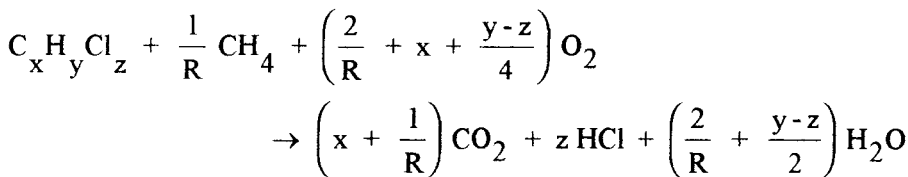
Soit pour la flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$,

$$\phi = 2 \left(\frac{X_{\text{CH}_4}^{\circ}}{X_{\text{O}_2}^{\circ}} \right)_{\text{exp}}$$

Dans le cas des flammes **Hydrocarbure/Chlorohydrocarbure/ O_2/N_2** , Senkan et col. (1983) ont utilisé le paramètre R, qui définit les quantités relatives de chacun des deux combustibles constituant le mélange: c'est le rapport fraction molaire initiale du chlorohydrocarbure / fraction molaire initiale de l'hydrocarbure.

$$R = \frac{X_{\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z}^{\circ}}{X_{\text{C}_x\text{H}_y}^{\circ}}$$

La réaction de combustion d'un mélange $\text{CH}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z/\text{O}_2/\text{N}_2$ s'écrit:



D'après la relation qui définit ϕ , l'expression de la richesse d'un mélange Méthane/Chlorohydrocarbure/Air ($\text{CH}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z/\text{O}_2/\text{N}_2$) peut alors s'exprimer par la relation:

$$\phi = \frac{(2/R) + x + [(y-z)/4]}{x + 1/R} \left(\frac{X_{\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z}^{\circ} + X_{\text{CH}_4}^{\circ}}{X_{\text{O}_2}^{\circ}} \right)_{\text{exp}}$$

Dans ces conditions, on en déduit l'expression de la richesse de la flamme de prémélange méthane-monochlorométhane:

$$\phi = \left(\frac{4 + 3R}{2(R + 1)} \right) \left(\frac{X_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ} + X_{\text{CH}_4}^{\circ}}{X_{\text{O}_2}^{\circ}} \right)_{\text{exp}}$$

Dans le cas de la flamme de **prémélange méthane-dichlorométhane**:

$$\phi = \left(\frac{2 + R}{R + 1} \right) \left(\frac{X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}^{\circ} + X_{\text{CH}_4}^{\circ}}{X_{\text{O}_2}^{\circ}} \right)_{\text{exp}}$$

Dans le cas de la flamme de **prémélange méthane-trichlorométhane**:

$$\phi = \left(\frac{4 - R}{2(R + 1)} \right) \left(\frac{X_{\text{CHCl}_3}^{\circ} + X_{\text{CH}_4}^{\circ}}{X_{\text{O}_2}^{\circ}} \right)_{\text{exp}}$$

1.3. Rapport Cl/H.

Le paramètre R défini précédemment permet de caractériser une flamme $\text{CH}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z/\text{Air}$. Toutefois, ce paramètre n'est pas suffisamment précis pour faire la distinction entre deux flammes $\text{CH}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z/\text{Air}$ contenant chacune un chlorohydrocarbure différent. Senser et col. (1987) ont défini un autre paramètre Cl/H, rapport atomes de chlore / atomes d'hydrogène, qui a pour expression:

$$\frac{\text{Cl}}{\text{H}} = \frac{zR}{4 + yR}$$

soit,

Dans le cas de la flamme de méthane-monochlorométhane

$$\frac{\text{Cl}}{\text{H}} = \frac{R}{4 + 3R}$$

Dans le cas de la flamme de méthane-dichlorométhane

$$\frac{\text{Cl}}{\text{H}} = \frac{R}{2 + R}$$

Dans le cas de la flamme de méthane-trichlorométhane

$$\frac{\text{Cl}}{\text{H}} = \frac{3R}{4 + R}$$

2. Compositions et caractéristiques des flammes étudiées.

Afin de déterminer l'influence du monochlorométhane, du dichlorométhane et du trichlorométhane sur la combustion du méthane, nous avons étudié la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 40$ Torr; $\phi = 1,016$) qui constitue notre flamme de référence. A cette flamme, nous avons ajouté 1,12% de monochlorométhane, 1,12% de dichlorométhane, 1,12% de trichlorométhane de manière à conserver la même richesse. Le débit global des gaz a été maintenu constant égal à 297 l/h. Les caractéristiques des flammes étudiées sont rassemblées dans le Tableau II.1.

	Flammes étudiées			
	$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$
Pression (Torr)	40	40	40	40
% CH_4	10.58	9.46	9.46	9.46
% CH_xCl_y	-	1.12	1.12	1.12
% O_2	20.84	20.84	20.84	20.84
% N_2	68.57	68.57	68.57	68.57
Richesse (ϕ)	1.016	1.016	1.016	1.016
Rapport R	-	0.118	0.118	0.118
Rapport Cl/H	-	2.72×10^{-2}	5.59×10^{-2}	8.63×10^{-2}
v_0 (cm.s^{-1})	24.86	24.86	24.86	24.86

avec R: rapport de la fraction molaire initiale du chlorohydrocarbure sur celle de CH_4 initial,

Cl/H: rapport du nombre d'atome de chlore initial sur celui d'hydrogène dans le mélange initial,

v_0 : vitesse initiale d'écoulement des gaz (cm.s^{-1}).

Tableau II.1.: Conditions expérimentales d'étude des flammes.

Nous avons également étudié l'influence dans les gaz brûlés de la quantité de composé organochloré introduite dans le mélange initial sur la combustion du méthane. Les pourcentages de monochlorométhane et de dichlorométhane ajoutés sont compris entre 0% et 2% soient des rapports Cl/H compris entre 0 et 0,118. La même étude n'a pu être réalisée dans le cas du trichlorométhane du fait de l'extinction de la flamme lorsque le prémélange initial contient plus de 1,12% de CHCl_3 .

III. ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

L'analyse des systèmes réactifs, dans des conditions de haute température et de faible pression, nécessite que l'échantillonnage se fasse à plus basse température et sous basse pression afin de figer les réactions parasites et obtenir un échantillon représentatif du milieu étudié. Toutefois, la pression en tête de colonne des chromatographes est trop élevée (1 à 2 bars) pour permettre une injection directe de l'échantillon prélevé dans ces conditions. Il est alors indispensable de recueillir un volume important de gaz sous faible pression et de le comprimer avant de l'injecter dans le dispositif d'analyse chromatographique (Pauwels, 1990) ce qui permet d'une part d'être dans de bonnes conditions d'injection et d'autre part d'analyser une plus grande quantité de matière.

1. Prélèvement et injection des échantillons.

La Figure II.3. représente le schéma de principe du dispositif de prélèvement des échantillons gazeux de la flamme en vue de leur analyse par chromatographie en phase gazeuse.

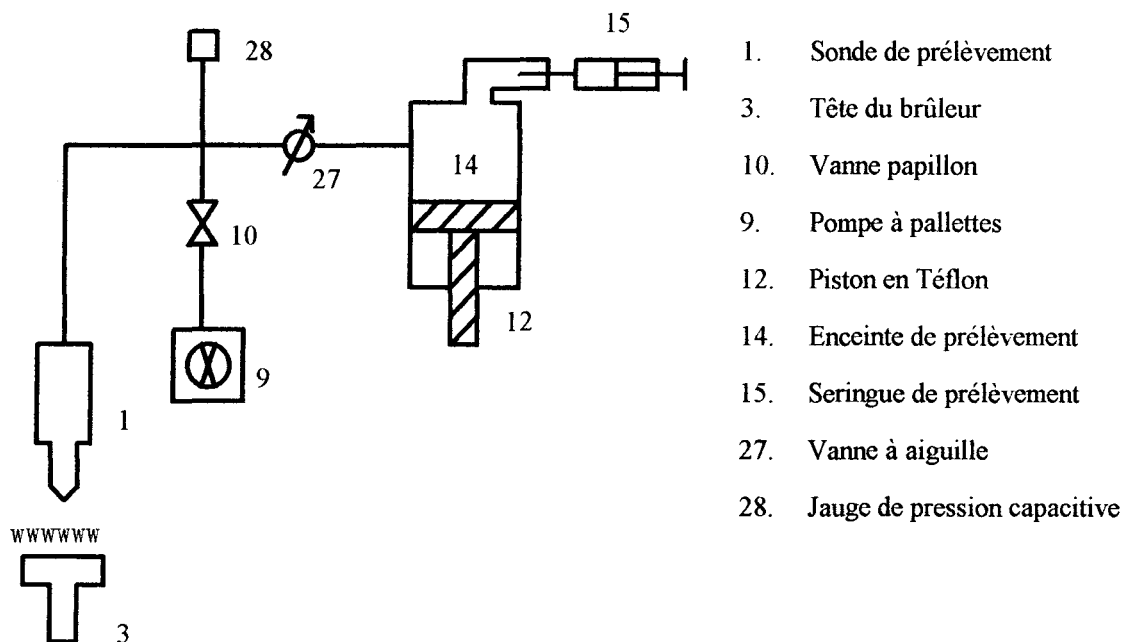


Figure II.3.: Schéma du dispositif de prélèvement des échantillons gazeux.

L'enceinte de prélèvement est en acier inoxydable ($\phi_{\text{intérieur}} = 100 \text{ mm}$). Son volume utile est d'environ 700 cm^3 . Elle est munie à chaque extrémité de deux flasques amovibles entre lesquelles se déplace un piston en Téflon. Le guidage et le contrôle du mouvement de translation du piston sont réalisés grâce à un vérin hydraulique. L'étanchéité du piston lors du

déplacement est assurée par des joints toriques en viton. La flasque supérieure possède un volume d'échantillonnage d'environ 3 cm^3 constitué d'un tube en acier inoxydable, dont l'extrémité comporte un septum. La compression du mélange concentre les gaz prélevés dans ce volume. L'ensemble du système est thermostaté à 120°C afin d'éviter tout problème de condensation.

La fermeture de la vanne papillon isole le système de prélèvement du groupe de pompage; la pression dans la sonde (initialement à 2.10^{-2} Torr) augmente alors progressivement et remplit par différence de pression l'enceinte de prélèvement. Lorsque la pression nécessaire est atteinte (10 Torr ou 30 Torr), la vanne à aiguille est fermée. L'échantillon est alors comprimé puis prélevé grâce à une seringue à gaz (1 cm^3 ou 5 cm^3) chauffée afin d'éviter les problèmes de condensation avant d'être injecté dans le système d'analyse chromatographique.

2. Identification des espèces par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-MS).

L'identification des différents composés moléculaires présents dans les flammes est réalisée grâce à un spectromètre de masse MS HP 5971 quadripolaire, une séparation préalable étant effectuée à l'aide d'un chromatographe HP 5890 équipé d'une colonne capillaire Poraplot Q ($25 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$). Une température constante de 35°C est maintenue pendant 1 minute; elle est suivie d'une montée en température de 5°C par minute jusque 150°C . La pression de l'échantillon prélevé est de 30 Torr. Le volume injecté après compression est de 5 cm^3 .

Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, nous avons identifié quatre composés intermédiaires hydrocarbonés: l'éthène C_2H_4 , l'éthane C_2H_6 , le propène C_3H_6 , le propane C_3H_8 . Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$, cinq composés intermédiaires hydrocarbonés et quatre produits chlorés ont pu être mis en évidence. Dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, onze composés intermédiaires hydrocarbonés et onze composés chlorés ont pu être mis en évidence. Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$, douze composés intermédiaires hydrocarbonés et quinze composés chlorés ont pu être mis en évidence. Les composés intermédiaires hydrocarbonés et chlorohydrocarbonés identifiés dans les différentes flammes par CPG-MS sont présentés dans le Tableau II.2.. Un exemple de chromatogrammes obtenus par CPG-MS dans le cas des flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ sont présentés sur la Figure II.4..

CH ₄ /1%CH ₃ Cl/O ₂ /N ₂	<p><u>Composés hydrocarbonés.</u> acétylène C₂H₂, éthène C₂H₄, éthane C₂H₆, propène C₃H₆, propane C₃H₈</p> <p><u>Composés chlorohydrocarbonés.</u> monochlorométhane CH₃Cl, chlorure d'éthyle C₂H₅Cl, chlorure de vinyle C₂H₃Cl et dichlorométhane CH₂Cl₂.</p>
CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂	<p><u>Composés hydrocarbonés</u> acétylène C₂H₂, éthène C₂H₄, éthane C₂H₆, propène C₃H₆, propane C₃H₈, allène AC₃H₄ et propyne PC₃H₄ (non séparés), 1,3-butadiyne C₄H₂, 1,3-but-ène-yne C₄H₄, butène C₄H₈, et benzène C₆H₆</p> <p><u>Composés chlorohydrocarbonés.</u> monochlorométhane CH₃Cl, dichlorométhane CH₂Cl₂, trichlorométhane CHCl₃, chlorure d'éthyle C₂H₅Cl, chlorure de vinyle C₂H₃Cl, monochloroéthyne C₂HCl, 1,1-dichloroéthène 1,1-C₂H₂Cl₂, 1,2-dichloroéthène cis 1,2-C₂H₂Cl₂ Z, 1,2-dichloroéthène trans 1,2-C₂H₂Cl₂ E, trichloroéthène C₂HCl₃ et 1-chloropropène 1-C₃H₅Cl.</p>
CH ₄ /1%CHCl ₃ /O ₂ /N ₂	<p><u>Composés hydrocarbonés.</u> acétylène C₂H₂, éthène C₂H₄, éthane C₂H₆, propène C₃H₆, propane C₃H₈, allène AC₃H₄ et propyne PC₃H₄ (non séparés), 1,3-butadiyne C₄H₂, 1,3-but-ène-yne C₄H₄, butène C₄H₈, heptène C₇H₁₂ et benzène C₆H₆</p> <p><u>Composés chlorohydrocarbonés.</u> monochlorométhane CH₃Cl, dichlorométhane CH₂Cl₂, trichlorométhane CHCl₃, monochloroéthyne C₂HCl, chlorure de vinyle C₂H₃Cl, chlorure d'éthyle C₂H₅Cl, dichloroéthyne C₂Cl₂, 1,1-dichloroéthène 1,1-C₂H₂Cl₂, 1-chloropropène 1-C₃H₅Cl, 1,2-dichloroéthène cis 1,2-C₂H₂Cl₂ Z, 1,2-dichloroéthène trans 1,2-C₂H₂Cl₂ E, tétrachlorométhane CCl₄, trichloroéthène C₂HCl₃, 1,1-dichloropropène C₃H₄Cl₂ et 1,2-dichloropropène C₃H₄Cl₂.</p>

Tableau II.2.: Composés intermédiaires hydrocarbonés et chlorohydrocarbonés identifiés par CPG-MS dans les différentes flammes.

Figure a

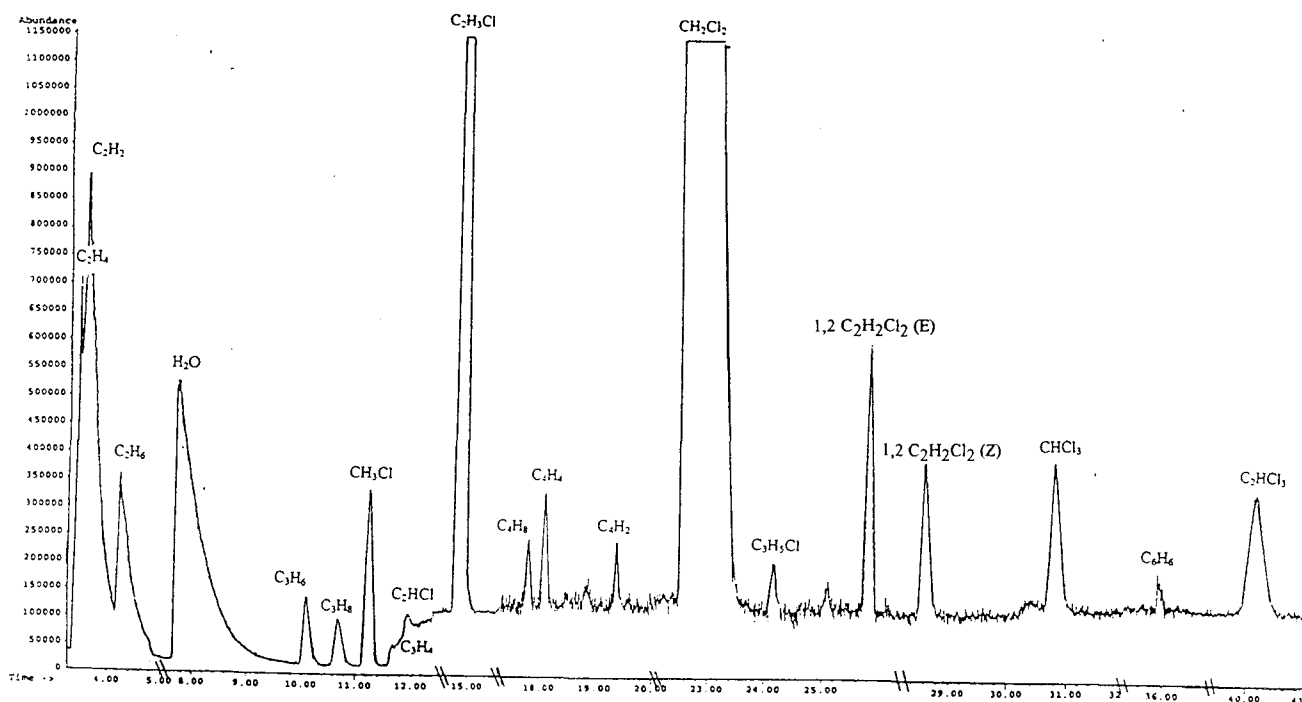


Figure b

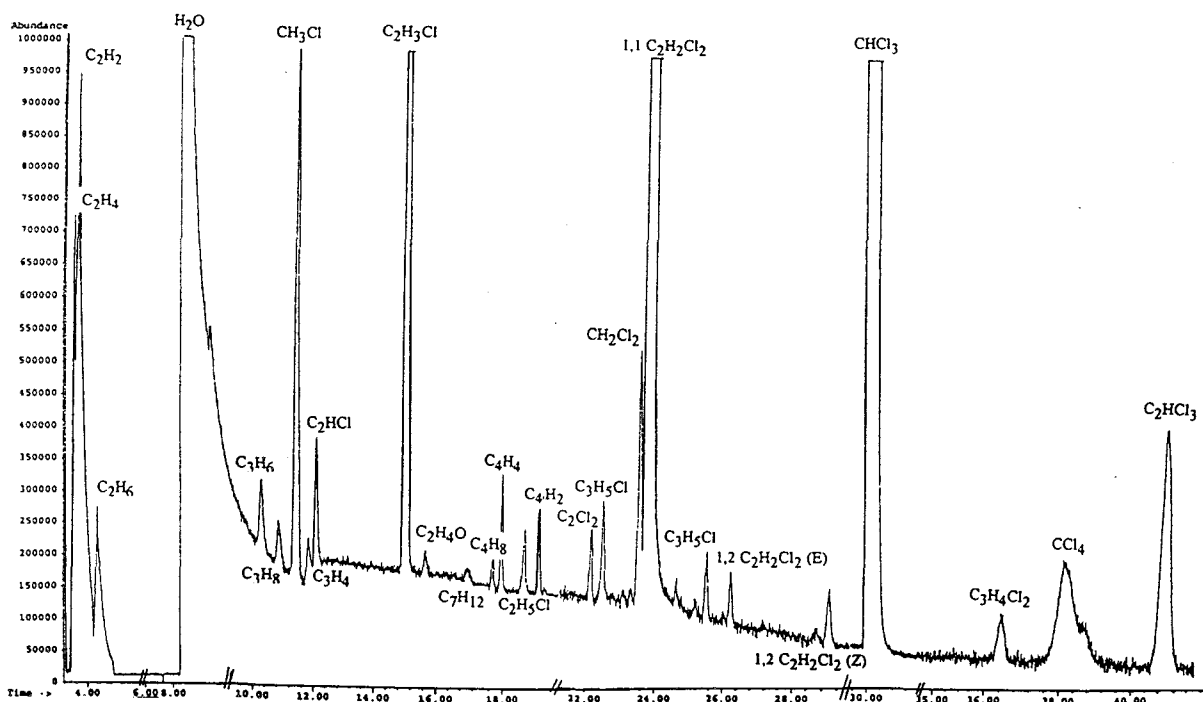


Figure II.4.: Exemples de chromatogrammes obtenus par CPG-MS dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Figure a) et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Figure b).

3. Mesure des fractions molaires des espèces moléculaires par CPG/FID/TCD.

3.1. Dispositif expérimental.

Les profils de fraction molaire des espèces stables ont été établis par chromatographie en phase gazeuse. Le dispositif d'analyse chromatographique bidimensionnelle mis au point est schématisé sur la Figure II.5..

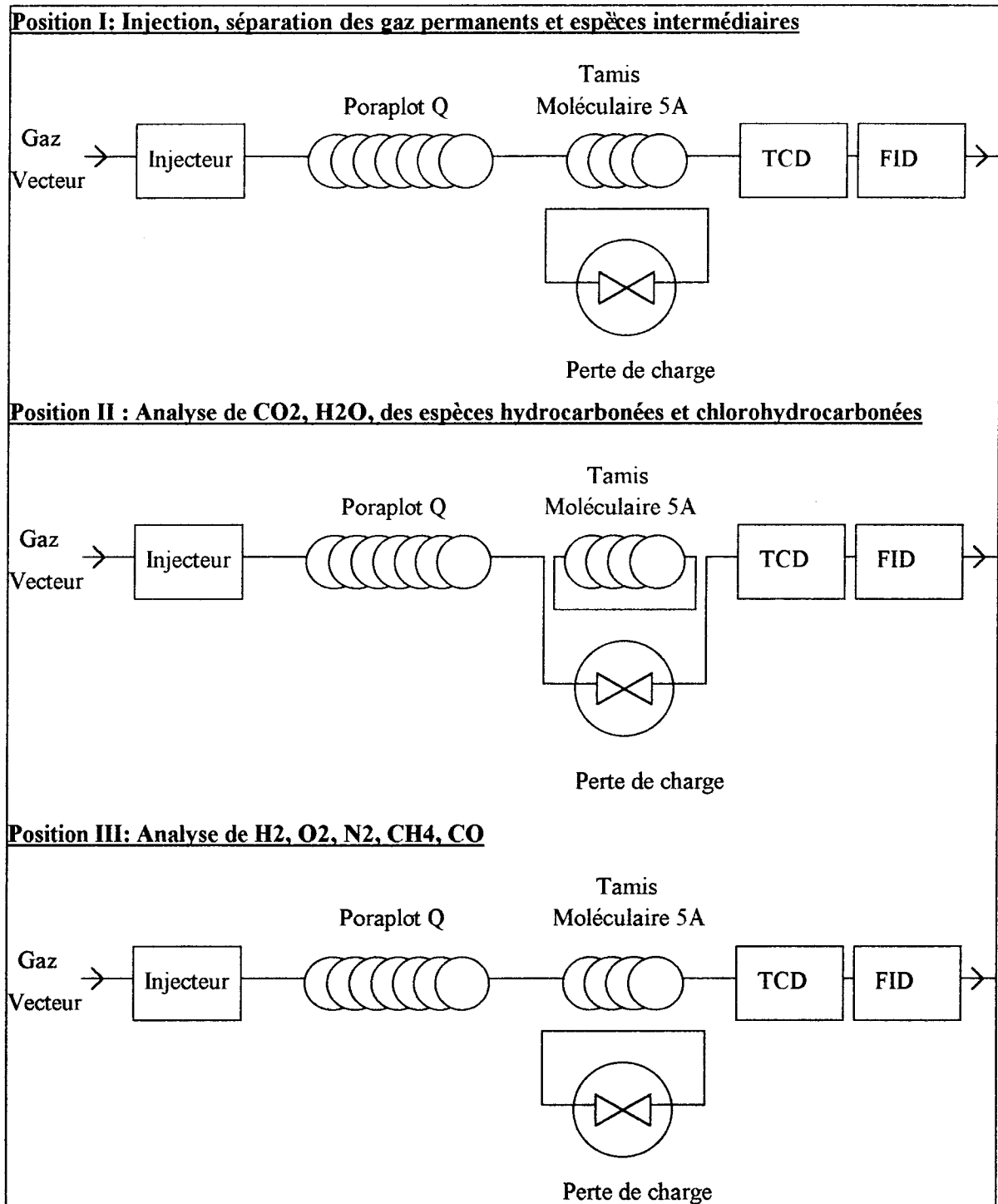


Figure II.5.: Schéma de principe du dispositif d'analyse chromatographique bidimensionnelle.

Le dispositif est constitué d'un chromatographe (HP 5890 Plus) muni d'une colonne semi-capillaire Poraplot Q (50 m × 0,43 mm) et d'un Tamis Moléculaire 5A (10 m × 0,43 mm) placés en série. Le chromatographe est muni de détecteurs à conductibilité thermique (TCD) et à ionisation de flamme (FID) placés en série. Une vanne de commutation est placée entre les deux colonnes afin d'éviter la pollution du Tamis Moléculaire par le dioxyde de carbone et l'eau. La pression de l'échantillon prélevé est de 10 Torr. Le volume injecté après compression est de 1 cm³. Quand l'échantillon prélevé est injecté, le système d'analyse chromatographique est placé en position I (Poraplot Q et Tamis moléculaire en ligne). Le temps de commutation de la vanne est réglé de manière à ne laisser passer sur le Tamis Moléculaire que les espèces H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO non séparées par la colonne Poraplot Q. Le Tamis Moléculaire contenant les gaz permanents précités est alors isolé (Position II). Le dioxyde de carbone et les composés hydrocarbonés et organochlorés sont séparés par la colonne Poraplot Q. Lorsque l'analyse des composés hydrocarbonés et organochlorés est terminée, les espèces H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO sont alors séparées sur le Tamis Moléculaire par commutation de la vanne (Position III: Tamis Moléculaire et Poraplot Q en ligne).

3.2. Espèces moléculaires mesurées dans les flammes étudiées.

Dans les différentes flammes, les profils d'évolution des espèces suivantes ont été établis:

-CO₂, H₂O, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO (majoritaires)
-C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆, l'allène AC₃H₄, le propyne PC₃H₄, C₃H₆,
C₃H₈, C₄H₄, C₄H₂ et CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, C₂HCl, C₂H₃Cl,
1,1-C₂H₂Cl₂, C₂HCl₃.

La conductibilité thermique de l'hydrogène étant proche de celle de l'hélium, l'argon a été utilisé comme gaz vecteur pour établir le profil de H₂. Dans le cas des autres espèces, le gaz vecteur utilisé est l'hélium (débit = 5 ml/mn). Un exemple de chromatogramme est donné sur la Figure II.6..

L'étalonnage de ces espèces a été réalisé à l'aide de mélanges synthétiques préparés en utilisant la loi des pressions partielles. Ces mélanges stockés dans des ballons sont ensuite injectés, dans le système d'analyse chromatographique, dans des conditions identiques à celles utilisées lors de l'échantillonnage des flammes. Dans le cas des composés chlorohydrocarbonés ou hydrocarbonés en C₂, C₃ et C₄, nous avons vérifié, que pour une famille donnée, le facteur de réponse du FID était proportionnel au nombre d'atomes de carbone de la famille; ceci nous a permis d'étalonner indirectement le propyne PC₃H₄, l'allène AC₃H₄, le 1,3-butadiyne C₄H₂, le 1,3-but-ène-yne C₄H₄ et le monochloroéthyne C₂HCl.

Figure a

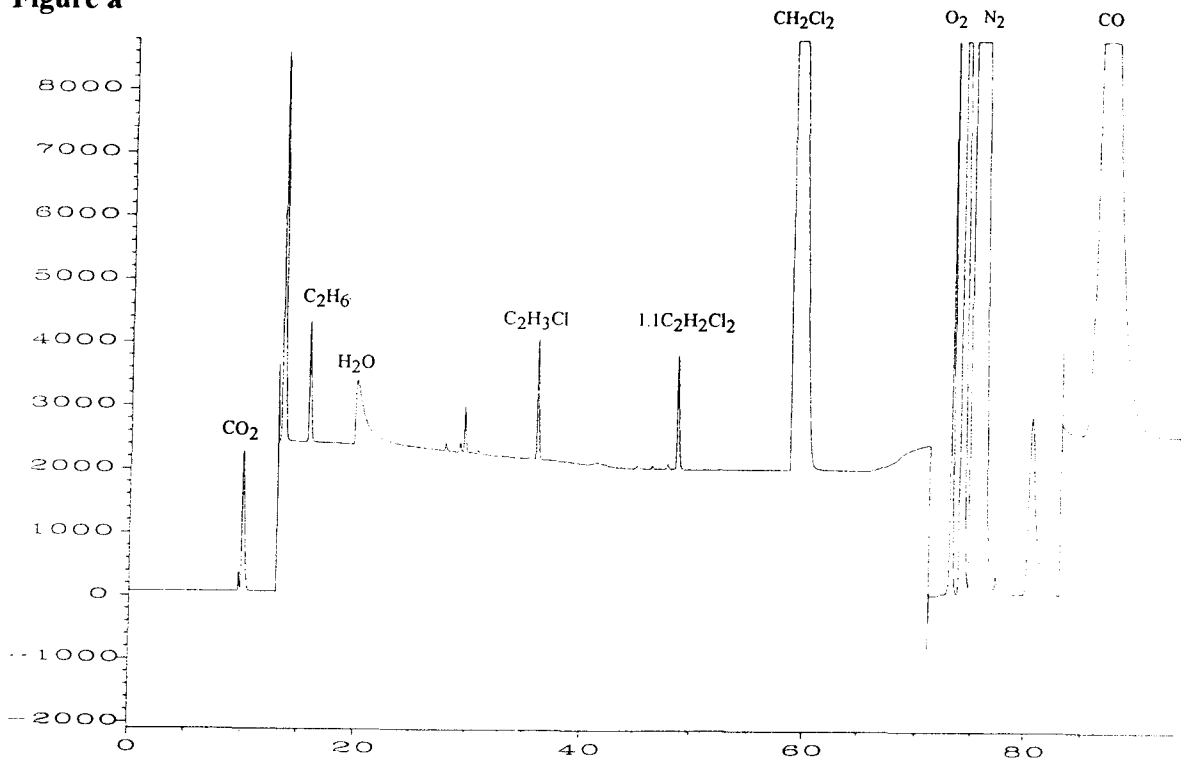


Figure b

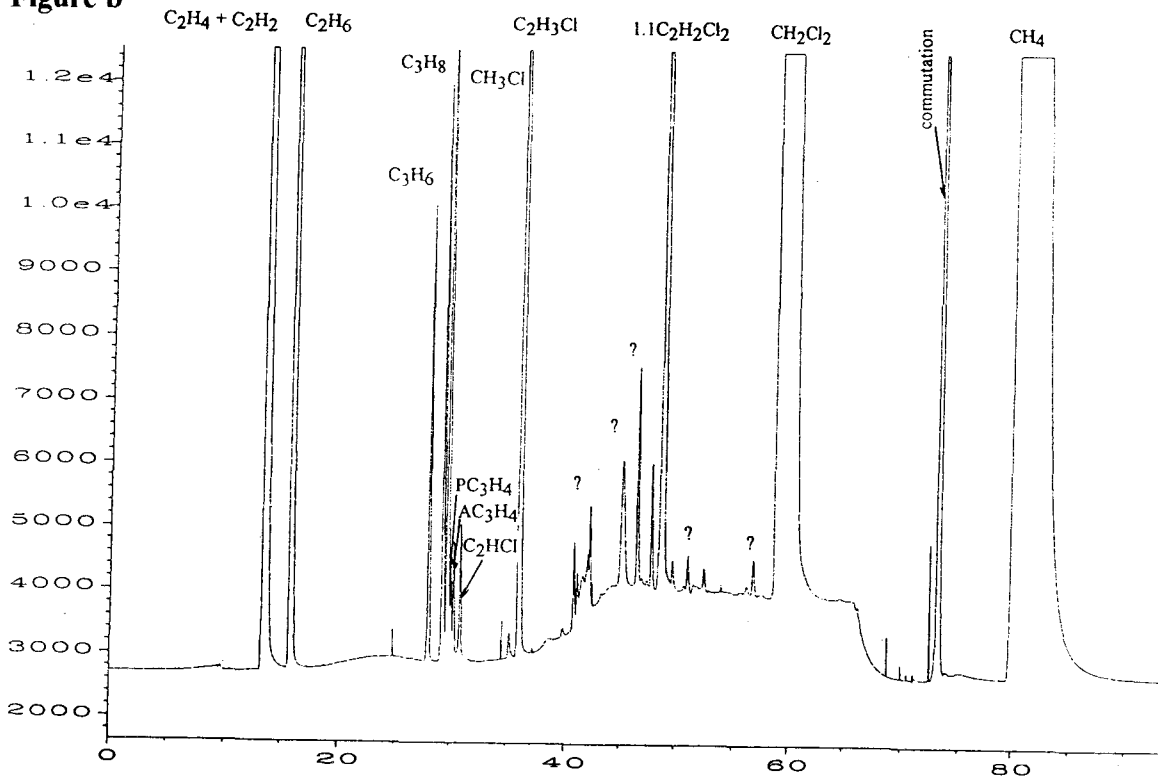


Figure II.6.: Exemple de chromatogrammes obtenus par Chromatographie en Phase Gazeuse bidimensionnelle à l'aide d'un catharomètre TCD (Figure a) et d'un détecteur à ionisation de flamme FID (Figure b) dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

IV. ANALYSE DES ESPECES REACTIVES H, O, Cl et OH PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E).

L'analyse des espèces réactives par RPE en phase gazeuse a fait l'objet d'un développement important dans la thèse de Surdyk (1994). Nous ne présentons ici que les caractéristiques principales des dispositifs utilisés. Les conditions spectroscopiques ont dû être adaptées au nouveau dispositif expérimental. La méthode d'extrapolation à pression nulle (Pauwels, 1990) a été développée et améliorée.

1. Principe de la Résonance Paramagnétique Electronique et Appareillage.

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique d'absorption, qui permet la détection d'espèces paramagnétiques telles que ions, complexes de métaux de transition, radicaux libres, états triplets et électrons de conduction des métaux. Toutes ces espèces sont caractérisées par la présence d'un ou plusieurs électrons non appariés impliquant l'existence de moments magnétiques pouvant être détectés grâce à leur interaction avec les champs magnétiques.

Le spectromètre RPE utilisé est un spectromètre BRUKER de la série ER piloté par une console ESP300. Il permet d'atteindre des fréquences de radiation de l'oscillateur klystron comprises entre 8,9 et 10 GHz. Le domaine de variation du champ magnétique est compris entre 50 à 23000 Gauss.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à partir d'un logiciel de pilotage par micro-ordinateur.

La cavité résonnante utilisée est une cavité VARIAN cylindrique à large accès de type E102 de 25 mm de diamètre permettant la mesure simultanée des atomes (transition dipolaire magnétique) et des radicaux simples (transition dipolaire électrique) en phase gazeuse. Elle a été adaptée pour pouvoir être utilisée avec le spectromètre BRUKER ESP300 (Surdyk, 1994).

2. Conditions spectroscopiques d'analyse.

Les différentes conditions expérimentales adoptées pour notre étude sont données dans le Tableau II.3.. Les spectres des atomes d'hydrogène H, d'oxygène O, de chlore Cl, et du radical hydroxyle OH sont présentés sur les Figures II.7. et II.8.. La Figure II.9. représente les spectres RPE de O₂ et de NO espèces utilisées pour étalonner H, O, Cl et OH.

($\nu = 9,14$ GHz)

Espèce	H	O	Cl	OH	O ₂	NO
Etat	$^2S_{1/2}$	3P	$^2P_{3/2}$	$^2\pi_{3/2}$	$^3\Sigma_g^-$	$^2\pi$
Raie	A		B	A, B	E	D
CF (Gauss)	2992	4357	4714	5717	5906	8432
SW (Gauss)	5	30	5	100	5	10
MA (Gauss)	0.2	2	0.36	8	0.25	1
P (mW)	0.03	0.24	2	0.01	0.3	0.02
MF (KHz)	50	50	50	50	50	50
CT (ms)	640	640	320	640	640	640
TM (s)	300	300	180	300	300	240

avec

- ν : Fréquence de résonance,
- CF: Champ central,
- SW: Largeur de balayage du champ,
- MA: Amplitude de modulation du signal,
- P: Puissance de la radiation micro-onde,
- MF: Fréquence de modulation du signal,
- CT: Constante de temps lors de l'acquisition du signal,
- TM: Temps de balayage.

Tableau II.3.: Paramètres utilisés en RPE pour la détection des espèces H, O, Cl, OH et NO.

Figure a

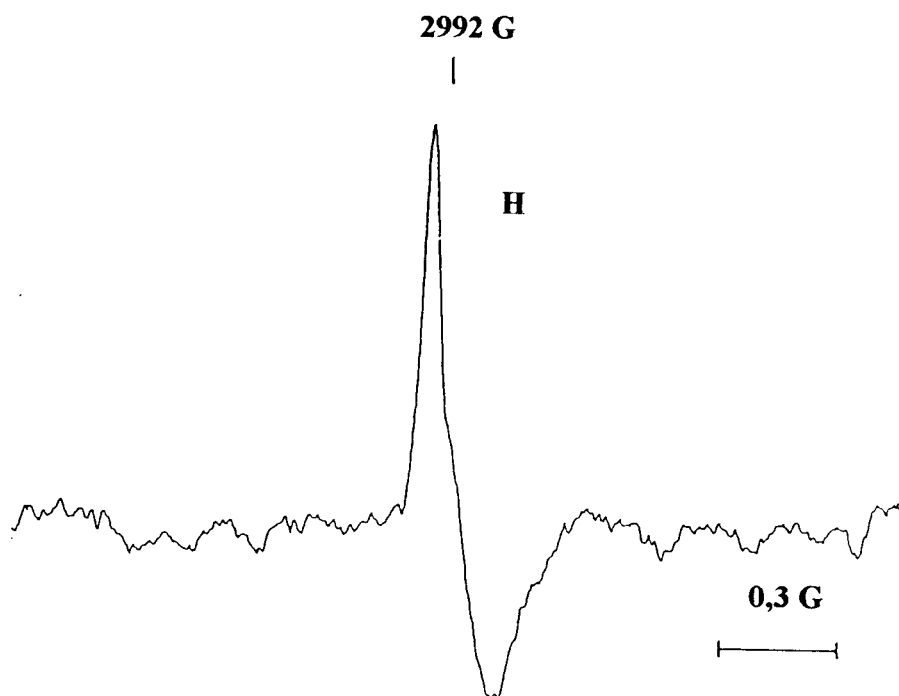


Figure b

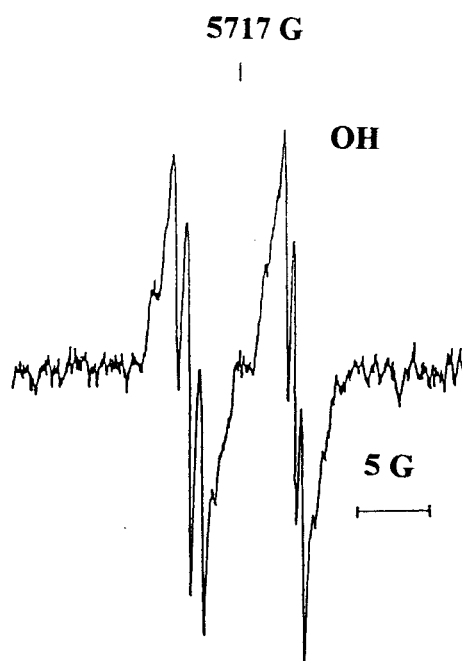


Figure II.7.: Exemple de spectres RPE de l'atome d'hydrogène H (Figure a) et du radical hydroxyle OH (Figure b) obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\nu = 9,14$ GHz).

Figure a

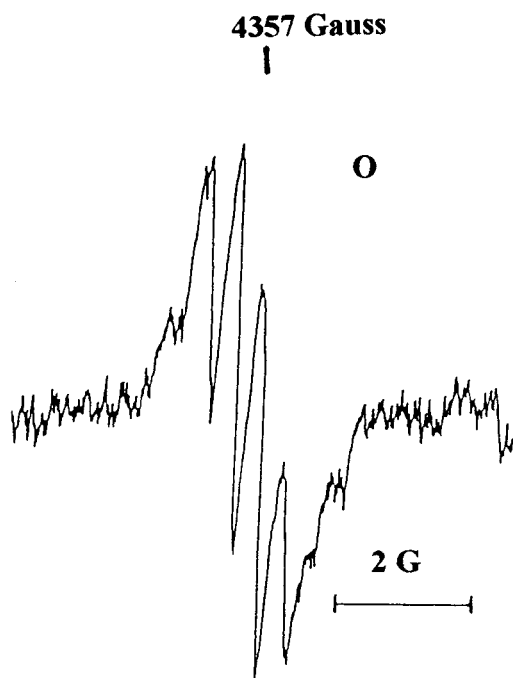


Figure b

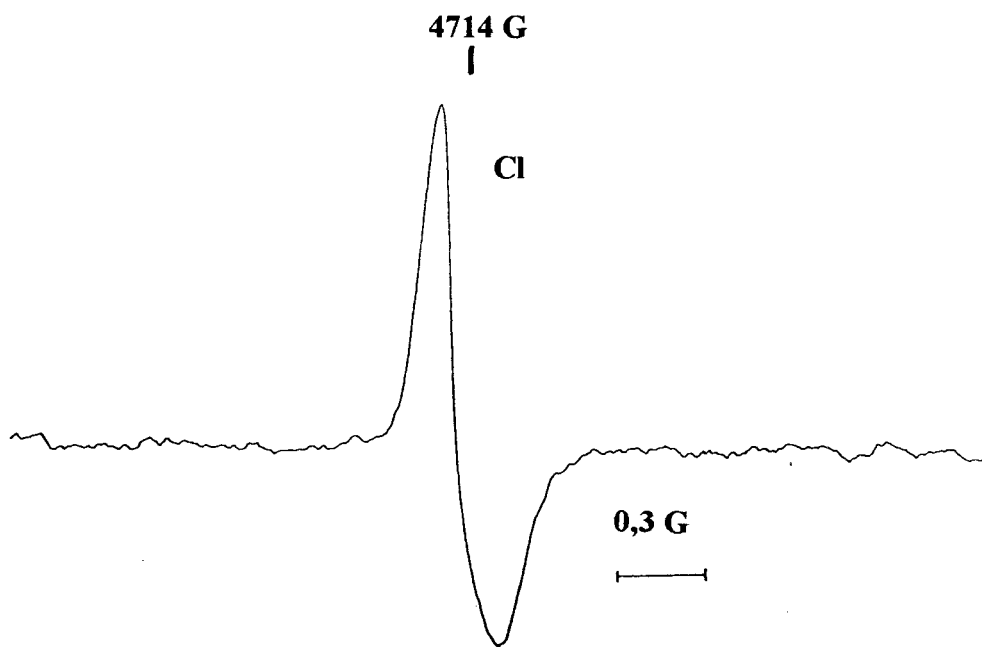


Figure II.8.: Exemple de spectres RPE des atomes d'oxygène O (Figure a) et de chlore Cl (Figure b) obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\nu = 9,14$ GHz).

Figure a

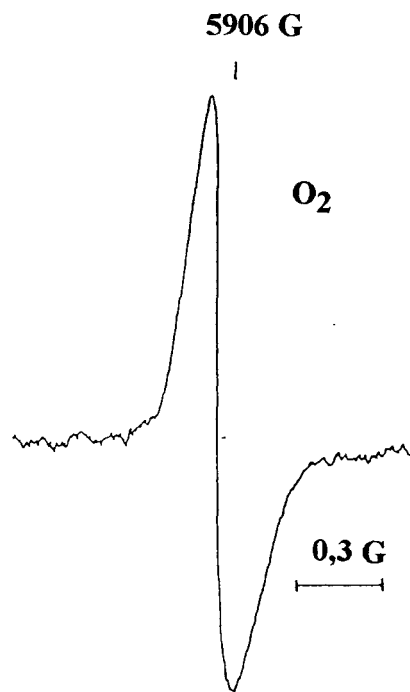


Figure b

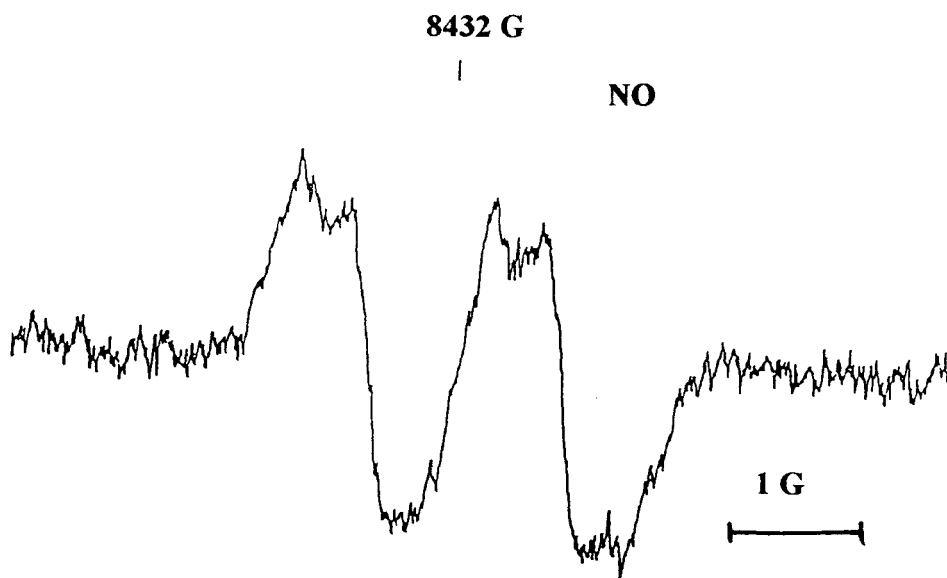


Figure II.9.: Exemple de spectres RPE du dioxygène O₂ (Figure a) et du monoxyde d'azote NO (Figure b) obtenus dans des mélanges synthétiques O₂/N₂ et NO/N₂ ($\nu = 9,14$ GHz).

3. Mesure des fractions molaires de H, O, Cl et OH.

Les mesures de concentrations absolues sont faites en utilisant une substance de référence. En phase gazeuse, on utilise l'oxygène moléculaire à pression et à température connues comme référence pour l'étalonnage des espèces labiles subissant des transitions dipolaires magnétiques (Westenberg et De Haas, 1964) tels que les atomes H, O et Cl. Dans le cas des espèces subissant des transitions dipolaires électriques, comme le radical OH, on utilise le monoxyde d'azote NO (Westenberg, 1965).

Dans le cas général, pour une substance k , sa concentration en espèces paramagnétiques N_k inconnue s'exprime suivant la relation

$$\frac{N_k}{N_{\text{réf}}} = \frac{Q_k}{Q_{\text{réf}}} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_k'' dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{\text{réf}}'' dH}$$

où

- N_k = Concentration en centres paramagnétiques de l'espèce k ,
- $N_{\text{réf}}$ = Concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise comme référence,
- Q = Facteur de calibrage de l'espèce considérée,
- χ_k'' = Partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce k ,
- $\chi_{\text{réf}}''$ = Partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce de référence.

Les facteurs de calibrage Q_k sont calculés (Pauwels, 1990; Surdyk, 1994). Ils sont égaux à $Q_H = 2,00$, $Q_O = 0,206$, $Q_{Cl} = 3,00$, $Q_{O_2} = 55,4$, $Q_{OH} = 0,157$, $Q_{NO} = 117$.

L'aire A mesurée par le spectromètre est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce k par la relation suivante:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_k'' dH = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} S dH \right] dH = A$$

L'aire A est une double intégrale qui est aussi fonction de différents paramètres du spectromètre, en particulier de l'amplitude de modulation MA (A est proportionnelle à MA), de la puissance micro-onde utilisée P_{ν} (A est proportionnelle à $(P_{\nu})^{1/2}$ en absence de saturation), du niveau de sortie du signal RG (A est proportionnelle à RG), du champ magnétique balayé SW (A est inversement proportionnelle à $(SW)^2$).

Afin de normaliser les résultats, nous pouvons écrire, en tenant compte des paramètres définis dans le Tableau II.3..

$$\frac{N_k}{N_{\text{réf}}} = \frac{Q_k}{Q_{\text{réf}}} \frac{A_k}{A_{\text{réf}}} \frac{(MA)_{\text{réf}}}{(MA)_k} \left[\frac{P_{\nu_{\text{réf}}}}{P_{\nu_k}} \right]^{1/2} \frac{(RG)_{\text{réf}}}{(RG)_k} \left[\frac{(SW)_k}{(SW)_{\text{réf}}} \right]^2$$

Si p représente la pression de mesure dans la sonde de prélèvement, puisque $N_k = (p_k / RT)X_k$, la fraction molaire X_k de l'espèce k peut alors s'écrire :

$$X_k = X_{\text{réf}} \frac{p_{\text{réf}}}{p_k} \frac{Q_k}{Q_{\text{réf}}} \frac{A_k}{A_{\text{réf}}} \frac{(MA)_{\text{réf}}}{(MA)_k} \left[\frac{P_{\nu_{\text{réf}}}}{P_{\nu_k}} \right]^{1/2} \frac{(RG)_{\text{réf}}}{(RG)_k} \left[\frac{(SW)_k}{(SW)_{\text{réf}}} \right]^2$$

Dans notre cas, l'acquisition numérique du signal peut être effectuée par le micro-ordinateur qui contrôle le spectromètre. La double intégration du signal doit prendre en considération les paramètres liés à l'acquisition, notamment le nombre de points acquis (NbP) sur l'intervalle de champ balayé (en général, NbP = 1024) et le temps de conversion (CT, Tableau II.3.), qui correspond à l'intervalle de temps entre deux points successifs. Si A^{int} représente l'aire absolue intégrée, la relation précédente devient:

$$X_k = X_{\text{réf}} \frac{p_{\text{réf}}}{p_k} \frac{Q_k}{Q_{\text{réf}}} \frac{A_k^{\text{int}}}{A_{\text{réf}}^{\text{int}}} \frac{(MA)_{\text{réf}}}{(MA)_k} \left[\frac{P_{\nu_{\text{réf}}}}{P_{\nu_k}} \right]^{1/2} \frac{(RG)_{\text{réf}}}{(RG)_k} \left[\frac{(SW)_k}{(SW)_{\text{réf}}} \right]^2 \frac{(CT)_{\text{réf}}(\text{NbP}-1)_{\text{réf}}^2}{(CT)_k(\text{NbP}-1)_k^2}$$

4. Corrections des profils de H, O, Cl et OH.

4.1. Réactivité des espèces pendant la phase de prélèvement.

Les principales difficultés liées à l'échantillonnage des espèces réactives par sonde de prélèvement (paragraphe I.3.) sont dues à leur grande réactivité qui leur confère une durée de vie très courte. Il est donc important que la durée de vie $\Delta\tau$ de l'espèce considérée soit supérieure au temps de vol Δt mis par l'espèce envisagée pour parcourir la distance comprise entre l'extrémité de la sonde (où a lieu le prélèvement) et le centre de la cavité résonnante RPE (où a lieu la détection) pour pouvoir accéder à sa concentration dans la flamme (à l'endroit du prélèvement).

Pour que les fractions molaires mesurées X_m correspondent à celles de la flamme X , il est indispensable que:

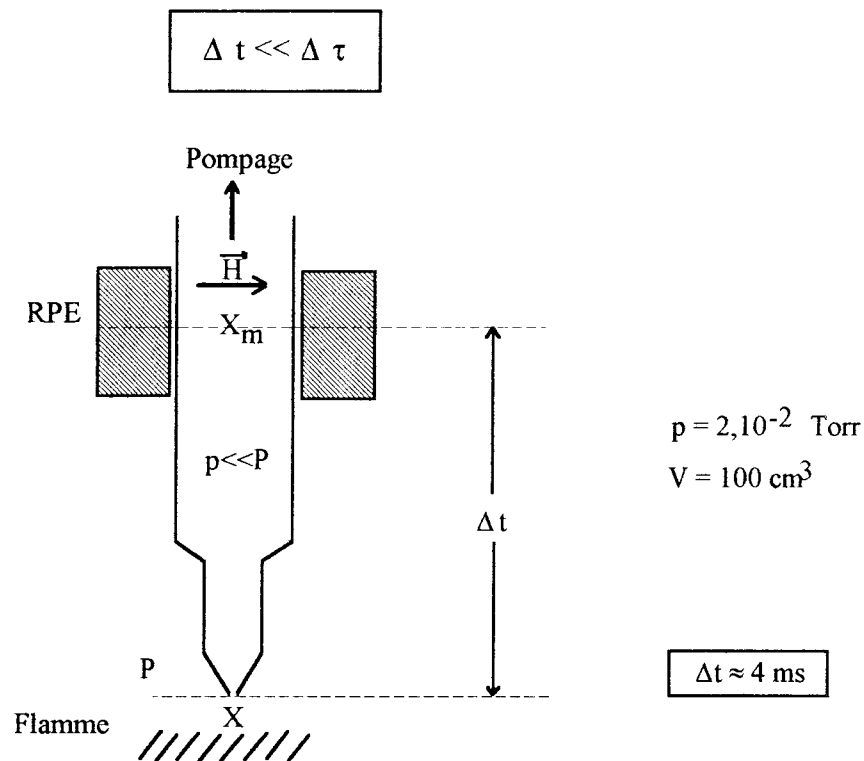


Figure II.10.: Relation entre la durée de vie $\Delta\tau$ et le temps de vol Δt des espèces dans la sonde.

Différentes réactions qui contribuent à une diminution des espèces réactives sont susceptibles de se produire durant l'intervalle de temps Δt . La disparition des espèces peut

intervenir soit par destruction à la paroi, soit par réaction avec une molécule M, soit par réactions de recombinaison biradicalaire.

En supposant que l'écoulement dans la sonde est assimilé à un écoulement piston (Sochet, 1971), il est possible d'établir les différentes lois d'évolution de X_m avec la pression p dans la sonde selon les différentes réactions (Tableau II.4.).

Réaction de rupture hétérogène à la paroi	$X \xrightarrow{k} \text{rupture à la paroi}$	$X_m = X \exp(-Ap)$
Réaction avec une molécule M	$X + M \xrightarrow{k} P$	$X_m = X \exp(-Bp^2)$
Réaction de recombinaison biradicalaire	$X + Y \xrightarrow{k} P$	$\frac{1}{X_m} = Cp^2 + \frac{1}{X}$

X_m = fraction molaire mesurée au centre de la cavité résonnante; X = fraction molaire réelle dans la flamme (au voisinage de l'extrémité de la sonde de prélèvement); A , B et C sont des constantes dépendant notamment de la géométrie de la sonde, de l'efficacité de destruction des radicaux à la paroi et des espèces qui diffusent (Sochet, 1971; Surdyk, 1994).

Tableau II.4.: Différentes lois d'évolution de la fraction molaire d'une espèce en fonction de la pression dans la sonde selon la réaction à laquelle elle participe.

Les réactions bimoléculaires ou biradicalaires peuvent être réduites en diminuant la pression p dans la sonde. Dans notre cas, la pression limite est de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr; elle doit être suffisante pour conserver une bonne sensibilité lors de la détection RPE.

Afin de minimiser les réactions de rupture hétérogène à la paroi, nous avons traité la paroi interne de la sonde avec deux types de traitement. Le premier consiste en un nettoyage pendant cinq heures de la sonde avec une solution de soude NaOH/10 M suivi d'une désactivation pendant un temps identique avec une solution d'acide nitrique HNO₃/10 M (Sepehrad et col., 1979). L'autre traitement utilisé consiste en un dépôt à chaud de cire CARBOWAX sur la paroi interne de la sonde. Mais dans ces conditions on constate que la fraction molaire mesurée X_m est différente de la fraction molaire réelle X de l'espèce présente dans la flamme.

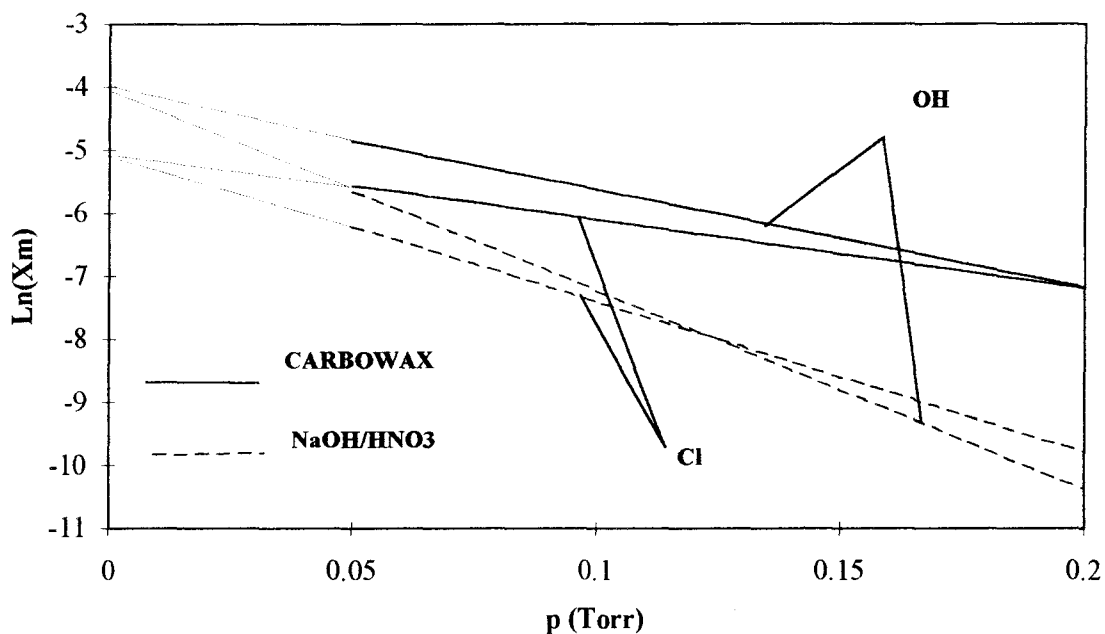
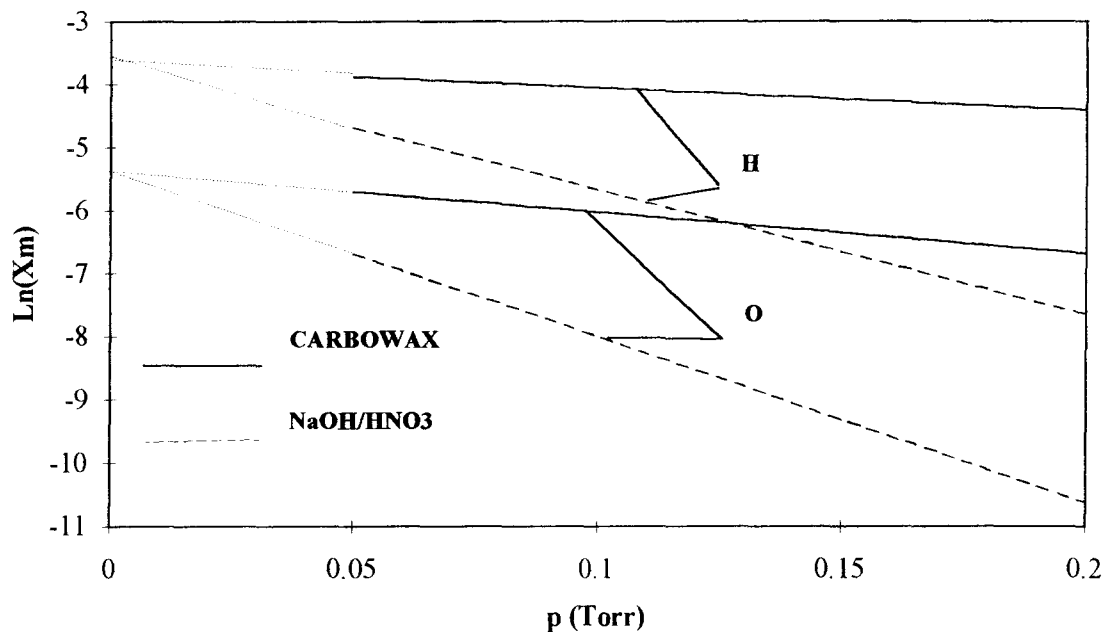
4.2. Méthode d'extrapolation à pression nulle.

Il est donc nécessaire de prendre en compte ces différentes réactions parasites. Pour cela, nous avons fait varier la pression p dans la sonde de prélèvement et nous avons constaté une évolution linéaire du $\ln X_m$ avec p ce qui montre globalement la prépondérance des réactions d'ordre 1 (Tableau II.4.) pendant la phase de prélèvement. Pour accéder à la fraction molaire X des espèces dans la flamme, il suffit donc d'extrapoler à pression nulle la courbe $\ln X_m = f(p)$. Cette méthode a été mise au point au laboratoire par Pauwels et col. (1986, 1989). La méthode pour atteindre les fractions molaires X dans la flamme consiste alors à suivre l'évolution de la fraction molaire X_m des radicaux en faisant varier la pression p dans la sonde entre $2 \cdot 10^{-2}$ Torr et $2 \cdot 10^{-1}$ Torr et à extrapoler à pression nulle. Nous pouvons alors considérer que le paramètre A_k , qui correspond à la pente de la droite $\ln X_m = f(p)$, caractérise l'espèce envisagée et son aptitude à réagir à la paroi.

Les fractions molaires des atomes H, O, Cl et du radical OH présents dans la flamme peuvent donc être obtenues à partir des fractions molaires X_m mesurées à la pression p ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr) en appliquant le paramètre A_k relatif à chaque espèce à partir de la relation:

$$X = X_m \exp(p \times A_k) = X_m \exp(2 \cdot 10^{-2} \times A_k)$$

Nous avons testé l'efficacité des deux recouvrements de paroi (HNO_3/NaOH , Cire CARBOWAX) dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\phi = 1,016$; $\text{Cl}/\text{H} = 2,72 \cdot 10^{-2}$) (Figure II.11.). Dans les deux cas, nous observons une évolution linéaire du $\ln X_m$ en fonction de p . Cependant dans le cas du revêtement à base de cire halocarbonée (CARBOWAX), nous observons d'une part une nette amélioration du rapport signal/bruit (facteur 2) et d'autre part une diminution des pentes A_k des droites $\ln X_m = f(p)$ ce qui traduit une meilleure efficacité du traitement à base de cire que nous avons donc définitivement adopté. Nous avons également étudié l'influence du composé organochloré introduit dans le mélange initial sur l'évolution de $\ln X_m$ en fonction de la pression p dans la sonde (Figures II.12. et II.13.). Nous constatons d'une part une évolution linéaire de $\ln X_m$ en fonction de p pour H, O, Cl et OH ce qui confirme la prépondérance des réactions d'ordre 1 (Tableau II.4.) se produisant dans la sonde pour ces espèces lorsque le rapport Cl/H augmente. D'autre part, nous constatons une augmentation de A_k dans le cas de H, O, OH lorsque Cl/H augmente. Dans le cas de Cl, A_k ne varie pas lorsque Cl/H augmente. Ces comportements peuvent s'expliquer par la grande réactivité de H, O et OH notamment avec HCl (Surdyk et col., 1994). Une modélisation de l'évolution des espèces pendant la phase de prélèvement pourrait être envisagée pour déterminer les réactions parasites susceptibles de se produire.



A_k	H	O	OH	Cl
NaOH/HNO ₃	-19.7	-26.2	-31.4	-23.9
CARBOWAX	-3.5	-6.5	-15.4	-10.8

A_k : pente de la droite $\ln(X_m) = f(p)$

Figure II.11.: Etude de l'efficacité des traitements NaOH/HNO₃ et CARBOWAX sur l'évolution de H, O, Cl et OH dans la sonde de prélèvement. Cas de la flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂ (P = 80 Torr; $\phi = 1,016$; Cl/H = $2,72 \cdot 10^{-2}$) à 20 mm du brûleur.

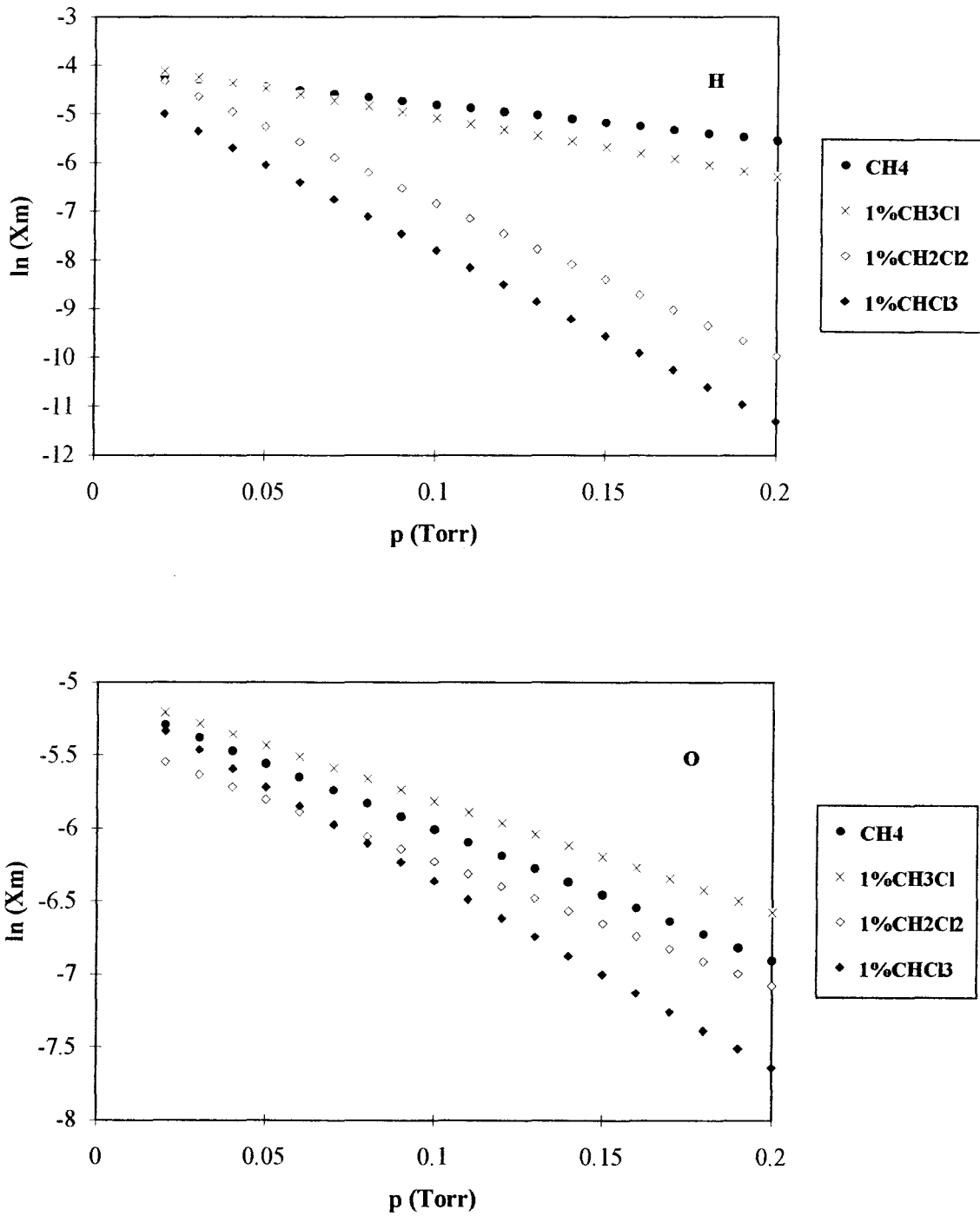


Figure II.12.: Rôle joué par l'additif organochloré (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3) sur l'évolution de $\ln X_m$ en fonction de la pression p dans la sonde dans le cas de H et O à 20 mm du brûleur.

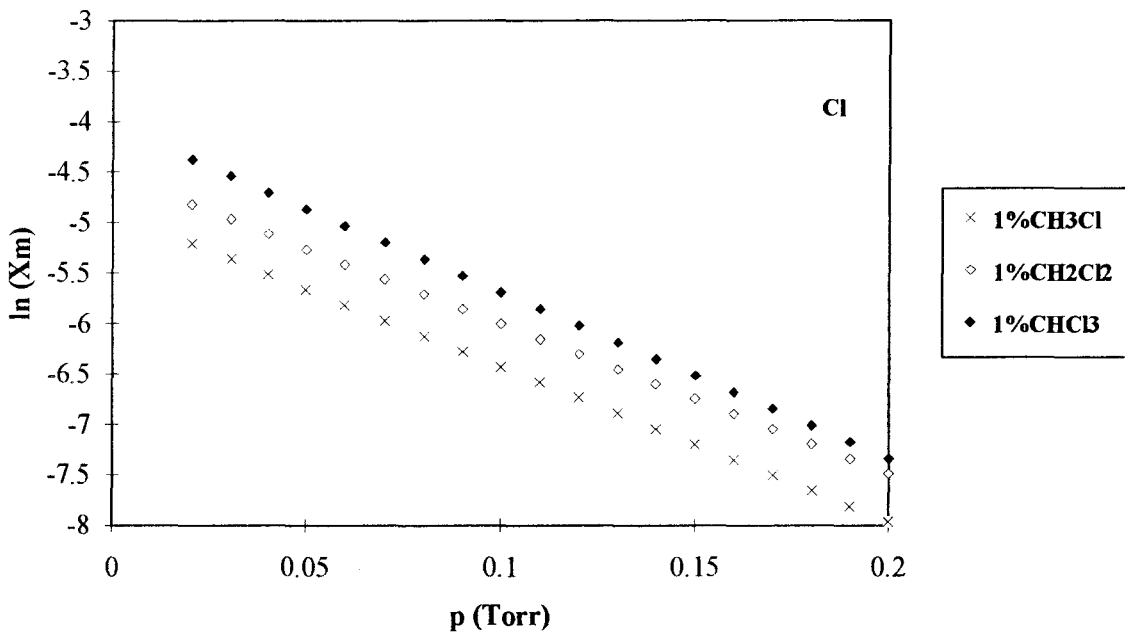
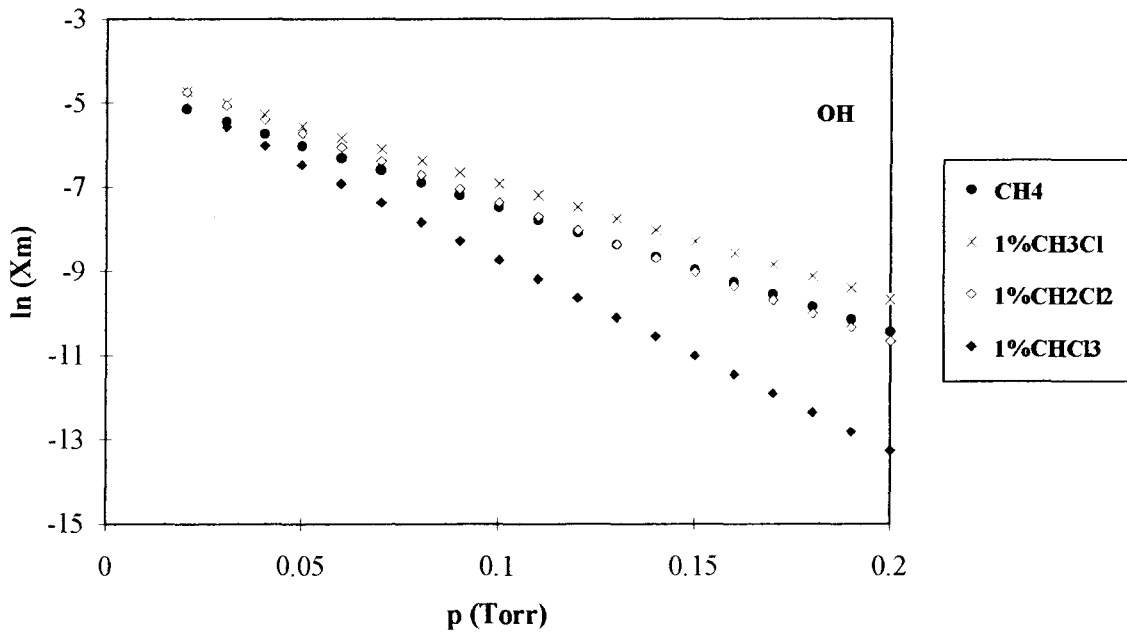


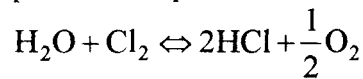
Figure II.13.: Rôle joué par l'additif organochloré (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3) sur l'évolution de $\ln X_m$ en fonction de la pression p dans la sonde dans le cas de OH et Cl à 20 mm du brûleur.

VI. TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES BRUTES.

1. Profils de l'eau et du chlorure d'hydrogène.

Les espèces H_2O et HCl sont des molécules fortement polaires. Lorsque nous analysons des échantillons gazeux qui contiennent des quantités d'eau et de chlorure d'hydrogène importantes, nous observons, dans le système de prélèvement des gaz, une diminution de la pression due à l'adsorption de ces espèces sur les parois du dispositif (piston principalement).

Dans nos conditions expérimentales, la formation de HCl est favorisée par rapport à celle de Cl_2 . En effet, à haute température, l'équilibre de la réaction de Deacon



favorise la formation de HCl au détriment de Cl_2 en déplaçant l'équilibre de la réaction vers la droite. De plus, dans nos conditions expérimentales, le rapport Cl/H reste très faible (inférieur à 0,12)

Une méthode, couramment utilisée par Qun et col. (1990) et Sener et col. (1987) consiste à calculer les profils de fraction molaire expérimentaux de H_2O et HCl à partir des bilans en élément carbone, hydrogène et chlore.

Ainsi, pour calculer le profil de fraction molaire de H_2O , nous faisons en sorte que le rapport oxygène/carbone en tous points de la flamme soit identique au même rapport dans le mélange initial, soit:

$$\left[\frac{\sum_k [X_k n_k(O)]}{\sum_k [X_k n_k(C)]} \right]_o = \left[\frac{\sum_k [X_k n_k(O)]}{\sum_k [X_k n_k(C)]} \right]_d$$

avec X_k : fraction molaire de l'espèce k à la distance d ,
 $n_k(Y)$: nombre d'atomes Y dans l'espèce k ,
 indice o : mélange initial,
 indice d : composition à la distance d .

Son profil de fraction molaire est ensuite établi à partir du profil relatif obtenu par chromatographie.

De la même façon, dans le cas du chlorure d'hydrogène, nous utilisons le bilan Cl/C :

$$\left[\frac{\sum_k [X_k n_k(Cl)]}{\sum_k [X_k n_k(C)]} \right]_o = \left[\frac{\sum_k [X_k n_k(Cl)]}{\sum_k [X_k n_k(C)]} \right]_d$$

2. Normalisation des profils de fraction molaire.

Lorsque les profils bruts de fraction molaire de toutes les espèces k mesurées par CPG et par RPE sont établis, il est nécessaire de corriger leurs fractions molaires brutes afin de contrôler qu'en tous points de la flamme la relation

$$\sum_k (X_k)_d = 1$$

est vérifiée.

Les fractions molaires brutes de chaque espèce sont donc normalisées en les divisant par un coefficient correcteur N égal à $\sum_k (X_k)_d = N (\neq 1)$

3. Lissage des profils expérimentaux bruts.

Le lissage des profils bruts est souvent nécessaire notamment pour certaines espèces en faible concentration dont les profils présentent une dispersion importante (Figure II.14.). Par exemple, dans le cas de C_3H_8 , la dispersion des points expérimentaux est due à une mauvaise séparation de C_3H_8 et CH_3Cl (réactif) lors de l'analyse chromatographique. Par contre, nous constatons une faible dispersion dans le cas des profils des espèces majoritaires O_2 , CO et CO_2 .

Pour effectuer le lissage, nous éliminons d'abord les points aberrants. Le profil lissé est obtenu en appliquant la méthode des moindres carrés à l'aide du progiciel GRAHPAD-PRISM (Version 1.0, Option Spline).

4. Précision des résultats.

L'analyse des flammes a été faite plusieurs fois afin de vérifier la bonne reproductibilité des résultats notamment en ce qui concerne la position et la valeur des fractions molaires maximales des espèces intermédiaires. Compte tenu des méthodes utilisées, on peut estimer une erreur relative de 10% sur la mesure des espèces stables et de l'ordre de 20 % dans le cas des espèces intermédiaires. Dans le cas de la RPE, les fractions molaires de H , O , Cl et OH sont mesurées avec une incertitude relative de 30%. Ces incertitudes tiennent compte de la dispersion des points expérimentaux, des erreurs sur la double intégration des aires RPE et sur la mesure des pentes d'extrapolation à pression nulle.

Figure a

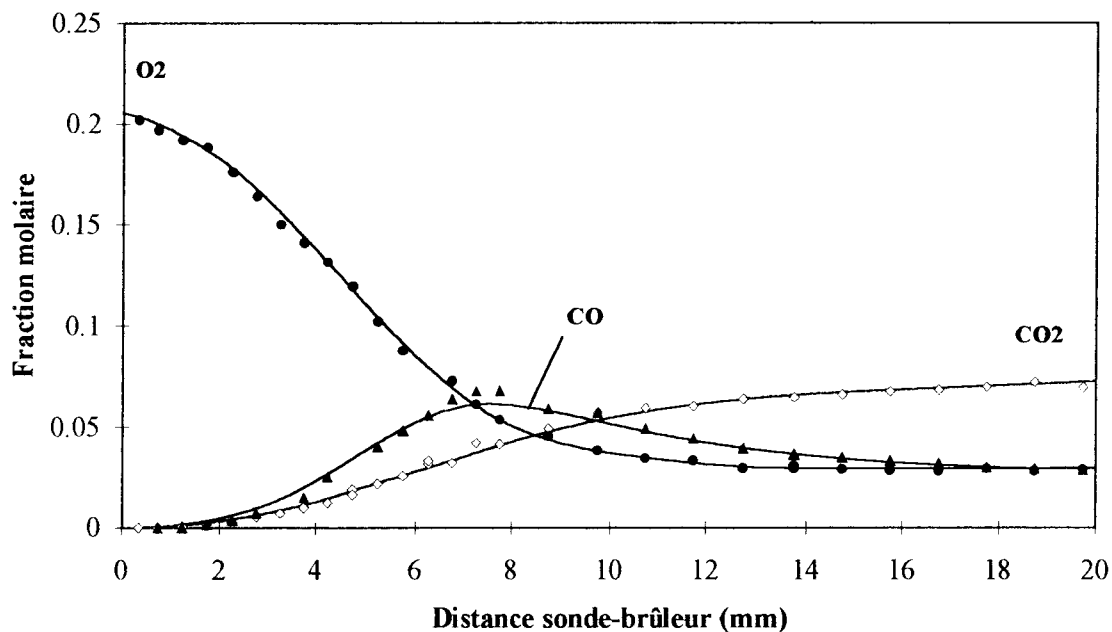
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure b

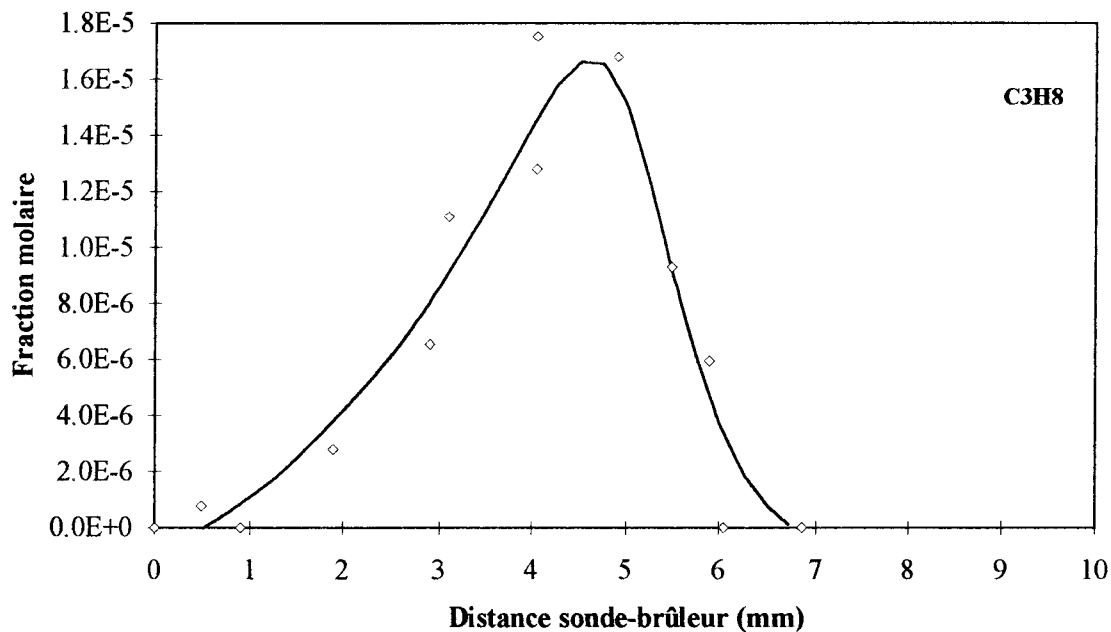
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure II.14.: Exemple de lissages réalisés à partir des résultats expérimentaux bruts dans le cas de O_2 , CO et CO_2 (Figure a) et de C_3H_8 (Figure b).

VII. MESURE DE LA TEMPERATURE PAR THERMOCOUPLE.

1. Dispositif expérimental.

Les profils de température sont établis à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh 18 (Platine Rhodié 30 % - Platine Rhodié 6%) permettant de déterminer des températures maximales de l'ordre de 2200 K. Pour limiter la perturbation de l'écoulement due à l'introduction du thermocouple, celui-ci est constitué de fils fins de diamètre 100 μm .

Le thermocouple, isolé dans une gaine en silice, est fixé sur un tube en acier inoxydable puis placé dans l'enceinte du brûleur par l'intermédiaire d'un passage étanche. Un dispositif spécial permet la translation du thermocouple dans l'axe de la sonde.

Pour protéger le thermocouple Pt/Rh des effets catalytiques pouvant se produire à sa surface, on le recouvre généralement d'une couche de céramique de faible épaisseur. Cependant, dans le cas d'une flamme contenant un composé organochloré, Surdyk (1994) a observé, outre les effets catalytiques, une dégradation du thermocouple et de son recouvrement due à la présence dans la flamme d'espèces chlorées corrosives telles que HCl par exemple. Nous avons choisi de recouvrir le thermocouple d'un film protecteur mince en céramique $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{BeO}$ (Kent, 1970) de manière à l'isoler du milieu ambiant. Ce dépôt est réalisé en utilisant une solution contenant 6 à 8% d'oxyde de Béryllium et 94 à 92% d'oxyde d'Yttrium dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Avant chaque étude, l'état du thermocouple est contrôlé dans la flamme de la manière suivante: (1) un profil de température est établi dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$; il constitue le profil de température de référence, (2) le profil de température dans la flamme contenant le dérivé chloré est établi, (3) un nouveau profil de température de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ est établi afin de vérifier si le recouvrement du thermocouple ne s'est pas dégradé lors de la mesure dans la flamme chlorée.

Un certain nombre de corrections doivent être apportées aux températures enregistrées par le thermocouple. Les pertes de chaleur par radiation et par conduction, ainsi que la présence de la sonde de prélèvement en quartz conduisent à une mesure de température effectuée par défaut.

2. Correction des températures.

Nous plaçons les fils et la jonction du thermocouple dans un plan parallèle à l'axe du brûleur, donc sur une isotherme, de manière à prévenir les pertes par conduction (Fristrom et Westenberg, 1965).

Quand la température des gaz atteint environ 1000 K, les pertes par radiation ne sont plus négligeables. Elles se manifestent visuellement par un rougissement des fils et de la jonction du thermocouple. La température des gaz T_g (donc de la flamme) est alors différente de la température du thermocouple T_c . L'équation du bilan énergétique entre la chaleur cédée par les gaz au thermocouple et celle perdue par rayonnement s'écrit:

$$B \times [T_g - T_c] = A \times [T_c^4 - T_0^4]$$

où $B = \alpha \pi d$ et $A = \sigma \epsilon \pi d$

Avec

α	=	Coefficient d'échange de chaleur ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$),
d	=	Diamètre du fil (de la jonction) (m),
ϵ	=	Coefficient d'émissivité du couple thermoélectrique,
σ	=	Constante de Stephan-Boltzmann ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$),
T_g	=	Température des gaz (K),
T_c	=	Température du thermocouple (K),
T_0	=	Température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée (K).

L'écart de température ($T_g - T_c$) est mesuré par la méthode de compensation électrique (Wagner et col., 1960). Le thermocouple est tout d'abord chauffé dans le vide en faisant passer un courant alternatif de fréquence élevée. On mesure alors la force électromotrice continue aux bornes du thermocouple. Dans le vide, puisqu'il n'y a pas d'apport extérieur d'énergie par les gaz, l'énergie électrique fournie par unité de longueur au thermocouple est égale à la perte de chaleur par radiation. Si R représente la résistance par unité de longueur du couple, nous pouvons alors écrire:

$$(R^2)_{\text{vide}} = A (T_c^4 - T_0^4)$$

Il est alors possible de tracer la courbe $i^2 = f(T_c)$ obtenue dans le vide pour le thermocouple considéré (Figure II.15.). Nous l'avons établie à la pression de $3 \cdot 10^{-6}$ Torr et jusqu'à une température d'environ 1500°C , afin d'éviter la fusion du couple. A plus haute

température, i^2 est calculé par une méthode des moindres carrés grâce à un polynôme de degré 4 sur 24 points, d'équation:

$$i^2 = - 0,39083 + 1,944.10^{-3} T_c - 3,4361.10^{-6} T_c^2 - 2,754.10^{-9} T_c^3 + 5,297.10^{-13} T_c^4$$

avec i en Ampère et T_c en degré Celsius.

Le thermocouple est ensuite placé en différents endroits de la flamme et chauffé à nouveau par la même méthode. Dans la flamme, à chaque endroit, l'équation bilan s'écrit:

$$(Ri^2)_{\text{Flamme}} + B (T_g - T_c) = A (T_c^4 - T_o^4)$$

Nous établissons alors les courbes $i^2 = f(T_c)$ en différentes positions dans la flamme (Figure II.15.a.). Aux intersections de la courbe obtenue dans la flamme avec celle mesurée dans le vide, les températures du couple sont égales, ce qui entraîne dans ce cas que les pertes de chaleur par radiation Ri^2 et que les résistances R sont identiques. Dans ces conditions:

$$(Ri^2)_{\text{Flamme}} + B (T_g - T_c) = (Ri^2)_{\text{Vide}}$$

donc $B(T_g - T_c) = 0$ et par conséquent $T_g = T_c$. On constate que l'évolution de la correction des pertes par radiation en fonction de la température mesurée est linéaire (Figure II.15.b.). Il est alors possible d'établir le profil de température corrigée des pertes par radiation (Figure II.16.). On remarque que l'écart de température entre les courbes non corrigée (T_{couple}) et corrigée des pertes par radiation (T_{gaz}) augmente avec la température et peut atteindre 300 K dans les gaz brûlés.

Figure a

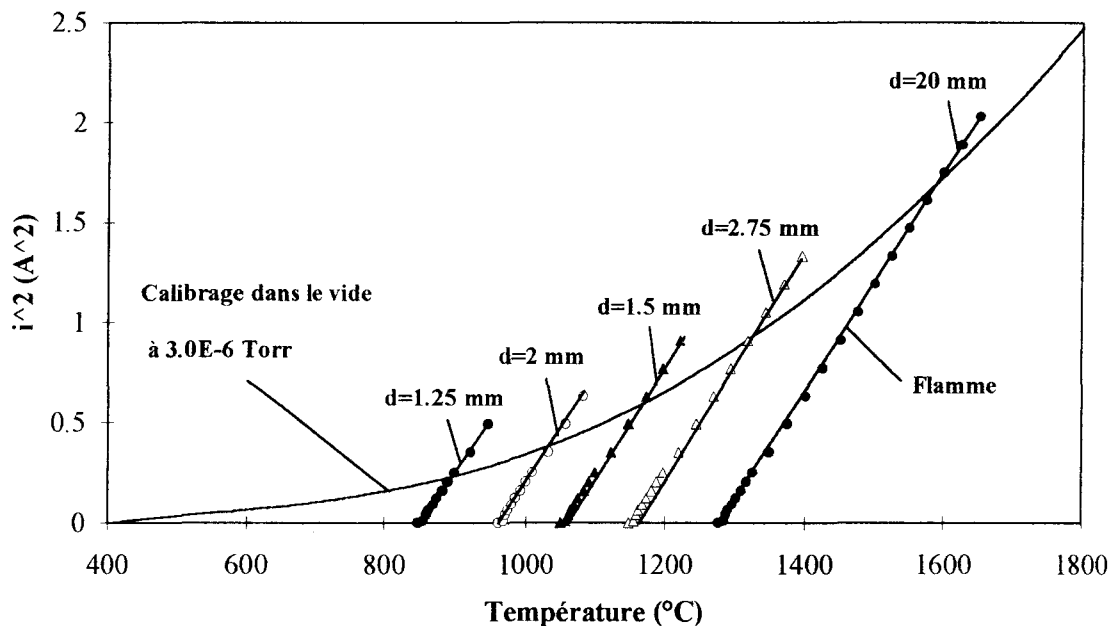


Figure b

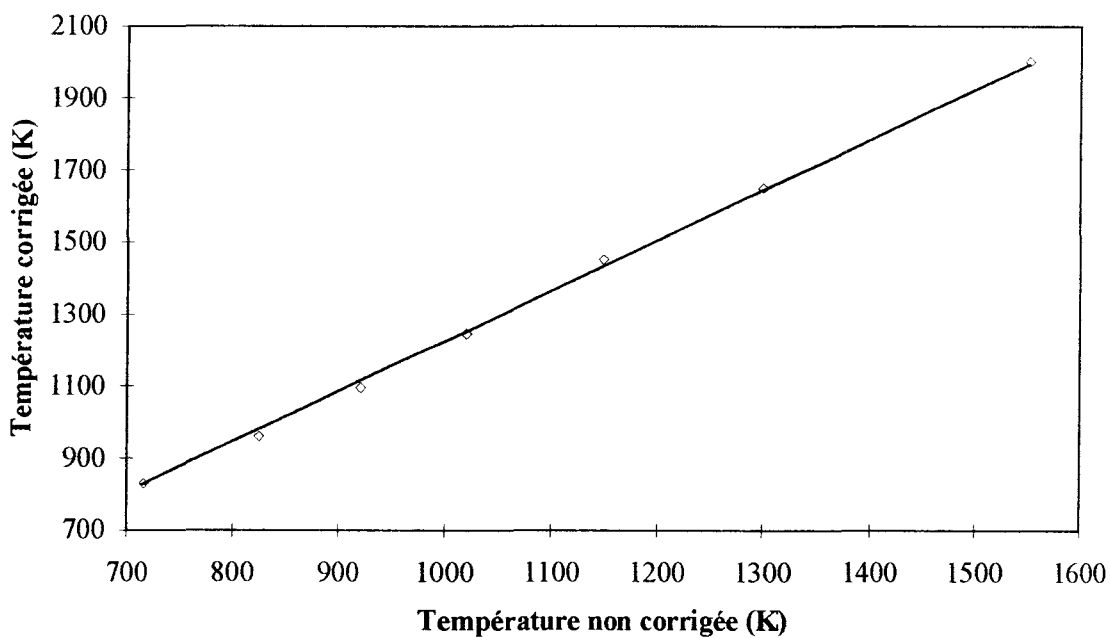


Figure II.15.: Correction des pertes par radiation par la méthode de compensation électrique (Flamme $CH_4/O_2/N_2$; $P = 40$ Torr; $\phi = 1,016$; en absence de sonde de prélèvement).

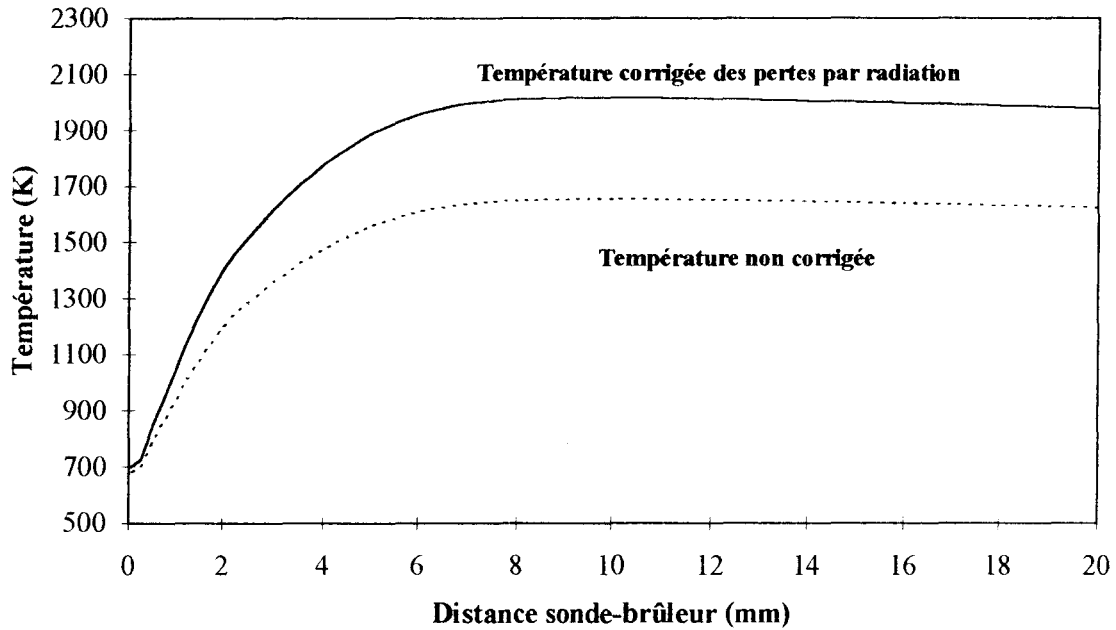


Figure II.16.: Profils de température (sans sonde) non corrigée et corrigée des pertes par radiation dans le cas de la flamme de méthane $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 40$ Torr; $\phi = 1,016$).

3. Influence de la présence de la sonde sur la température.

L'introduction de la sonde de prélèvement dans la flamme crée un transfert de chaleur depuis les gaz vers la paroi de la sonde. Ce phénomène est lié à la nature et à l'épaisseur du matériau dans lequel le cône est construit. La perturbation engendrée par la présence de la sonde doit impérativement être prise en considération lors des mesures de température afin de rendre cohérents le profil de température et les profils de fraction molaire. Il est généralement admis que les conditions d'échantillonnage sont les mieux reproduites pour une distance correspondant à environ deux fois le diamètre du trou de la sonde (Biordi et col., 1974). On fixe donc la position du thermocouple à environ $200 \mu\text{m}$ de l'extrémité de la sonde. C'est le profil de température établi dans ces conditions en présence de la sonde qui correspond le mieux aux conditions d'échantillonnage.

La Figure II.17. représente les profils de température "perturbé" (en présence de la sonde de prélèvement) et "non perturbé" (en absence de la sonde) corrigés des pertes par radiation dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. On constate dans les gaz brûlés un écart de température d'environ 350 K entre les deux profils. Cet écart est identique à celui observé par Bouhria (1994) dans le cas d'un échantillonnage à l'aide d'un cône en quartz. La précision sur la mesure de la température est de l'ordre de 50 K pour une température mesurée de 1600 K.

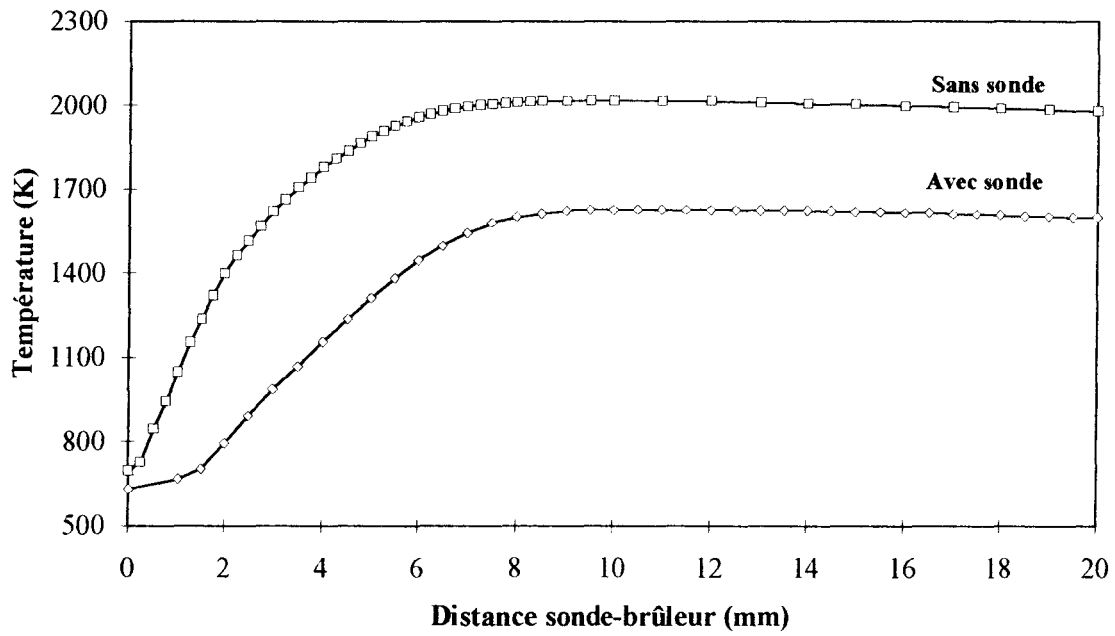


Figure II.17.: Profils de température "non perturbée" (sans sonde) et "perturbée" (avec sonde) corrigés des pertes par radiation, obtenus dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 40$ Torr, $\phi = 1,016$).

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux
Comparaison des différentes
flammes

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX
COMPARAISON DES DIFFERENTES FLAMMES

I. PROFILS DE TEMPERATURE.	80
II. REACTIFS ET ESPECES MAJORITAIRES.	
1. Cas des espèces CH_4 , O_2 , H_2 , H_2O .	84
2. Cas des espèces CO et CO_2 .	87
3. Cas des réactifs organochlorés CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .	88
4. Cas du chlorure d'hydrogène HCl .	88
III. INTERMEDIAIRES HYDROCARBONES.	
1. Espèces en C2: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 .	90
2. Espèces en C3: C_3H_6 , C_3H_8 , AC_3H_4 , PC_3H_4 .	94
3. Espèces en C4: C_4H_2 , C_4H_4 .	98
IV. INTERMEDIAIRES ORGANOCHLORES.	
1. Intermédiaires en C1: CH_2Cl_2 , CH_3Cl .	99
2. Intermédiaires en C2: $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl , C_2HCl_3 .	101
V. ATOMES ET RADICAUX: Cl , H , O et OH .	104
CONCLUSION.	108

Les profils expérimentaux de température et de fraction molaire des différentes espèces mesurées sont comparés dans le cas des flammes stoechiométriques $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisées à la pression de 40 Torr. Ils ont été obtenus en utilisant les différentes méthodes décrites dans le chapitre II. L'influence du monochlorométhane, du dichlorométhane et du trichlorométhane sur la combustion du méthane est ainsi mise en évidence.

I. PROFILS DE TEMPERATURE.

Les profils expérimentaux de température des différentes flammes sont comparés sur les Figures III.1. et III.2.. Ils ont été établis en présence de la sonde de prélèvement, dans les conditions d'échantillonnage des flammes.

Différentes séries de mesure sont présentées; elles permettent de se rendre compte de la précision ou de l'incertitude liée à la méthode utilisée. Des mesures de température dans les gaz brûlés et au brûleur ont également été effectuées pour différentes teneurs en chlore ajoutées dans le cas du monochlorométhane et du dichlorométhane. Elles sont présentées sur la Figure III.3. en fonction du rapport Cl/H ($0 < \text{Cl}/\text{H} < 0,118$).

Nous constatons un décalage du gradient de température vers les gaz brûlés et une augmentation de la température des gaz brûlés lorsque le nombre d'atomes de chlore présents dans le composé organochloré introduit dans le mélange initial augmente (Tableau III.1.). De plus, la température au brûleur diminue lorsque la teneur en chlore augmente.

Ces observations peuvent s'expliquer par l'effet inhibiteur des composés organochlorés sur la combustion du méthane (diminution de la vitesse de combustion) qui se traduit par une stabilisation de la flamme plus loin du brûleur et induit moins d'échange de chaleur avec le brûleur.

Flammes	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
Température d=20 mm	1599 K	1636 K	1690 K	1730 K
Température d=0 mm	630 K	584 K	477 K	430 K

Tableau III.1.: Températures dans les gaz brûlés et au brûleur mesurées par thermocouple en présence de la sonde dans les différentes flammes.

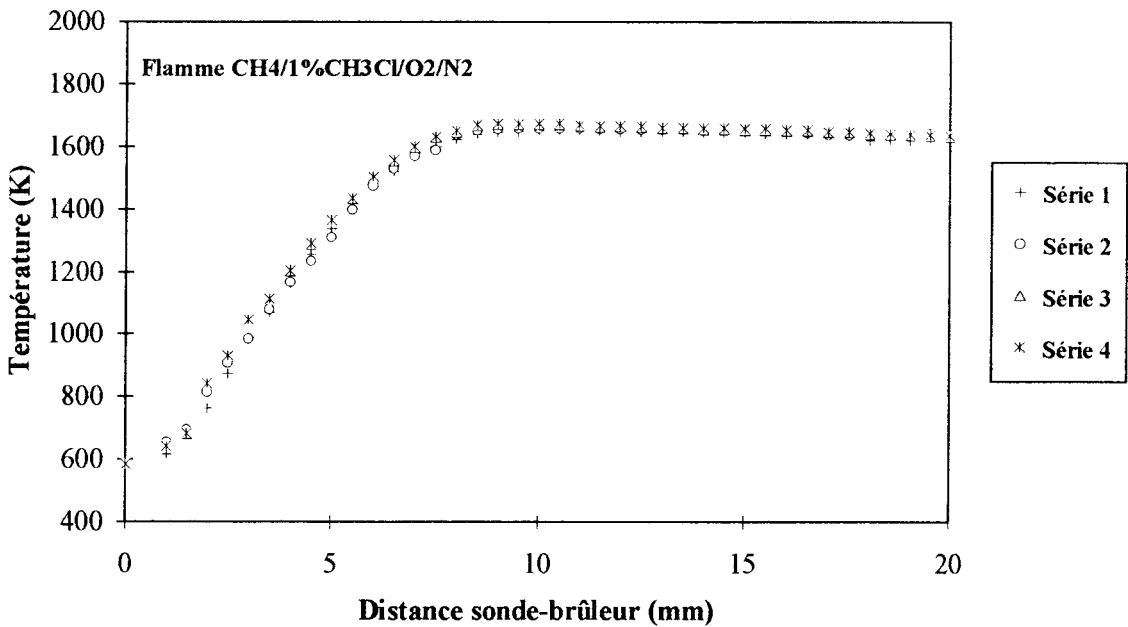
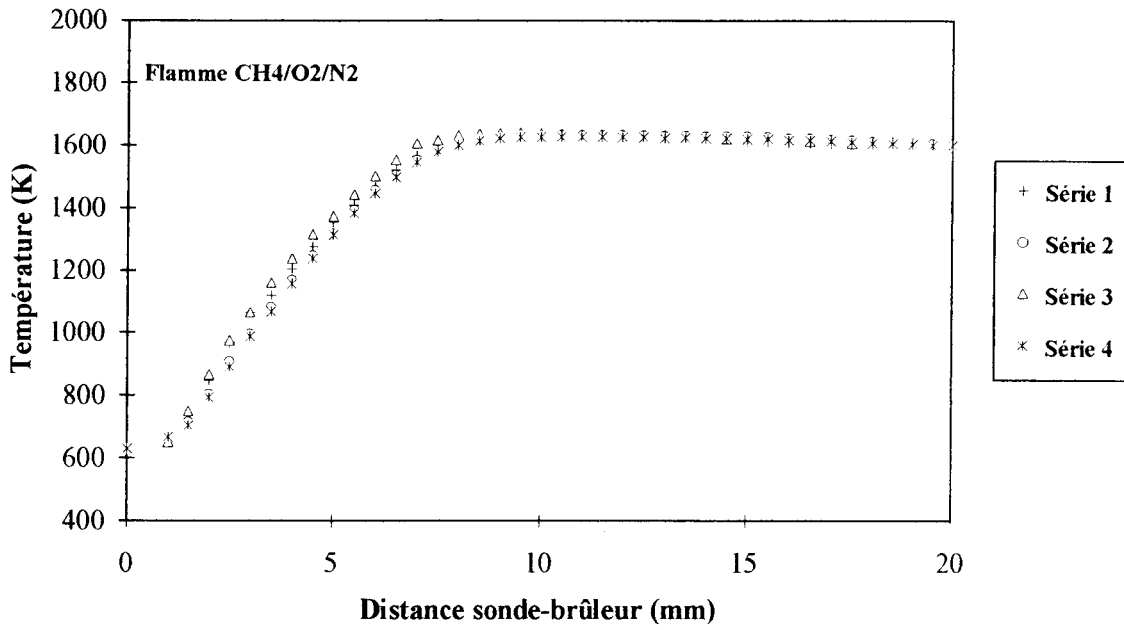


Figure III.1.: Profils de température établis par thermocouple en présence de la sonde, corrigés des pertes par radiation, dans les flammes CH₄/O₂/N₂ et CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂.

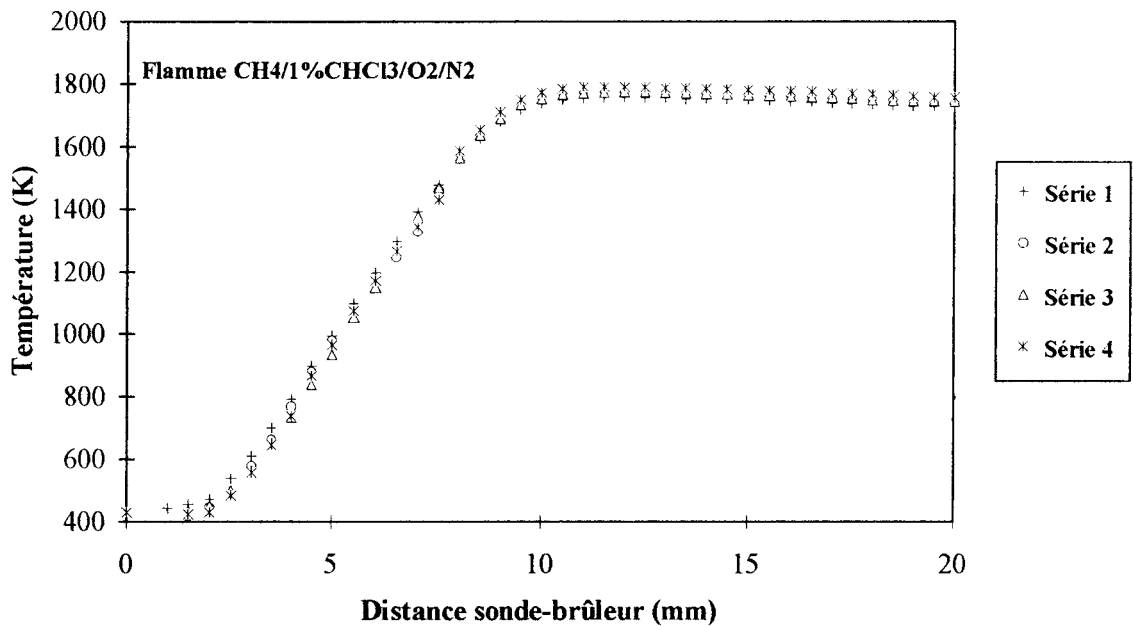
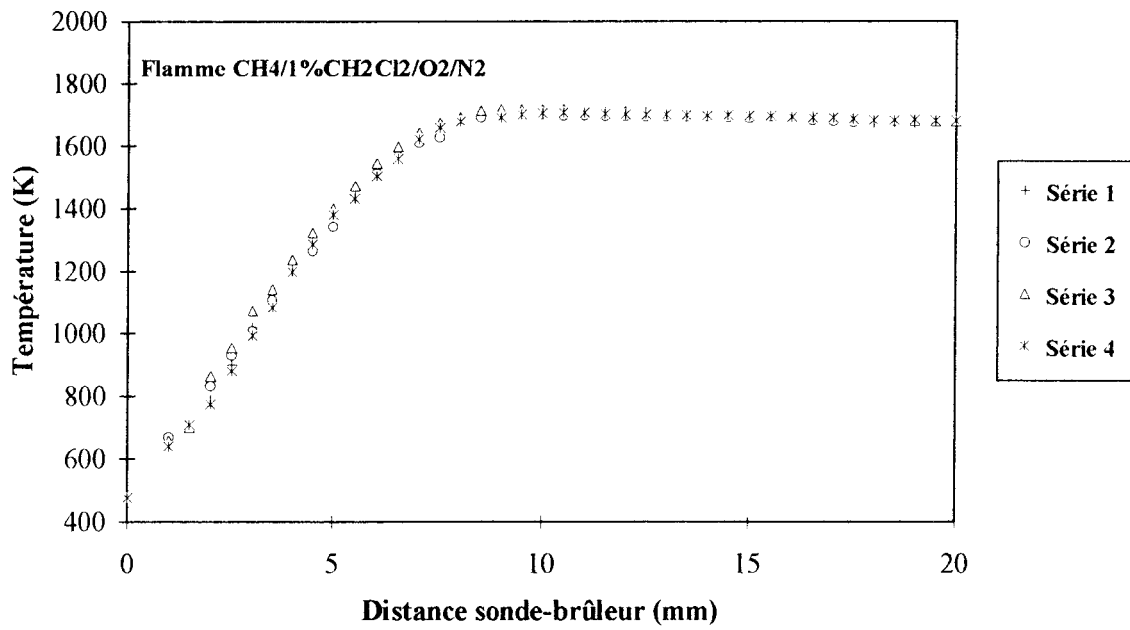


Figure III.2.: Profils de température établis par thermocouple en présence de la sonde, corrigés des pertes par radiation, dans les flammes CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂ et CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂.

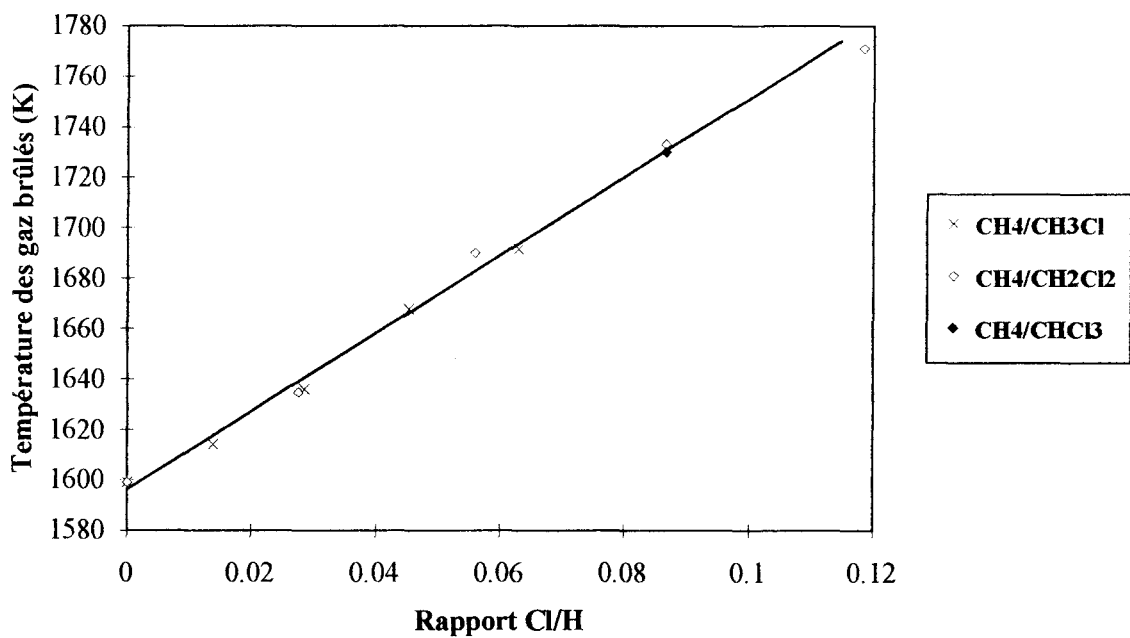
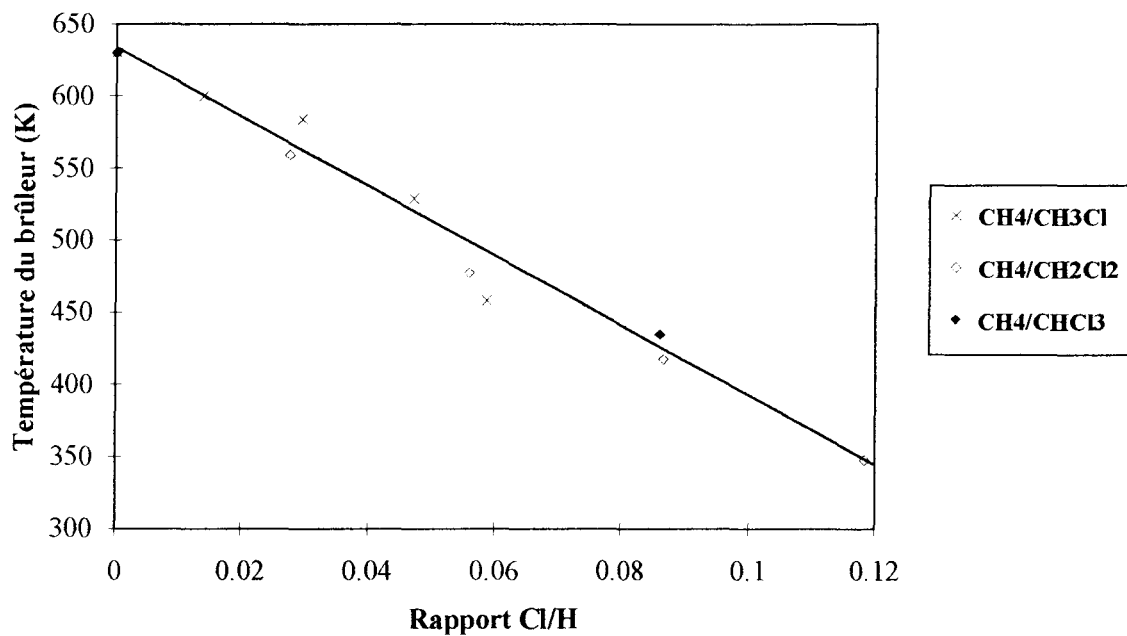


Figure III.3.: Evolution de la température mesurée au brûleur ($d = 0$ mm) et dans les gaz brûlés ($d = 20$ mm) en fonction de la teneur en chlore ($0 < Cl/H < 0,118$).

De telles observations expérimentales ont également été mises en évidence dans les travaux de Miller et col. (1984), de Senser et Cundy (1986), et Karra et Senkan (1987) dans le cas de flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ et par Morse et col. (1989) dans le cas de flammes $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ainsi que par Surdyk (1994) et Bouhria (1994) dans le cas de flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

II. REACTIFS ET ESPECES MAJORITAIRES.

2.1. Cas des espèces stables CH_4 , O_2 , H_2 , H_2O .

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces stables CH_4 , O_2 , H_2 , H_2O obtenus dans les différentes flammes étudiées sont comparés sur les figures III.4. et III.5..

On constate que les profils de consommation du méthane et du dioxygène sont peu affectés par l'addition de CH_3Cl et de CH_2Cl_2 alors qu'on observe un décalage des profils d'environ 1,5 mm vers les gaz brûlés dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

On observe également expérimentalement un décalage vers les gaz brûlés de plus en plus important des profils de fraction molaire de H_2 et H_2O en fonction de l'augmentation du nombre d'atomes de chlore dans le composé organochloré ajouté mais qui n'affecte pas la position du maximum de H_2 .

Dans les gaz brûlés, une diminution importante de la fraction molaire de H_2 et H_2O (respectivement 50% et 25% dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$) est observée lorsque le rapport Cl/H augmente. Dans les flammes dopées par CH_2Cl_2 et CHCl_3 , les profils de H_2 sont cependant moins étalés que dans les autres flammes.

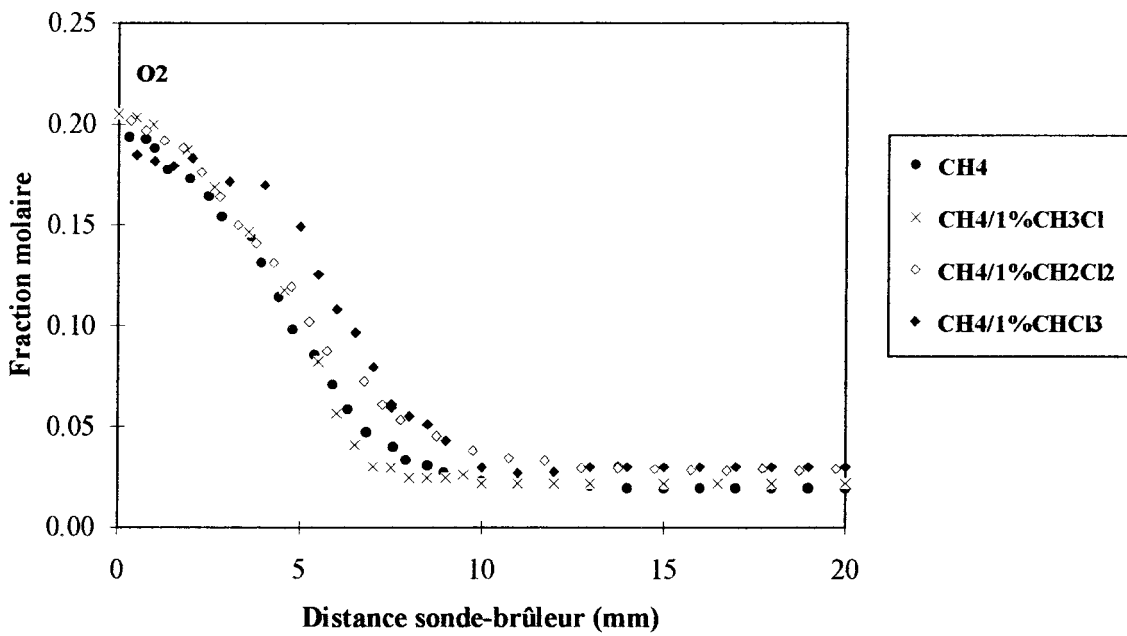
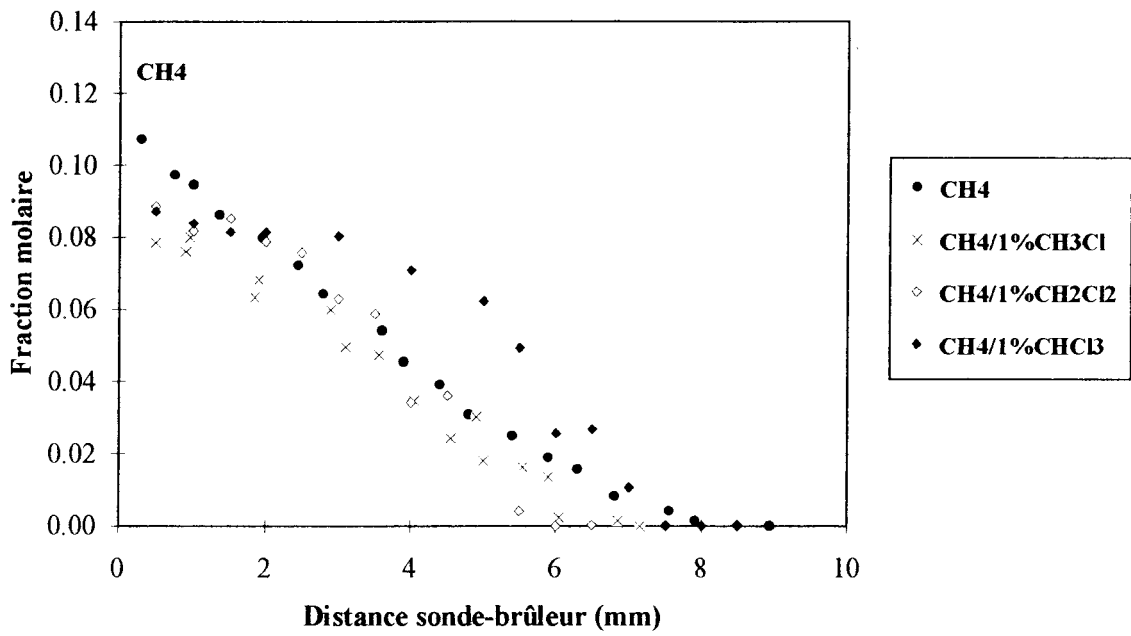


Figure III.4.: Profils de fraction molaire expérimentaux de CH₄ et O₂ dans les différentes flammes.

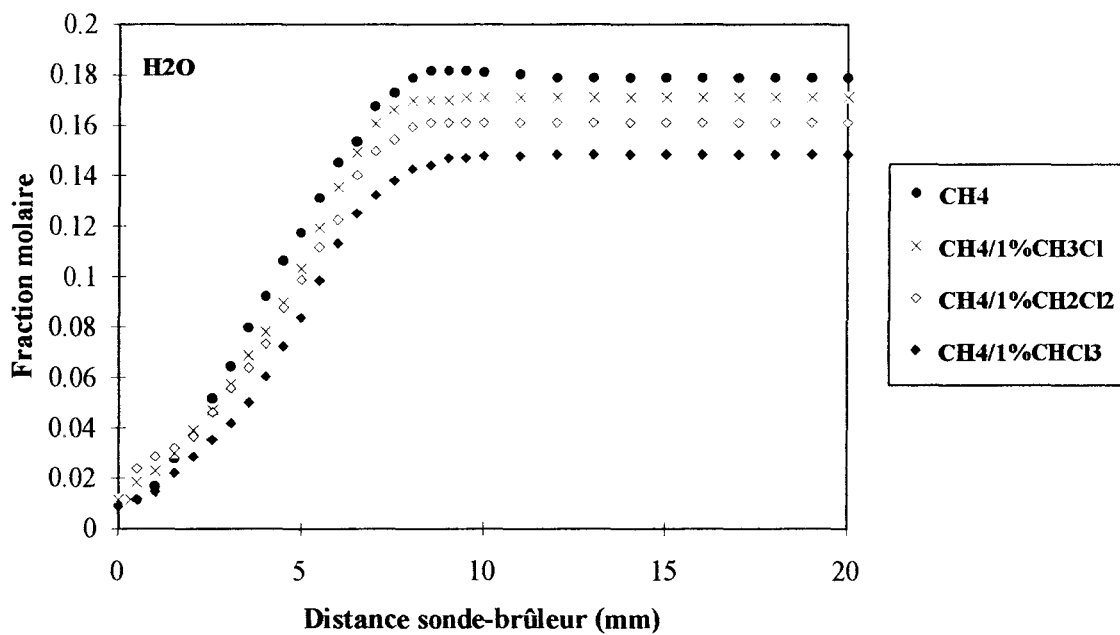
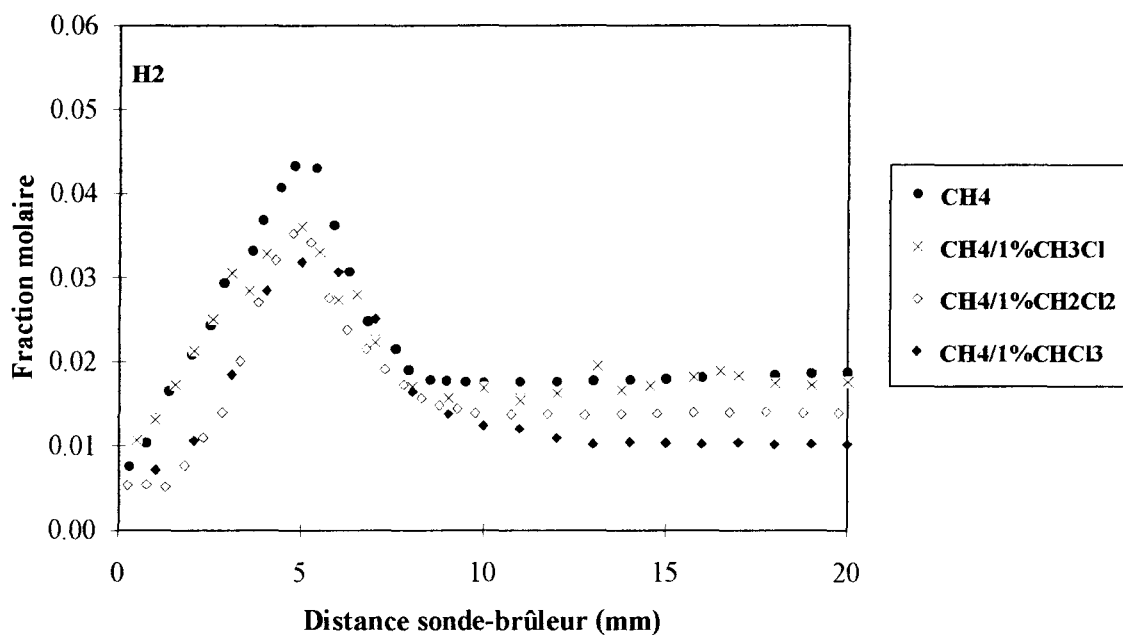


Figure III.5.: Profils de fraction molaire expérimentaux de H₂ et H₂O dans les différentes flammes.

2. Cas des espèces CO et CO₂.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces stables CO et CO₂ obtenus dans les différentes flammes sont comparés sur les Figures III.6. et III.7..

On constate un décalage vers les gaz brûlés de la position du maximum de la fraction molaire de CO en fonction de l'augmentation du nombre d'atomes de chlore dans le composé organochloré ajouté. On observe une augmentation d'environ 30% de la fraction molaire maximale de CO dans le front de flamme lorsque le composé organochloré est ajouté à la flamme de méthane. La fraction molaire de CO dans les gaz brûlés est cependant peu affectée par l'addition d'un composé organochloré.

Les profils de CO obtenus dans les flammesensemencées par les composés organochlorés sont moins étalés que dans la flamme de méthane.

Pour l'espèce CO₂, l'évolution du profil ainsi que la valeur de la fraction molaire dans les gaz brûlés sont peu affectées par l'addition de chlore; un décalage d'environ 1 mm vers les gaz brûlés est observé.

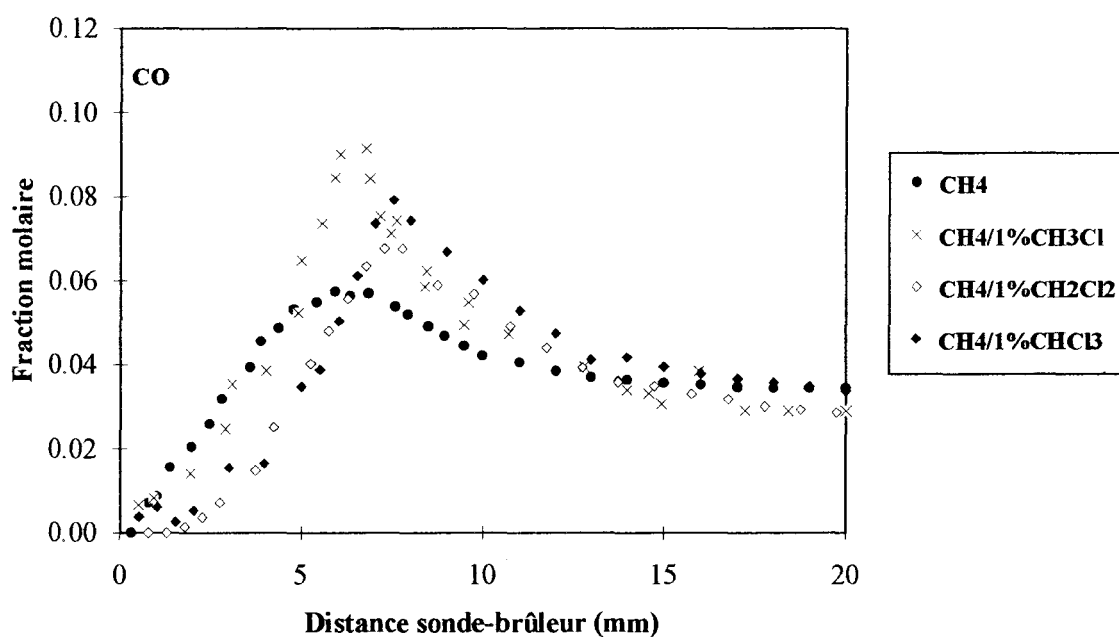


Figure III.6.: Profils de fraction molaire expérimentaux de CO dans les différentes flammes.

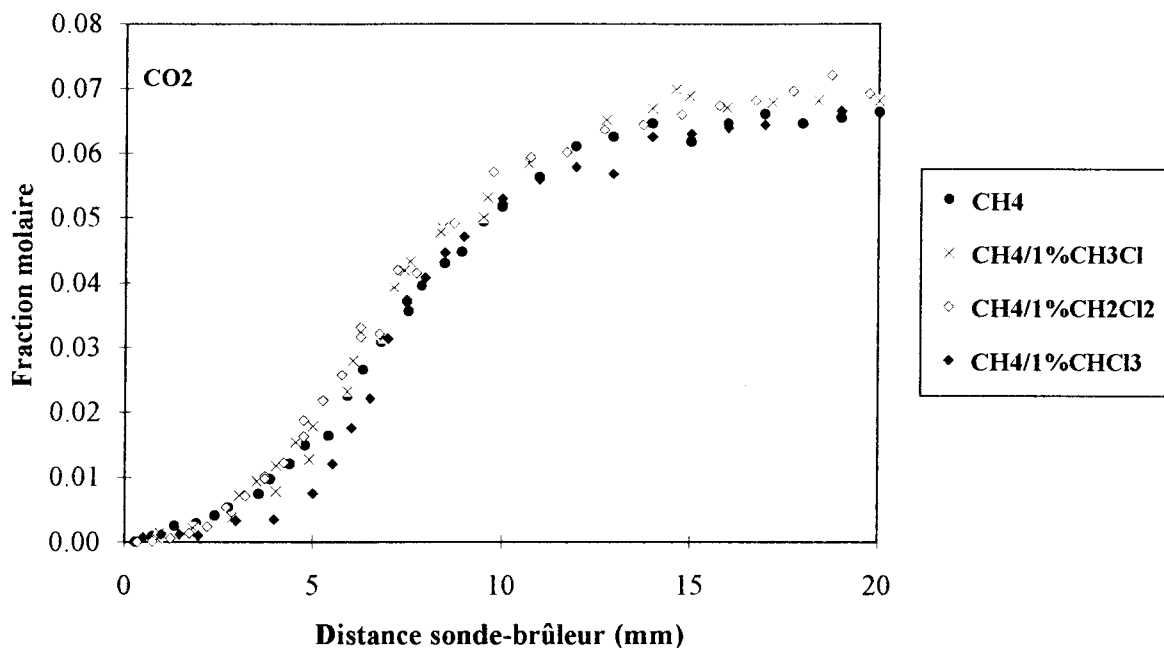


Figure III.7.: Profils de fraction molaire expérimentaux de CO₂ dans les différentes flammes.

3. Cas des réactifs organochlorés CH₃Cl, CH₂Cl₂ et CHCl₃.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des réactifs organochlorés CH₃Cl, CH₂Cl₂ et CHCl₃ obtenus dans les différentes flammes sont comparés sur la Figure III.8.a. Les profils de consommation de CH₃Cl et CH₂Cl₂ sont similaires. On observe un décalage de 1,5 mm vers les gaz brûlés dans le cas de CHCl₃.

4. Cas du chlorure d'hydrogène HCl.

Les profils de fraction molaire expérimentaux du chlorure d'hydrogène HCl obtenus par bilan matière, dans les différentes flammes étudiées sont comparés sur la Figure III.8.b. On constate que le chlorure d'hydrogène se forme dans la zone de précombustion et du front de flamme lorsque la température augmente fortement et lorsque les vitesses de disparition de CH₃Cl ($d \approx 5$ mm), de CH₂Cl₂ ($d \approx 5$ mm) et de CHCl₃ ($d \approx 6,5$ mm) sont maximales. Le profil de HCl passe par un maximum lorsque le composé organochloré est totalement consommé. On constate ensuite une consommation de HCl liée à la formation de chlore atomique dans le front de flamme. Dans les gaz brûlés, les fractions molaires de HCl tendent vers un équilibre qui s'établit entre HCl et Cl, seules espèces chlorées présentes à cet endroit. On observe un décalage vers les gaz brûlés du maximum de HCl lorsque CHCl₃ est ajouté ainsi qu'une augmentation de la fraction molaire de HCl dans les gaz brûlés.

Figure a

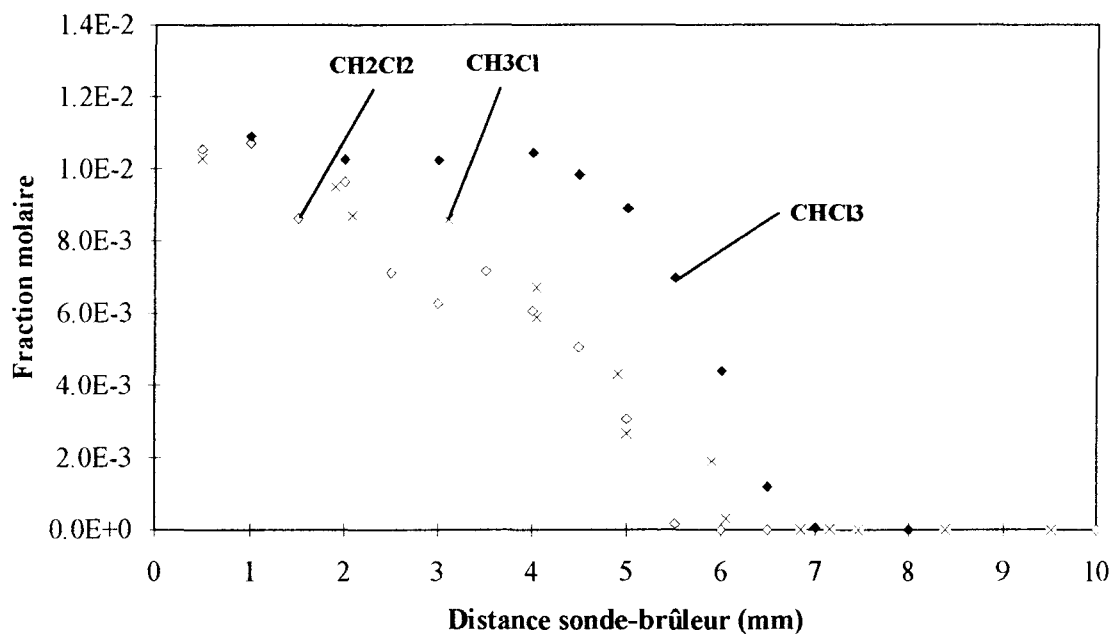


Figure b

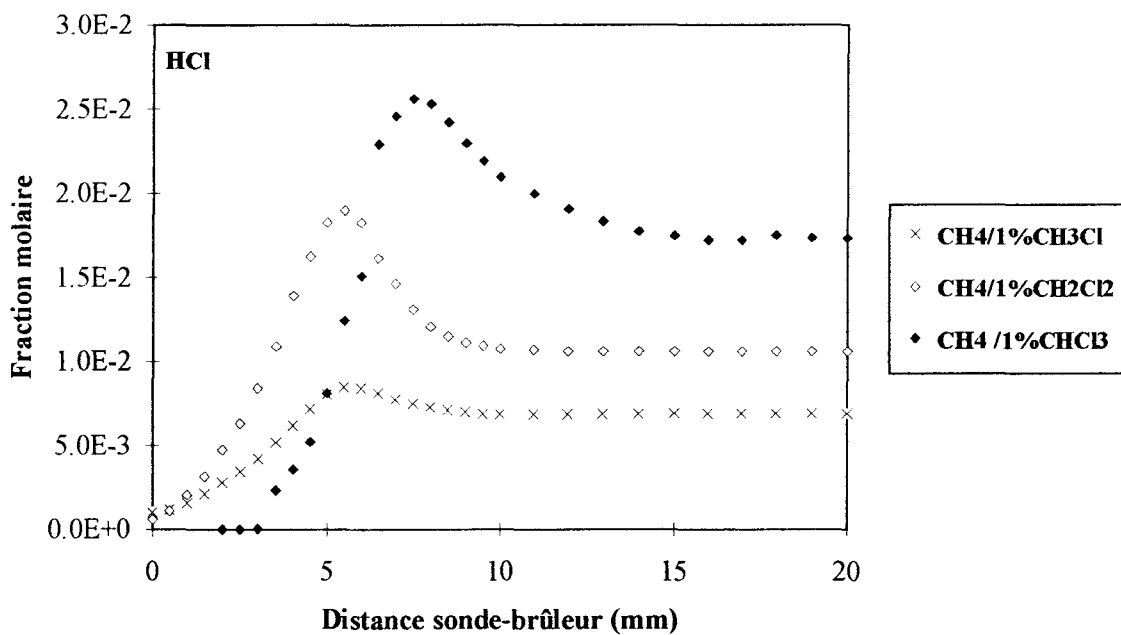


Figure III.8.: Profils de fraction molaire expérimentaux de CH₃Cl, CH₂Cl₂ et CHCl₃ (Figure a) et de HCl (Figure b) dans les différentes flammes.

III INTERMÉDIAIRES HYDROCARBONES.

1. Espèces en C₂: C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces intermédiaires hydrocarbonées en C₂ (C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂) obtenus dans les différentes flammes étudiées sont comparés sur les Figures III.9. à III.11..

Lorsqu'on ajoute le dérivé chloré à la flamme, on constate:

-Dans le cas de l'éthane C₂H₆, une diminution importante de sa fraction molaire (50% dans la flamme CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂), cette diminution s'atténuant dans le cas de la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂. Un décalage de la position du maximum du profil (1,5 mm dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂) est également observé par rapport à la flamme de méthane.

-Dans le cas de l'éthène C₂H₄, on constate un décalage du maximum (1,5 mm dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂). Par contre, la fraction molaire maximale de C₂H₄ augmente (environ 30%) mais elle est indépendante du composé organochloré ajouté.

-Les profils de C₂H₆ et C₂H₄ sont moins étalés. Cette observation est à mettre en relation avec le fait que les gradients de température des flammesensemencées par les composés organochlorés (Figure III.1. et III.2.) sont plus importants. Ceci conduit à une cinétique plus rapide dans une zone réactionnelle plus étroite dans les flammes chlorées.

-Dans le cas de l'acétylène C₂H₂, nous n'avons pas pu établir de profils dans la flamme de méthane. On constate une augmentation importante de C₂H₂ en présence de l'additif chloré. Cette observation expérimentale montre le rôle joué par les composés organochlorés dans la formation des précurseurs des suies tels que l'acétylène. Senger et col. (1987), Qun et Senkan (1990), Surdyk (1994) et Bouhria (1994) ont mis en évidence ce même type d'évolution dans les flammes qu'ils ont étudiées.

Remarque:

La valeur maximale de la fraction molaire de C₂H₄ ($X_{max} = 7,90 \times 10^{-4}$) dans la flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂ est différente de celle présentée dans la publication de Surdyk et col. (1996) ($X_{max} = 1,13 \times 10^{-3}$). Cette différence est due à la non séparation de C₂H₂ et C₂H₄ avec le dispositif d'analyse chromatographique utilisé initialement par Surdyk et col. (1996) ce qui a conduit à une surestimation de C₂H₄.

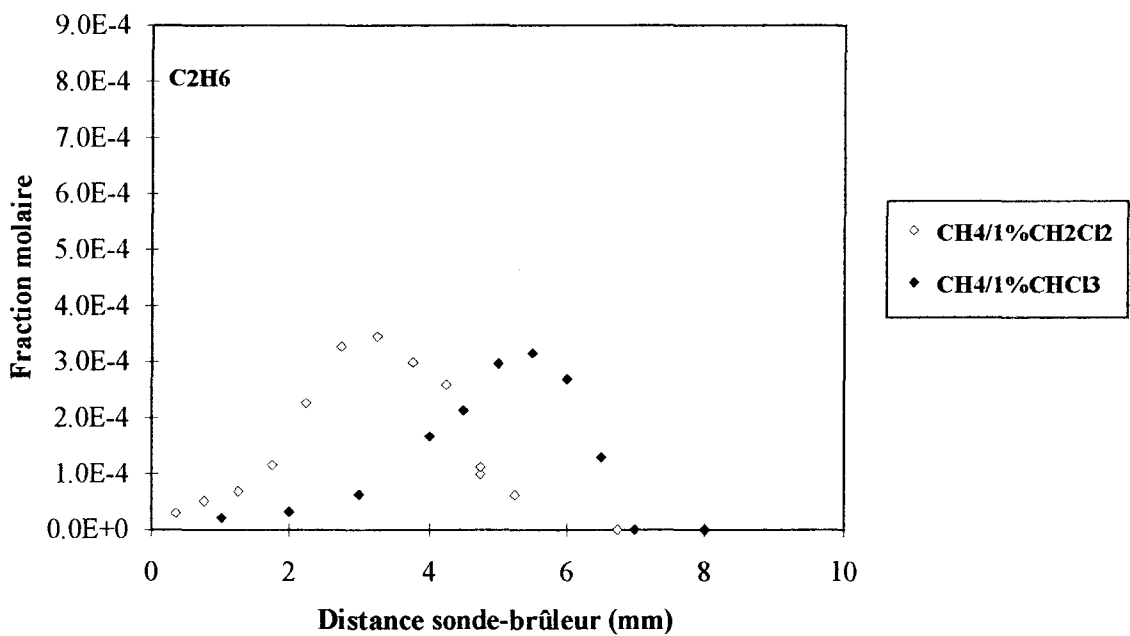
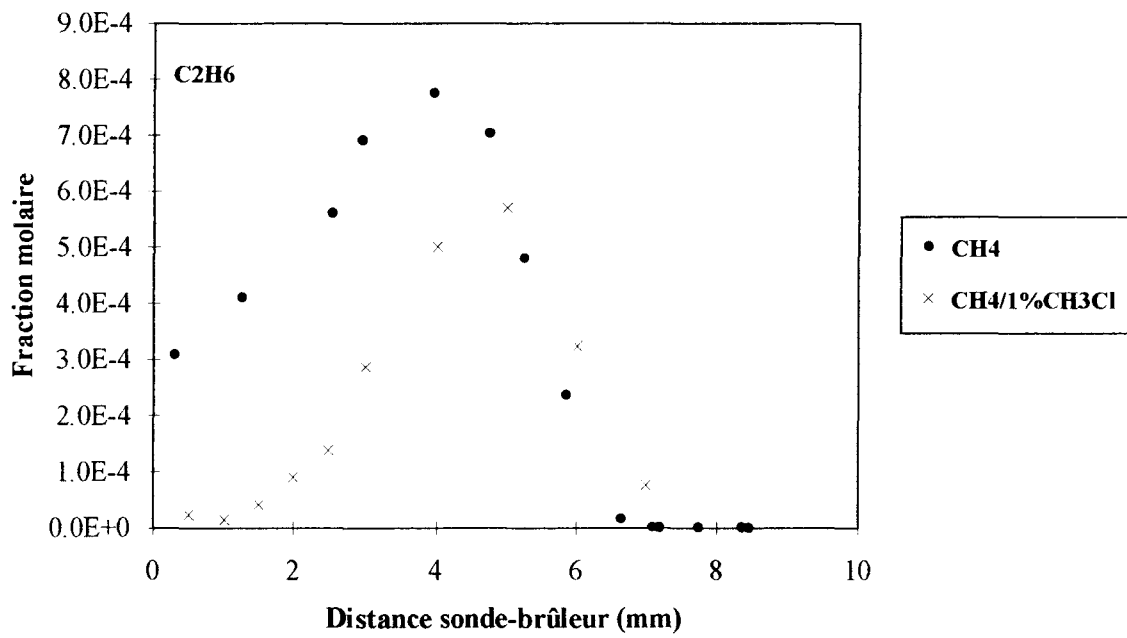


Figure III.9.: Profils de fraction molaire expérimentaux de l'éthane C₂H₆ dans les différentes flammes.

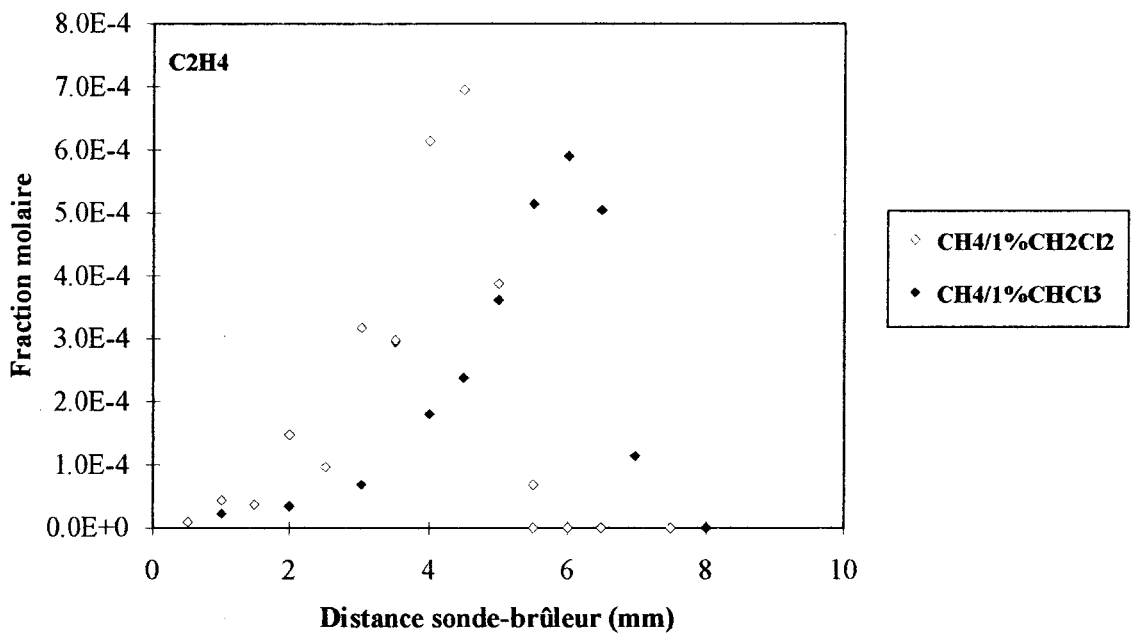
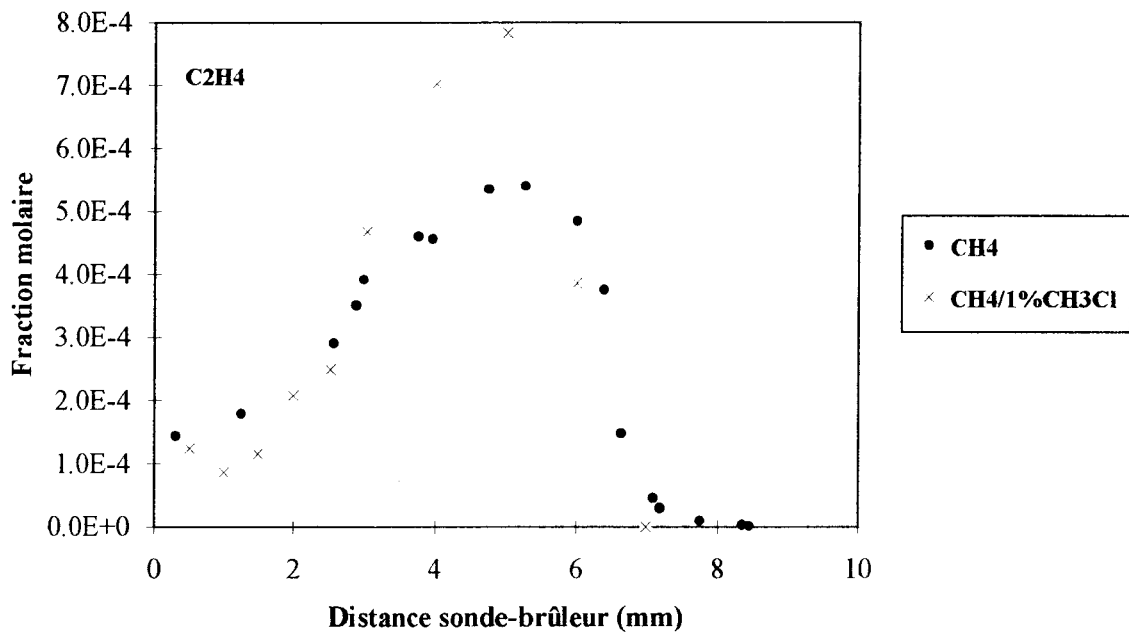


Figure III.10.: Profils de fraction molaire expérimentaux de l'éthène C_2H_4 dans les différentes flammes.

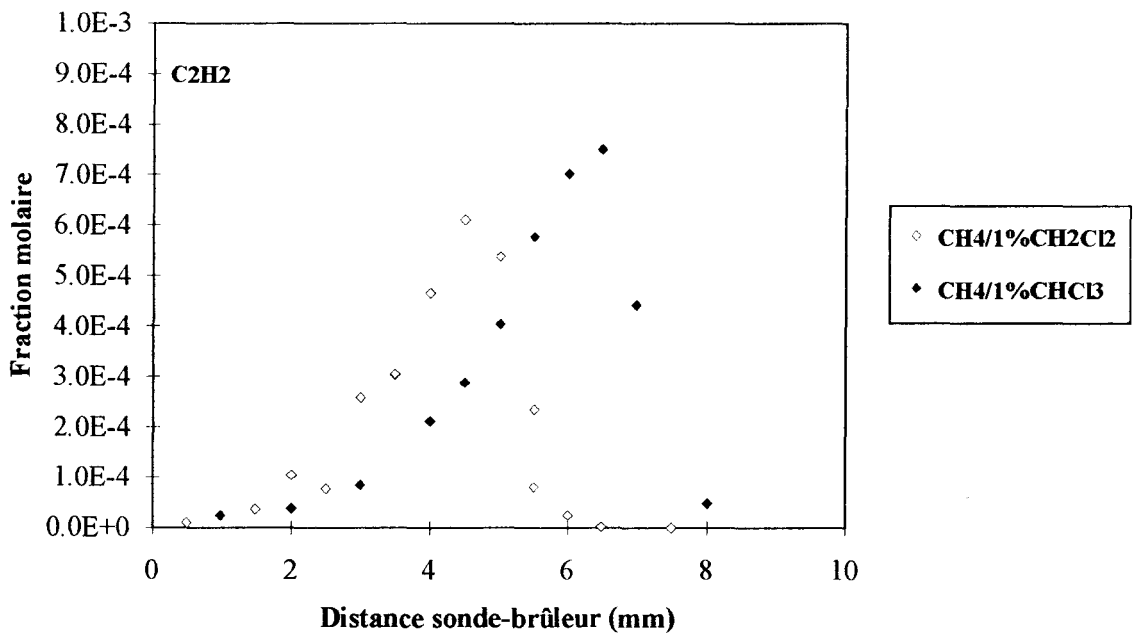
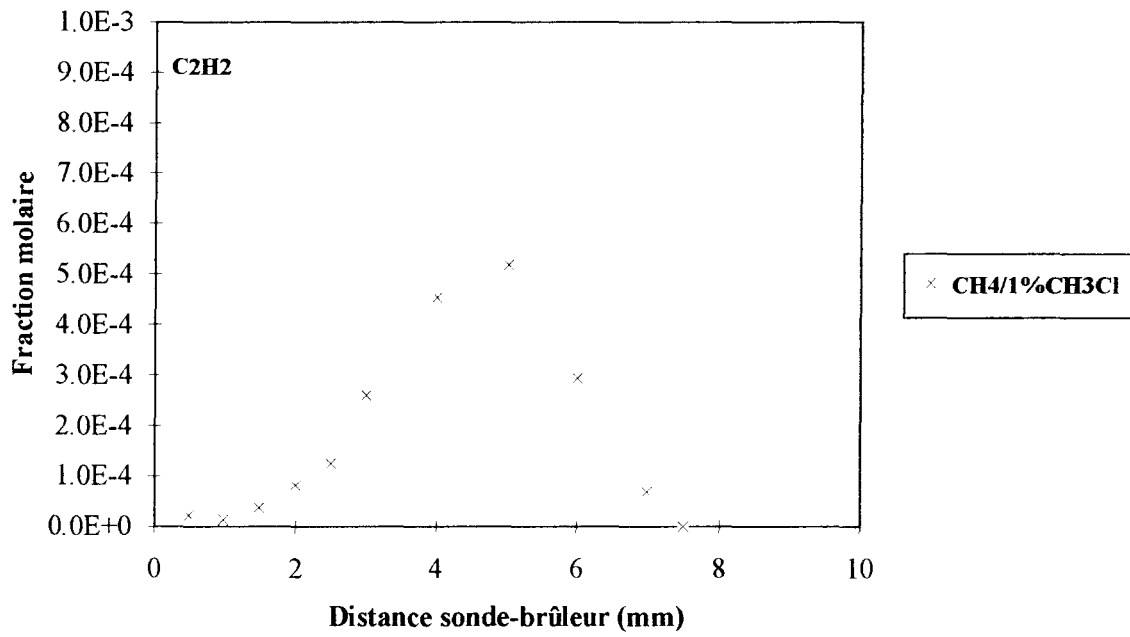


Figure III.11.: Profils de fraction molaire expérimentaux de l'acétylène C_2H_2 dans les différentes flammes.

2. Espèces en C3: C3H6, C3H8, AC3H4, PC3H4.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des intermédiaires hydrocarbonés en C3 (C_3H_6 , C_3H_8 , PC_3H_4 , AC_3H_4) obtenus dans les différentes flammes sont comparés sur les Figures III.12. à III.14..

L'effet le plus significatif lié à l'introduction de chlore à la flamme de méthane est une augmentation très importante du propène C_3H_6 (fraction molaire maximale multipliée respectivement par 3,4, 5,5 et 6 dans les flammesensemencées par CH_3Cl , CH_2Cl_2 et $CHCl_3$)

Dans le cas du propane C_3H_8 , on constate un décalage du maximum (1 mm dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$) et une augmentation de C_3H_8 (facteur 1,6 dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$); cette augmentation s'atténue avec l'addition de $CHCl_3$. Cette évolution est similaire à celle observée pour l'éthane C_2H_6 .

Nous avons pu établir le profil d'évolution de l'allène AC_3H_4 dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$. Le profil du propyne PC_3H_4 a été établi dans les flammes $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$ et $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$. Nous constatons un décalage de la position ainsi qu'une augmentation du maximum de PC_3H_4 en fonction de l'augmentation du nombre d'atomes de chlore dans le composé organochloré ajouté. Les différentes équipes ayant travaillé précédemment sur la dégradation thermique à haute température de tels composés organochlorés n'ont pu mettre en évidence ces deux dernières espèces. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude cinétique et de modélisation liées aux interactions de la chimie des composés hydrocarbonés comportant plus de trois atomes de carbone et de la chimie des composés chlorés. Miller et Melius (1992) et Pauwels et col. (1996) ont mis en évidence l'importance de la réaction de recombinaison des radicaux propargyle C_3H_3 ($C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$) dans la formation des premiers cycles aromatiques dans une flamme riche $C_2H_2/O_2/Ar$. La formation du benzène est alors possible par la réaction d'addition d'un atome d'hydrogène H sur le radical C_6H_5 . Ce mécanisme de formation du benzène permet d'expliquer la formation des traces de benzène observées dans les flammes $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$ et $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$ à partir de l'allène AC_3H_4 et du propyne PC_3H_4 qui conduisent à la formation du radical propargyle C_3H_3 par attaque des espèces H, O, OH et Cl.

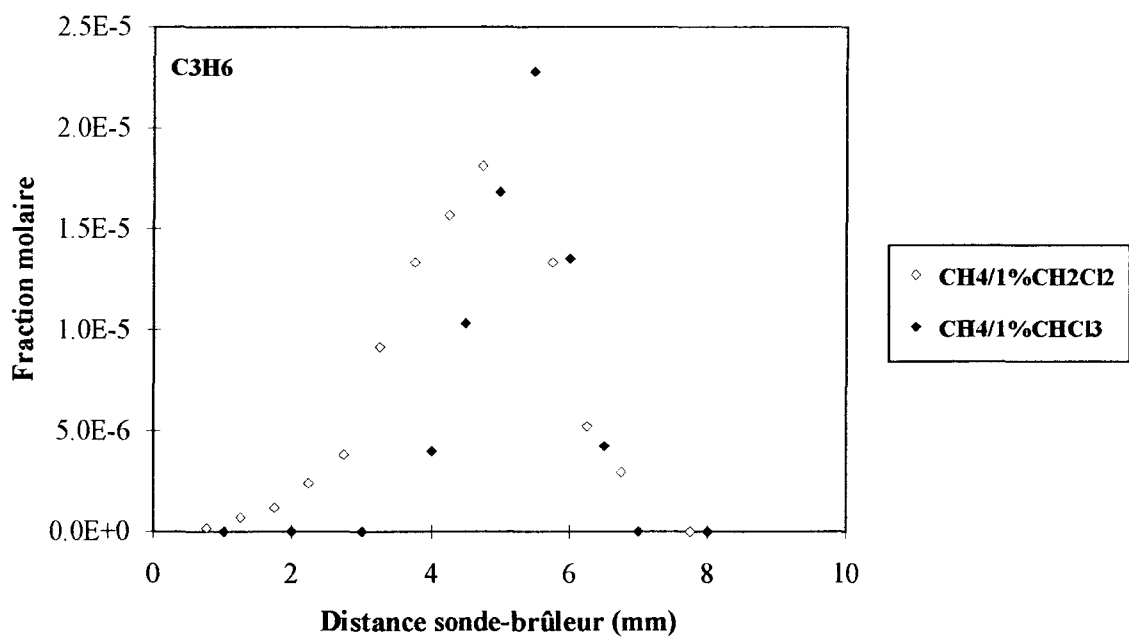
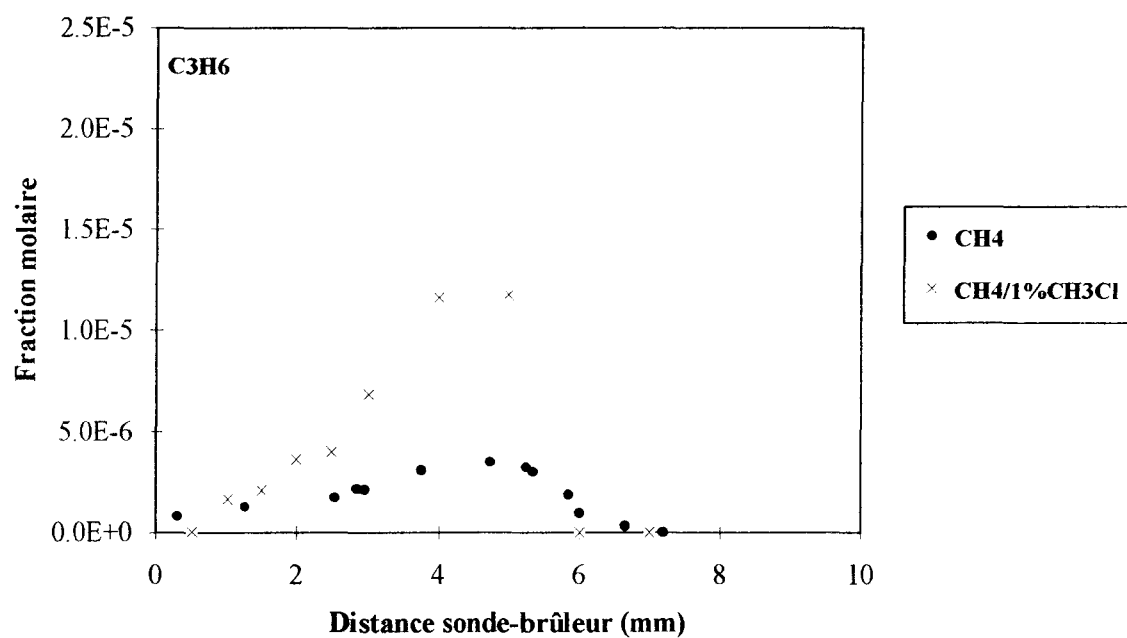


Figure III.12.: Profils de fraction molaire expérimentaux du propène C_3H_6 dans les différentes flammes.

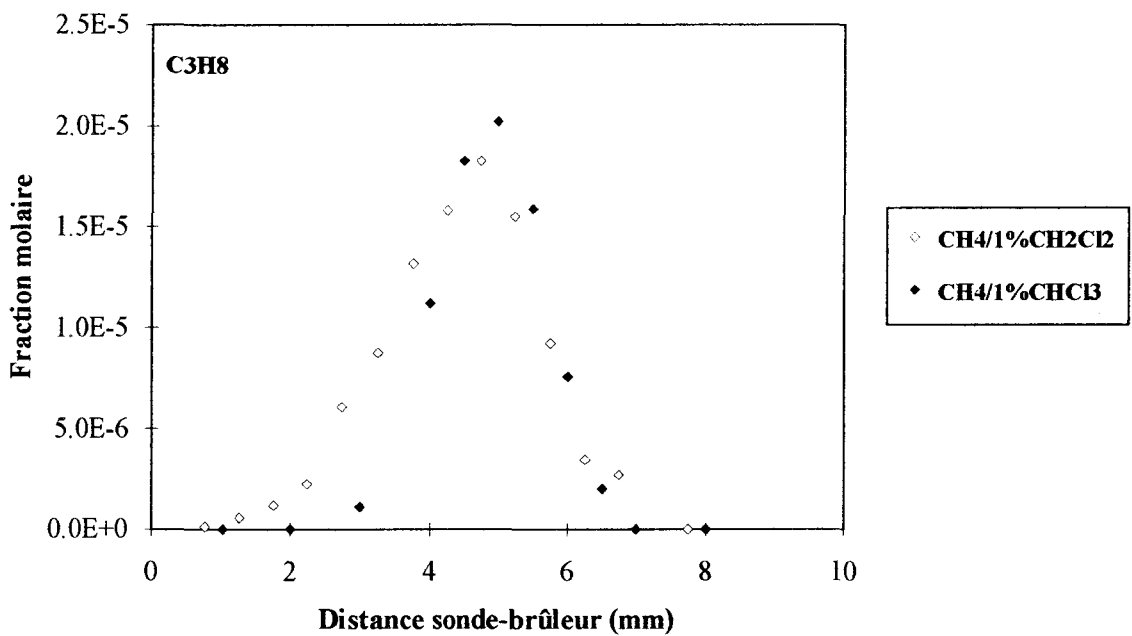
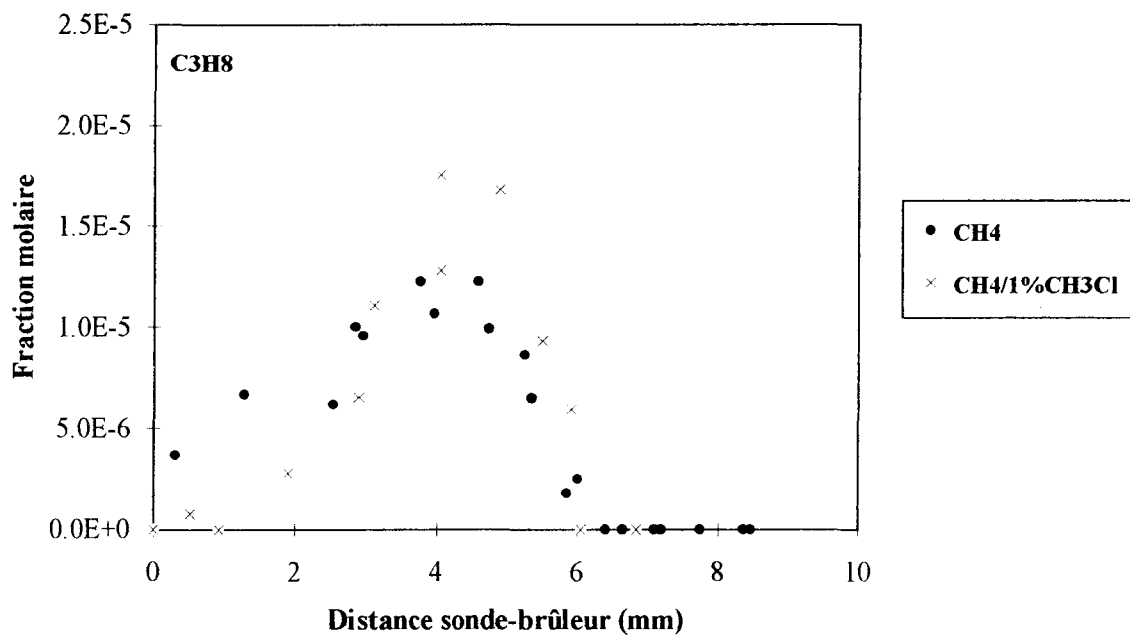


Figure III.13.: Profils de fraction molaire expérimentaux du propane C₃H₈ dans les différentes flammes.

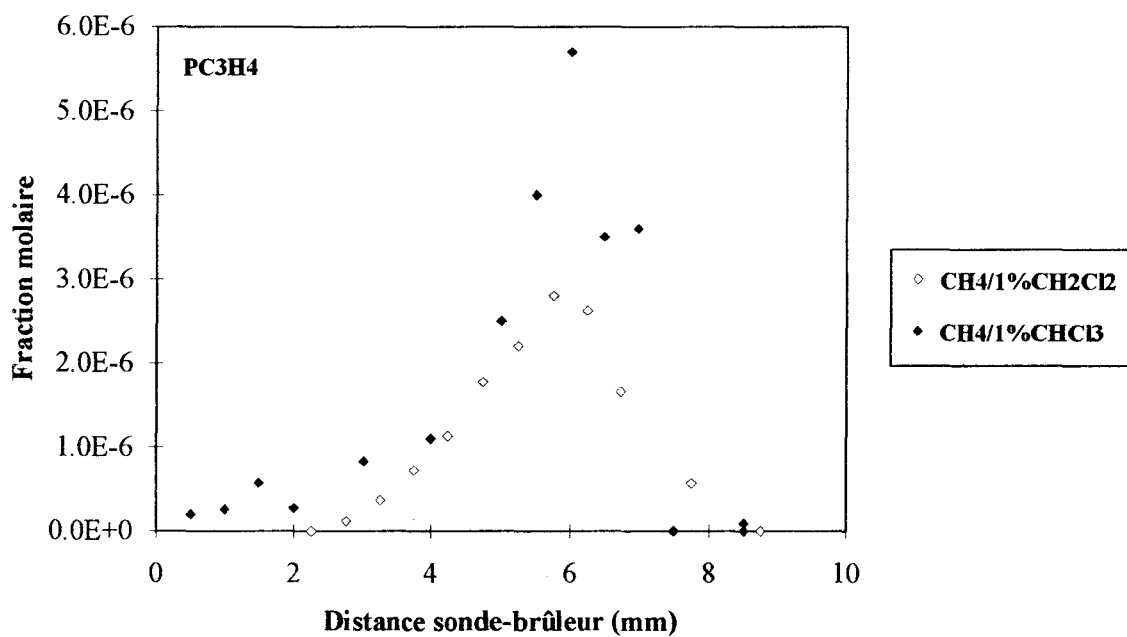
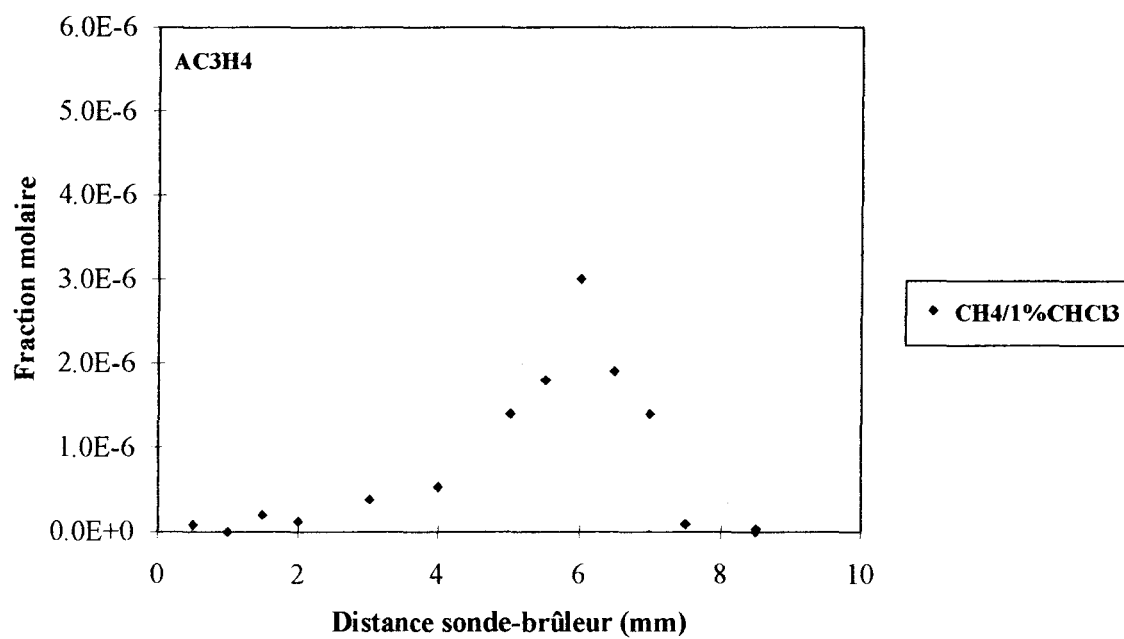


Figure III.14.: Profils de fraction molaire expérimentaux de l'allène AC_3H_4 et du propyne PC_3H_4 dans les différentes flammes.

3. Espèces en C4: C4H4, C4H2.

Les profils de fraction molaire expérimentaux du diacétylène (ou 1,3-butadiyne) C₄H₂ et du 1,3-but-ène-yne C₄H₄ obtenus dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂ sont présentés sur la Figure III.15..

Lee, Cicek et Senkan (1993) ont mis en évidence à l'état de traces la présence de C₄H₂ et C₄H₄ dans une flamme riche de prémélange CHCl₃/CH₄/O₂/Ar stabilisée à pression atmosphérique.

Généralement dans les flammes riches d'acétylène, par exemple, on considère que la première étape de formation des composés aromatiques a lieu par recombinaison des espèces en C1 et C2 (Qun et Senkan, 1990). Ainsi le sous mécanisme C₂H₂ + C₂H₃ = C₄H₄ + H et C₄H₄ + (H, OH, O) = C₄H₃ + (H₂, H₂O, OH) permet d'expliquer la formation des espèces C₄H₄ et C₄H₂ dans les flammes riches d'hydrocarbures. Dans les flammesensemencées par un composé organochloré, Lee, Cicek et Senkan (1993) ont admis les voies réactionnelles supplémentaires C₂H₃ + C₂HCl = C₄H₄ + Cl et C₄H₄ + Cl = C₄H₃ + HCl qui contribuent à augmenter les concentrations en C₄H₄ et C₄H₂.

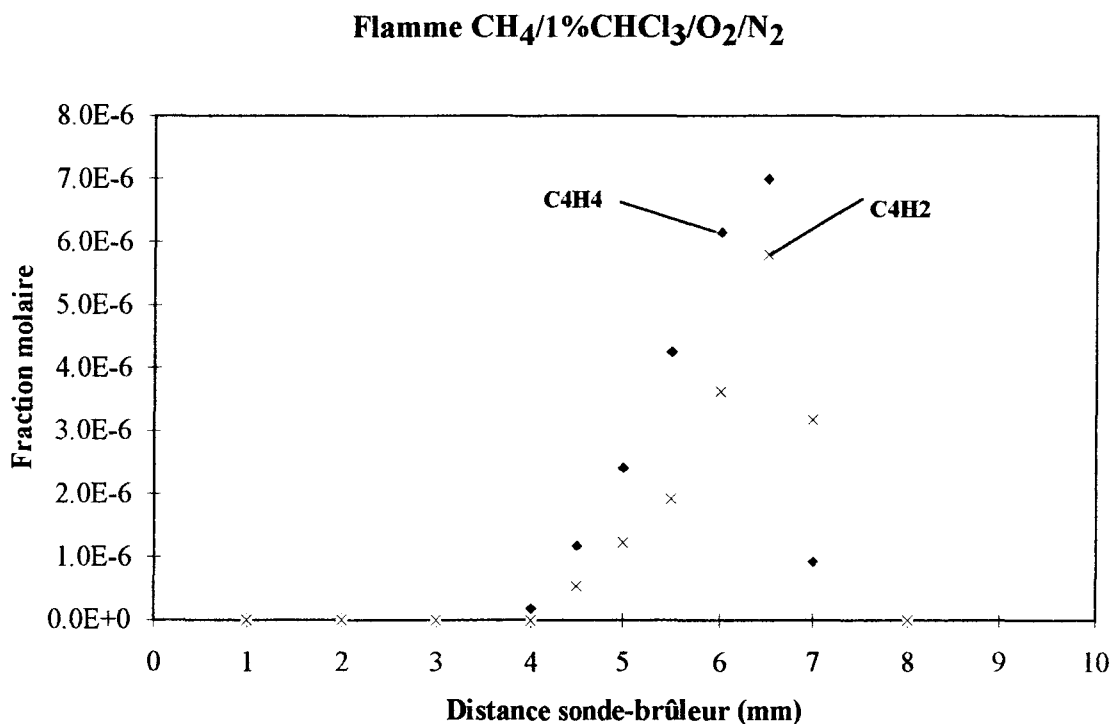


Figure III.15.: Profils de fraction molaire expérimentaux du 1,3-butadiyne C₄H₂ et du 1,3-but-ène-yne C₄H₄ dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂.

IV. ESPECES ORGANOCHLOREES.

1. Intermédiaires en C1: CH₂Cl₂, CH₃Cl

Le monochlorométhane CH₃Cl est un intermédiaire réactionnel dans les flammesensemencées par CH₂Cl₂ et CHCl₃. Le dichlorométhane CH₂Cl₂ est un intermédiaire dans les flammesensemencées par CH₃Cl et CHCl₃. Les profils de fraction molaire expérimentaux sont présentés sur la Figures III.16..

Pour une même quantité d'additif chloré ajouté à la flamme CH₄/O₂/N₂, lorsque le nombre d'atomes de chlore présents dans le composé organochloré augmente, leurs fractions molaires respectives sont beaucoup plus importantes (augmentation d'un facteur compris entre 2 et 3 dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂). La position de leur maximum est peu influencée.

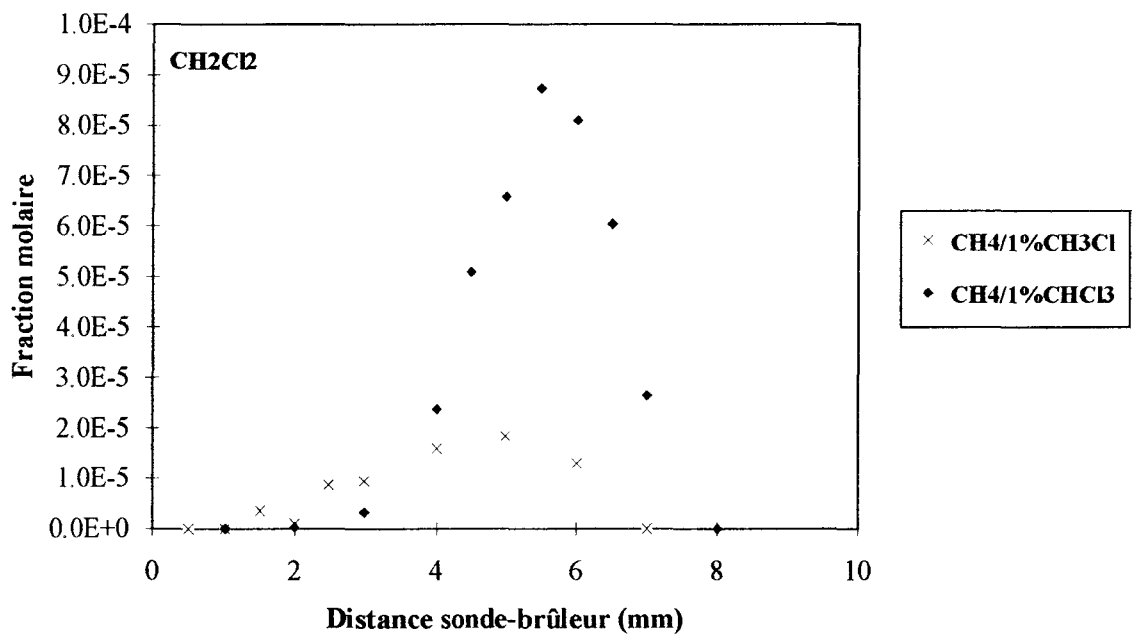
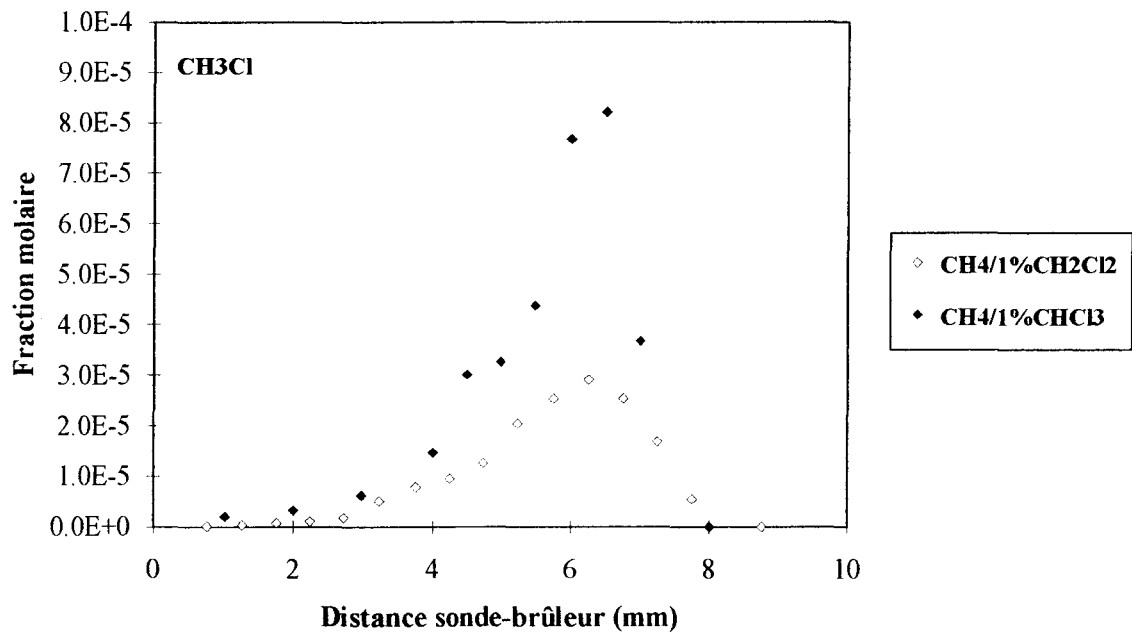


Figure III.16.: Profils de fraction molaire expérimentaux des intermédiaires monochlorométhane CH₃Cl et dichlorométhane CH₂Cl₂ dans les flammes dopées par un organochloré.

2. Intermédiaires en C2: C₂H₃Cl, 1,1-C₂H₂Cl₂, C₂HCl, C₂HCl₃.

Les profils de fraction molaire expérimentaux du chlorure de vinyle C₂H₃Cl, du 1,1-dichloroéthène 1,1-C₂H₂Cl₂, du monochloroéthyne C₂HCl, et du trichloroéthène C₂HCl₃ obtenus dans les différentes flammes étudiées sont comparés sur les Figures III.17. et III.18..

Il faut noter que les isomères 1,2-C₂H₂Cl₂ (E) et 1,2-C₂H₂Cl₂ (Z) du dichloroéthène C₂H₂Cl₂ ont également été mis en évidence uniquement à l'état de traces dans les flammesensemencées par CH₂Cl₂ et CHCl₃; leurs profils de fraction molaire n'ont cependant pas pu être établis.

Dans le cas du chlorure de vinyle C₂H₃Cl, on constate une augmentation importante ainsi qu'un décalage du maximum en fonction du nombre d'atomes de chlore de l'organochloré.

Dans le cas du 1,1-dichloroéthène 1,1-C₂H₂Cl₂ et du monochloroéthyne C₂HCl, les profils de fraction molaire n'ont pu être établis que dans les flammes CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂ et CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂. On constate une augmentation importante ainsi qu'un décalage du maximum en fonction du nombre d'atomes de chlore présents dans le composé organochloré.

Dans le cas du trichloroéthène C₂HCl₃, le profil de fraction molaire a pu être établi que dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂. Il a été mis en évidence à l'état de traces dans la flamme CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂.

Qun et Senkan (1990) ont également mis en évidence l'ensemble de ces composés dans une flamme riche de prémélange CH₂Cl₂/CH₄/O₂/Ar.

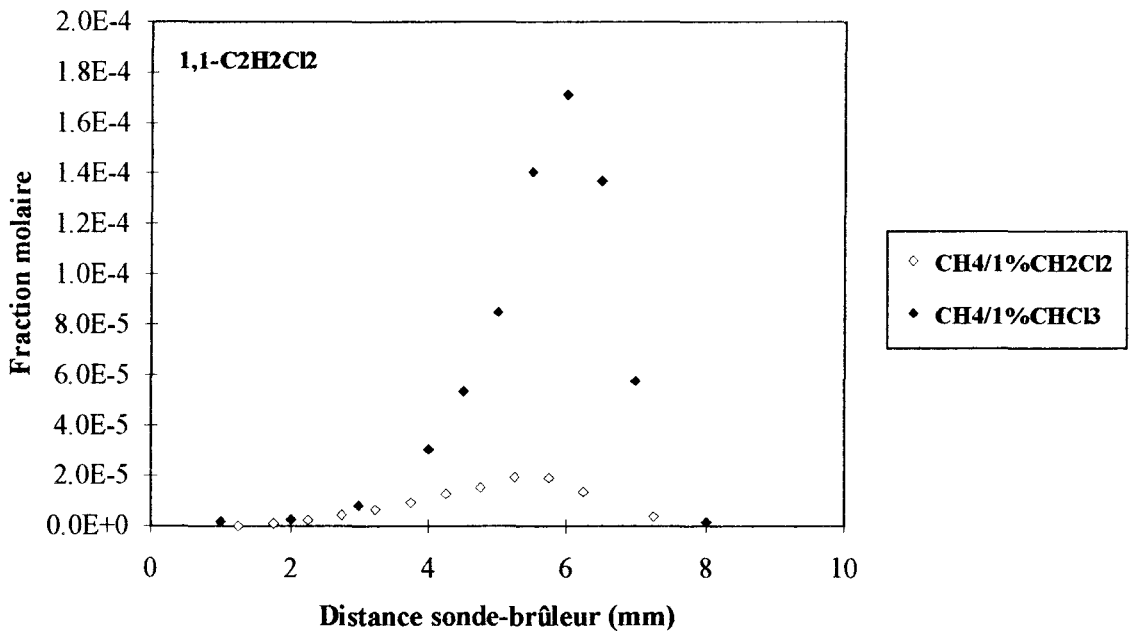
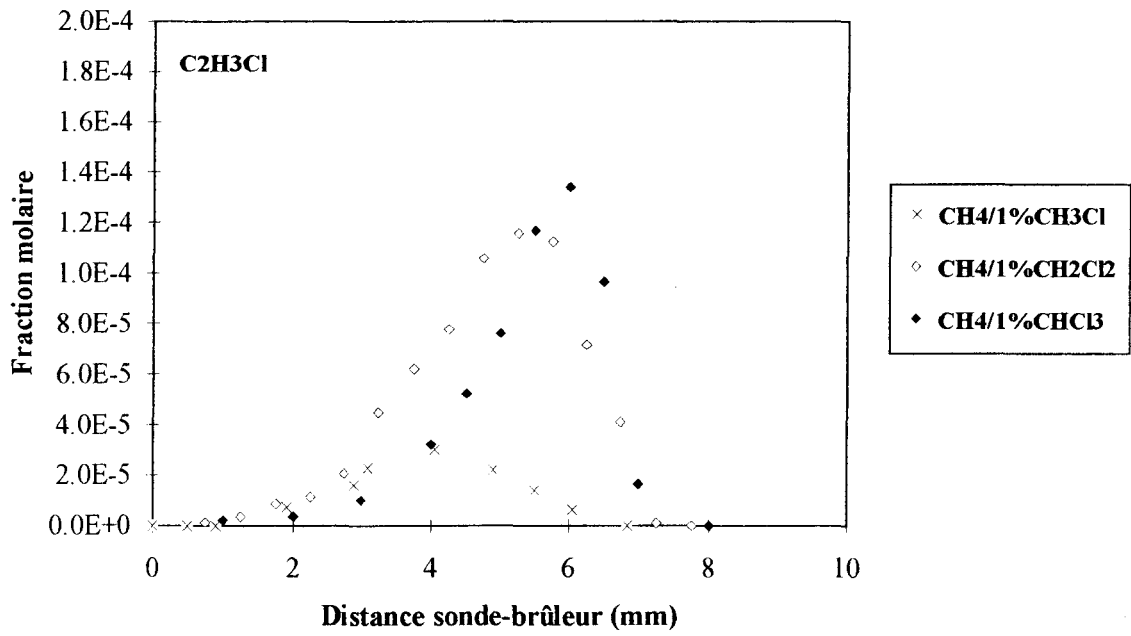


Figure III.17.: Profils de fraction molaire expérimentaux du chlorure de vinyle C_2H_3Cl et du 1,1-dichloroéthène $1,1-C_2H_2Cl_2$ dans les différentes flammes.

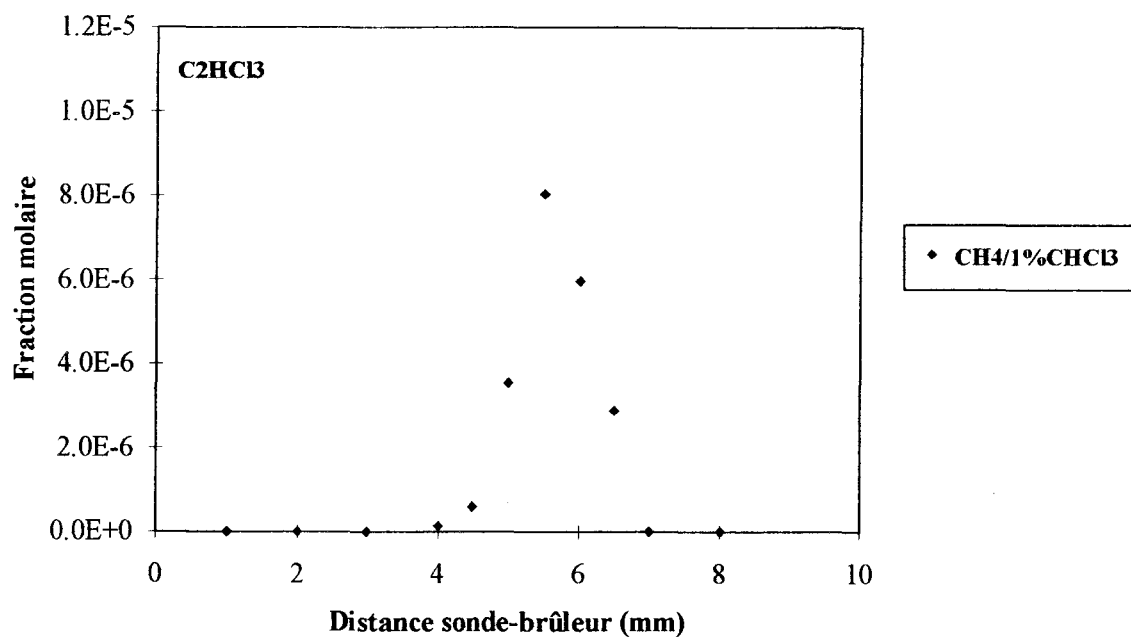
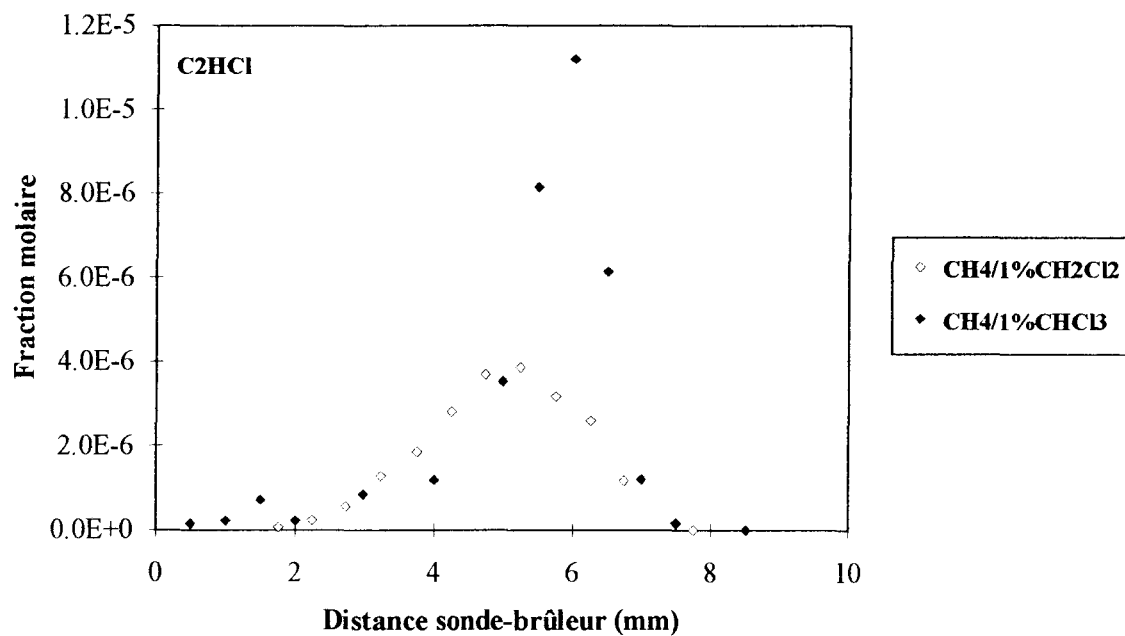


Figure III.18.: Profils de fraction molaire expérimentaux du monochloroéthyne C₂HCl et du trichloroéthane C₂HCl₃ dans les différentes flammes.

V. ATOMES ET RADICAUX: Cl, H, O et OH.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces atomiques Cl, H, O et du radical OH obtenus dans les différentes flammes sont représentés sur les Figures III.19. à III.22..

Dans le cas de l'atome de chlore, on constate une augmentation de la fraction molaire dans les gaz brûlés proportionnelle au nombre d'atomes de chlore du composé organochloré.

Dans le cas de H, on constate une diminution dans les gaz brûlés lorsque les composés organochlorés sont ajoutés. Cette diminution n'est pas significative dans le cas de CH_3Cl . Par contre, dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ elle est respectivement de 25% et 40%.

En ce qui concerne l'atome d'oxygène O et le radical hydroxyle OH, l'introduction d'un composé organochloré n'a pas ou peu d'effet sur leurs profils de fraction molaire (gradients peu affectés). On observe cependant toujours une légère et même diminution de OH dans les gaz brûlés (environ 15%) quand une espèce chlorée est ajoutée à la flamme de méthane.

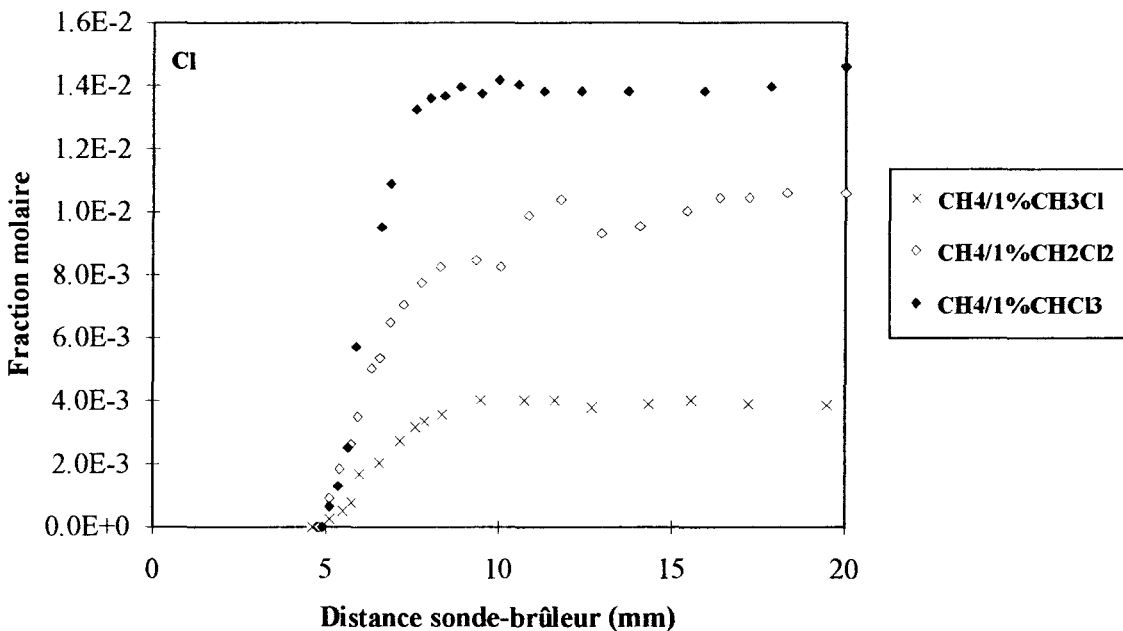


Figure III.19.: Profils de fraction molaire expérimentaux de l'atome de chlore Cl dans les différentes flammes.

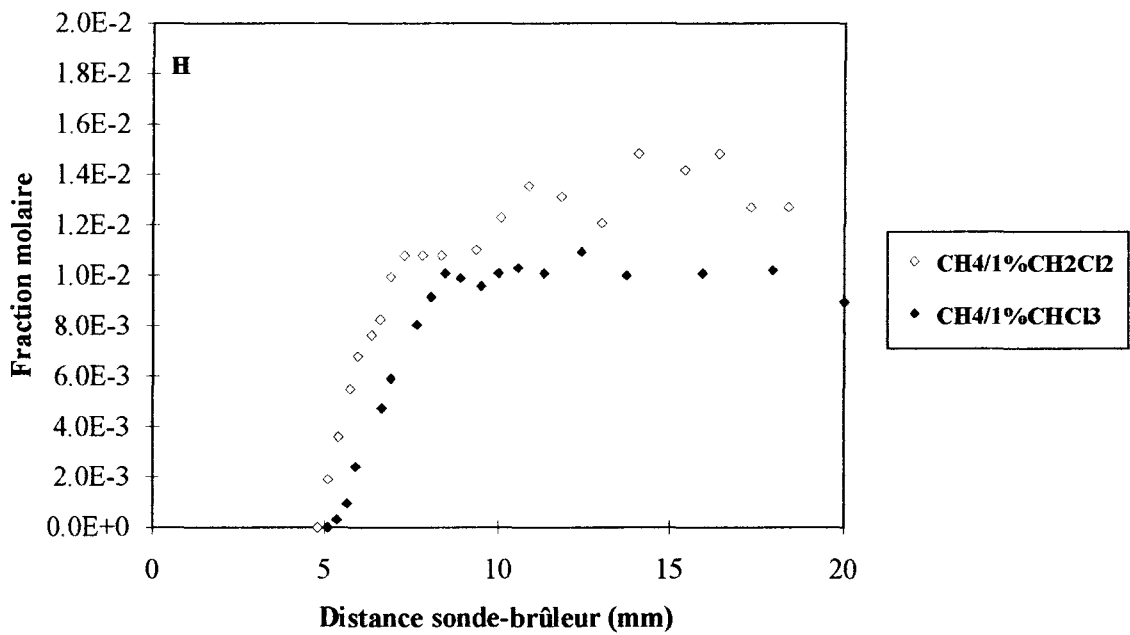
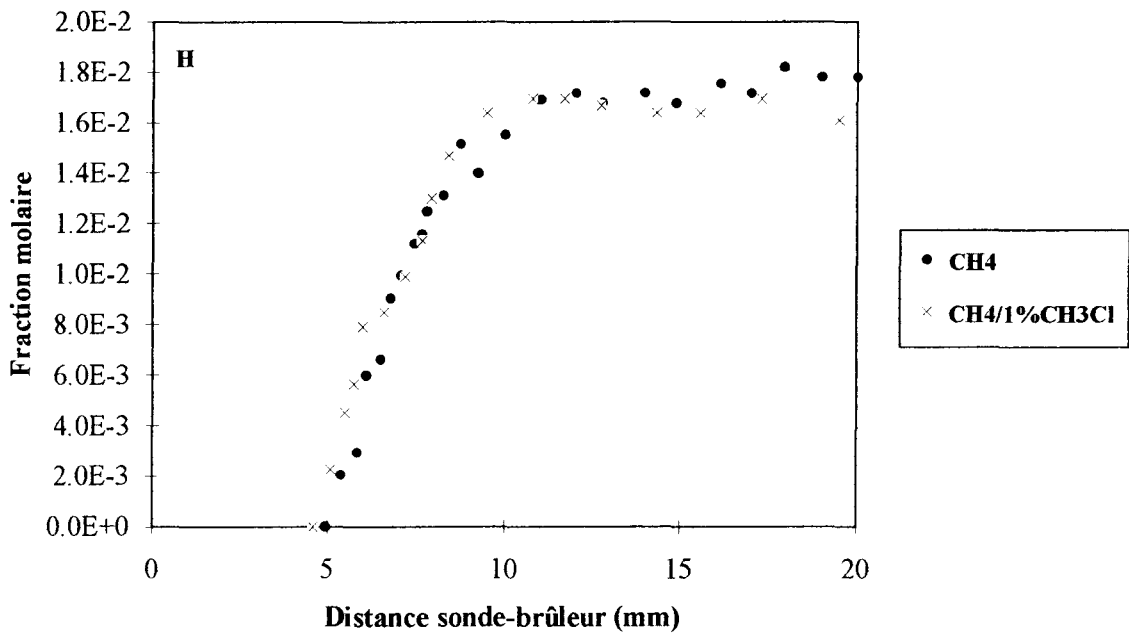


Figure III.20.: Profils de fraction molaire expérimentaux de l'atome d'hydrogène H dans les différentes flammes.

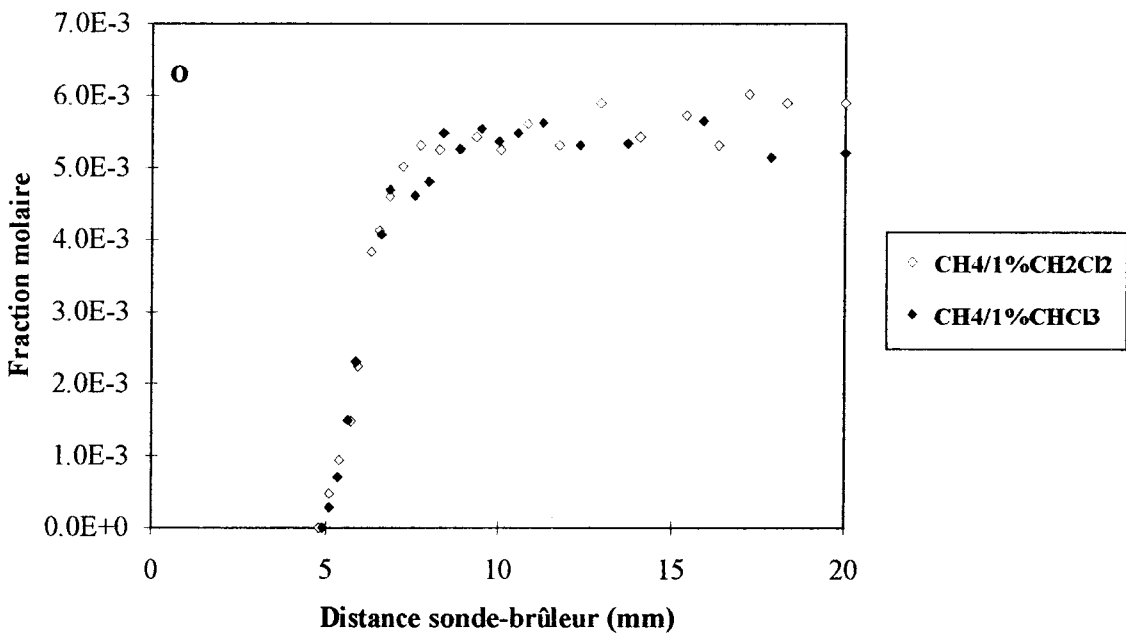
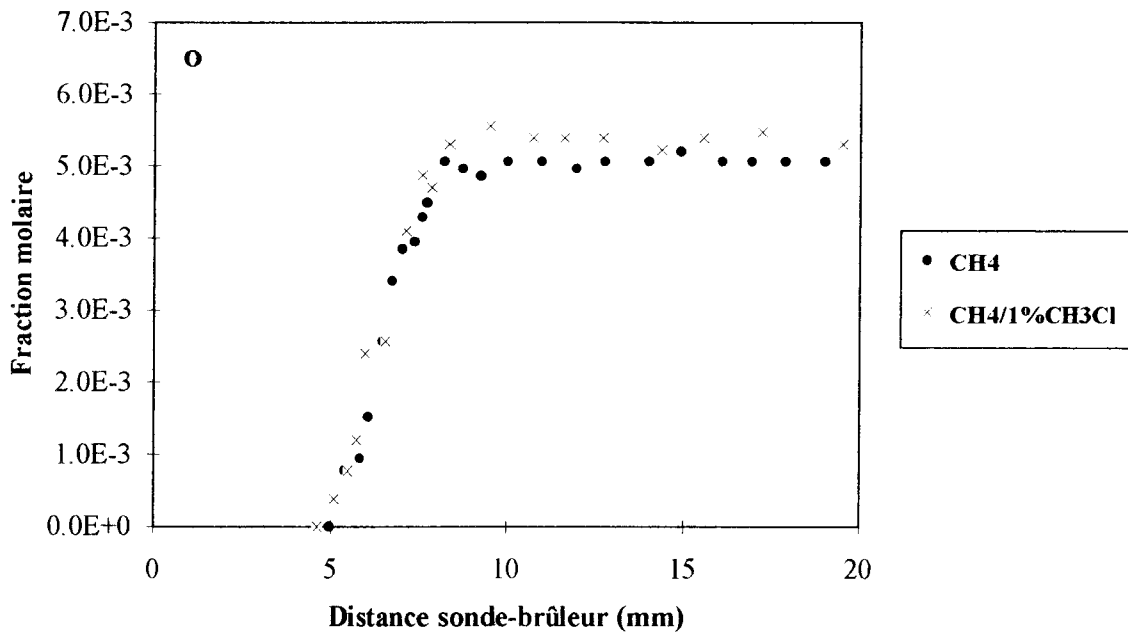


Figure III.21.: Profils de fraction molaire expérimentaux de l'atome d'oxygène O dans les différentes flammes.

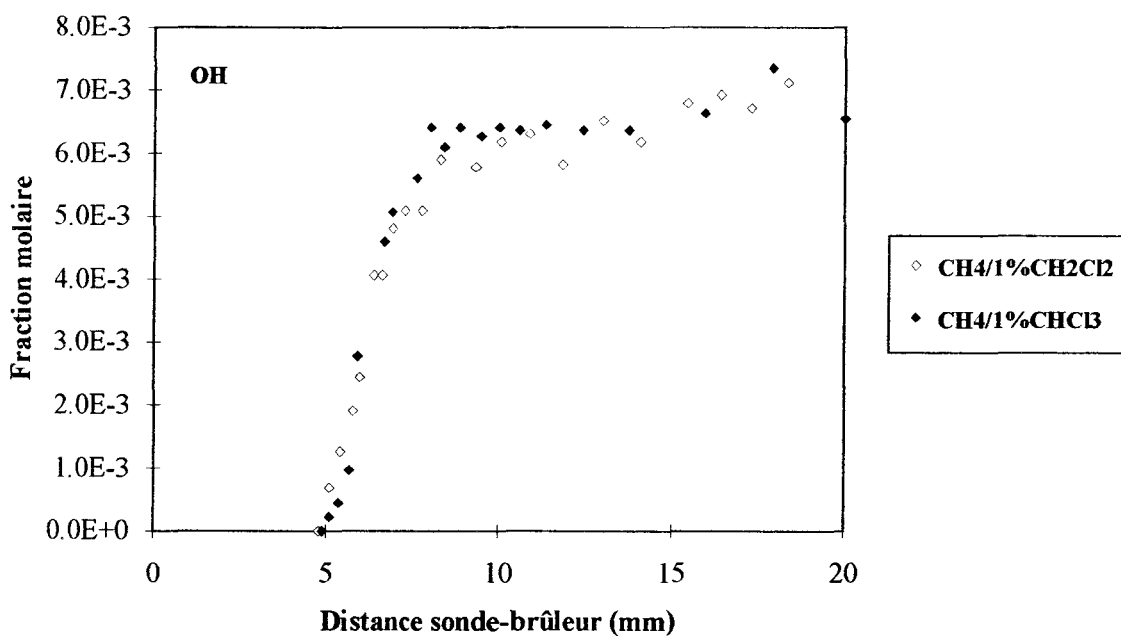
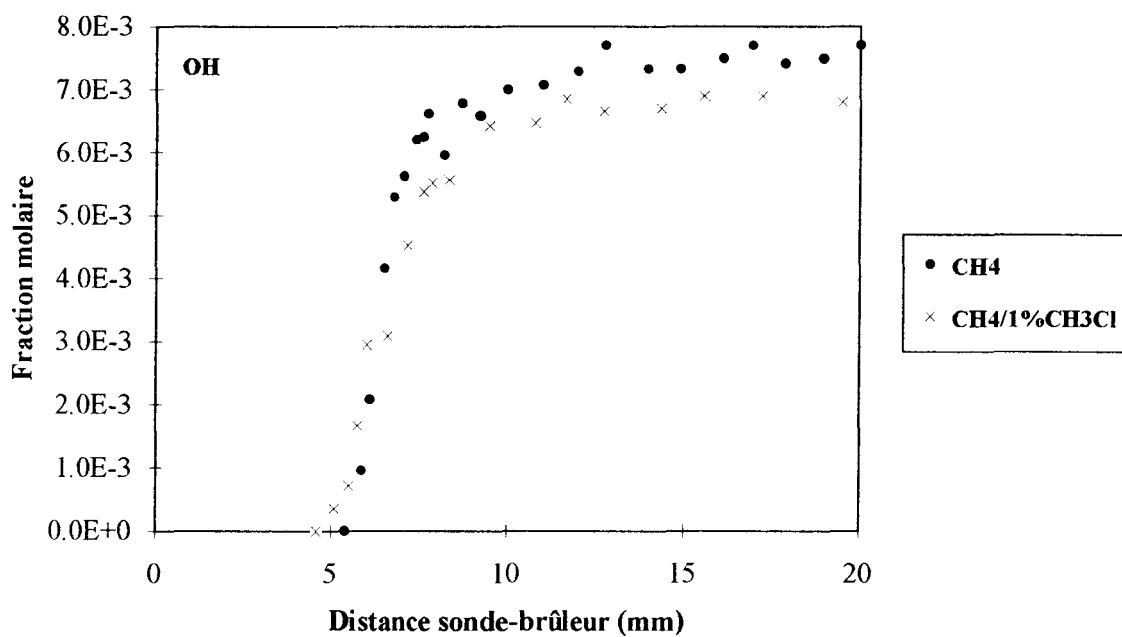


Figure III.22.: Profils de fraction molaire expérimentaux du radical OH dans les différentes flammes.

CONCLUSION.

L'étude expérimentale de la dégradation des composés organochlorés CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 a été entreprise dans des flammes de méthane stabilisées à basse pression.

Le décalage des gradients de température et l'augmentation de la température des gaz brûlés observés lorsque la teneur en chlore du mélange initial augmente s'expliquent par l'effet inhibiteur des composés chlorés.

La dégradation du composé chloré modifie profondément la chimie de la flamme de méthane et conduit à

-une augmentation significative des intermédiaires hydrocarbonés en C2, C3 et C4 tels que C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , PC_3H_4 , AC_3H_4 , C_4H_4 , C_4H_2 . Certaines de ces espèces peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes de formation des précurseurs de polluants tels que les suies.

-la formation d'intermédiaires organochlorés en C1 et C2 tels que CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl , C_2HCl_3 qui sont des polluants potentiels. Dans nos conditions, le chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et le 1,1-dichloroéthène $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ sont majoritairement formés.

-une diminution importante de H_2 (jusqu'à 50 %) et H_2O (jusqu'à 25 %) dans les gaz brûlés.

-une consommation importante de l'atome d'hydrogène dans les gaz brûlés lorsque le rapport Cl/H augmente. Par contre l'atome d'oxygène O et le radical hydroxyle OH sont peu affectés par la présence du dérivé chloré.

-la formation de HCl et d'atome de chlore Cl dans la zone de postcombustion. Leurs fractions molaires tendent vers un équilibre. Ce sont les seules espèces chlorées présentes dans les gaz brûlés.

CHAPITRE IV

Modélisation des flammes

**MODELISATION DES FLAMMES
MECANISME CHIMIQUE DETAILLE DE DEGRADATION DE
CH₃Cl, CH₂Cl₂ ET CHCl₃ DANS UNE FLAMME DE METHANE**

I. CODES DE CALCUL ET METHODES UTILISEES.

1. Equations de conservation.	111
2. Codes de calcul CHEMKIN II et PREMIX (SANDIA).	
2.1. Structure de CHEMKIN II.	113
2.2. Structure de PREMIX.	113
3. Données Thermodynamiques et de Transport.	
3.1. Données Thermodynamiques.	114
3.2. Données de Transport.	117
4. Données cinétiques (réactions directes, thermodynamique, fall-off).	117
5. Chemins réactionnels principaux (CKVIT).	120
6. Analyses de sensibilité (ASEN).	
6.1. Analyse de sensibilité brute.	120
6.2. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre.	120
7. Méthode utilisée pour mettre au point un mécanisme chimique détaillé.	121

II. MODELISATION DES FLAMMES.

1. Comparaison des modèles cinétiques de la littérature.	123
2. Elaboration du mécanisme chimique.	
2.1. Origine des mécanismes utilisés.	129
2.2. Modifications apportées aux paramètres cinétiques des mécanismes.	
2.2.1. Réactions en régime de fall-off.	134
2.2.2. Mécanisme de combustion du méthane.	136
2.2.3. Mécanisme de dégradation de CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ et CHCl ₃ .	136
2.3. Bilan des modifications.	137
3. Choix des profils de température imposés dans la modélisation.	138

**III. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISES:
VALIDATION DES MECANISMES.**

1. Cas des réactifs et des espèces majoritaires.	140
2. Cas des intermédiaires hydrocarbonés.	
2.1. Espèces en C ₂ .	144

2.2. Espèces en C3.	149
3. Cas des intermédiaires organochlorés.	
3.1. Espèces organochlorées en C1.	152
3.2. Espèces organochlorées en C2.	155
4. Cas des espèces réactives Cl, H, O et OH.	159
CONCLUSION.	162

Dans ce chapitre, nous décrivons les différents codes de calcul utilisés autour du formalisme de CHEMKIN II (SANDIA) pour modéliser les flammes étudiées. Nous envisageons tout d'abord la structure des bases de données thermodynamiques et de transport, puis le programme de modélisation de flamme PREMIX (SANDIA). Les différentes techniques d'analyse de sensibilité ainsi que la méthode adoptée pour mettre au point un mécanisme chimique détaillé sont ensuite abordées.

Nous présentons d'abord le mécanisme postulé à priori pour rendre compte de la dégradation de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 dans la flamme stoechiométrique de méthane. Les profils de fraction molaire des espèces détectées dans les flammes obtenus en utilisant les techniques expérimentales décrites dans le chapitre II sont comparés aux profils simulés à partir de mécanismes existant dans la littérature et avec le mécanisme chimique mis au point.

I. CODES DE CALCUL ET METHODES UTILISEES.

1. Equations de conservation.

Les équations de bilan, qui décrivent la propagation d'une flamme de prémélange, unidimensionnelle, laminaire et plate, sont écrites sous forme conservative pour la masse totale, la fraction massique de chaque espèce chimique et l'enthalpie (Tableau IV.1.). L'équation de conservation du moment n'intervient pas à pression constante. A ces équations, il faut ajouter l'équation d'état. Le traitement numérique d'une flamme se fait en résolvant le système indépendant du temps donné par ces équations.

Le programme tient compte de la conservation de l'énergie, ce qui conduit au calcul simultané des profils de température et de fraction molaire. Un des inconvénients lié aux flammes stabilisées sur brûleur est l'estimation, dans l'équation de conservation de l'énergie, des pertes de chaleur au brûleur. Or la température joue un rôle déterminant dans la chimie des flammes. Pour cette raison, nous imposons dans le calcul le profil de température expérimental qui tient compte le mieux possible des pertes thermiques au brûleur. Dans ces conditions, l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue ce qui simplifie le système d'équations différentielles non linéaires et réduit de façon importante le temps de calcul.

Conservation de la masse

$$\dot{M} = \rho v A$$

Conservation des espèces

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dz} + \frac{d}{dz} (\rho A Y_k V_k) - A M_k R_k = 0$$

Conservation de l'énergie

$$\dot{M} \frac{dT}{dz} + \frac{A}{C_p} \sum_k C_{p_k} \rho V_k Y_k \frac{dT}{dz} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dz} \left(A \lambda \frac{dT}{dz} \right) + \frac{A}{C_p} \sum_k h_k M_k R_k = 0$$

Equation d'état

$$\rho = \frac{\overline{PM}}{RT}$$

Dans ces équations:

- \dot{M} correspond au flux massique (indépendant de la coordonnée spatiale z),
- $\rho(z)$ est la masse volumique de l'écoulement gazeux,
- $v(z)$ est la vitesse de l'écoulement gazeux,
- $A(z)$ est le coefficient d'expansion latérale de la flamme,
- Y_k est la fraction massique de l'espèce k ,
- V_k est la vitesse de diffusion de l'espèce k ,
- M_k est la masse molaire de l'espèce k ,
- R_k est la vitesse globale d'évolution de l'espèce k due aux réactions chimiques,
- T et P sont respectivement la température et la pression,
- C_p est la capacité calorifique à pression constante du mélange,
- C_{p_k} est la capacité calorifique à pression constante de l'espèce k ,
- λ est la conductivité thermique du mélange,
- h_k est l'enthalpie spécifique de l'espèce k ,
- \overline{M} est la masse molaire moyenne du mélange.

Tableau IV.1.: Equations de conservation.

2. Codes de calcul CHEMKIN II et PREMIX (SANDIA).

2.1. Structure de CHEMKIN II.

CHEMKIN II (Kee et col., 1989) est constitué d'une bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers utilitaires écrits en langage Fortran. Le code de calcul est constitué de quatre parties importantes: l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la bibliothèque de sous-programmes de calculs en phase gazeuse.

L'interpréteur chimique a pour rôle de convertir le mécanisme chimique en son équivalent numérique. Les éléments, les espèces et les réactions chimiques suivies des constantes d'Arrhénius sont lus par l'interpréteur. L'interpréteur extrait d'une base de données toutes les propriétés thermodynamiques des espèces et les stocke sous la forme d'un fichier lien binaire, qui sera utilisable par tous les autres modules. CHEMKIN II permet également d'exprimer les constantes de vitesse dépendantes de la pression à partir de formalismes de type TROE.

Le code TRANFIT permet d'évaluer les coefficients de transport à partir du fichier lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport et de sous-programmes liés à la bibliothèque de CHEMKIN II. Cette étape permet de compléter les informations chimiques et physiques stockées par l'interpréteur. TRANFIT crée un fichier lien binaire, qui sera utilisé par les autres codes de la bibliothèque de sous-programmes.

Les informations contenues dans les fichiers liens et n'importe quels sous-programmes de la bibliothèque de CHEMKIN II ou de la propre bibliothèque de l'utilisateur peuvent être appelées et utilisées par les codes de calcul propres à l'utilisateur tels que PREMIX (SANDIA) et CKVIT (développé au laboratoire).

2.2. Structure de PREMIX.

La méthode employée dans PREMIX (Kee et col., 1985) pour résoudre le système constitué par les équations de conservation (définies précédemment) consiste d'abord à faire des approximations de différences finies ce qui permet de réduire ce problème de valeurs aux limites à un système d'équations algébriques non linéaires. Les approximations initiales se font sur un maillage grossier comportant généralement six noeuds. Lorsqu'une solution est obtenue sur ce maillage, de nouveaux noeuds sont insérés dans les régions de forts gradients. La nouvelle solution sur ce maillage plus fin est estimée en interpolant à partir du résultat précédent. Cette procédure continue tant que les paramètres de convergence fixés par

l'utilisateur ne sont pas atteints. Le système d'équations algébriques est résolu par une méthode de Newton amortie (Grcar et col., 1986). Si l'algorithme ne converge pas dans ces conditions, les équations de conservation sont intégrées dans le temps (Grcar et col., 1986) afin d'obtenir des valeurs initiales plus proches de la solution ce qui rend la convergence plus facile. Comme le maillage s'affine de plus en plus, l'estimation interpolée à partir du maillage précédent se rapproche de plus en plus du domaine de convergence de la méthode de Newton.

3. Données Thermodynamiques et de Transport.

3.1 Données Thermodynamiques.

CHEMKIN II contient initialement sa propre base de données thermodynamiques. Les données thermodynamiques des espèces, chaleurs spécifiques à pression constante, enthalpies et entropies proviennent des estimations polynômiales des tables thermochimiques de JANAF (1971) et des compilations de Burcat (1984). Le formalisme utilisé est celui de la NASA (Gordon et McBride, 1971).

La chaleur spécifique est définie par un polynôme de degré quatre en fonction de la température T :

$$\frac{Cp_k^0}{R} = a_{1k} + a_{2k} T + a_{3k} T^2 + a_{4k} T^3 + a_{5k} T^4$$

où l'exposant ° indique l'état standard à la pression atmosphérique.

L'enthalpie est donnée par la relation $H_k^0 = \int_0^T Cp_k^0 dT$, soit en terme de coefficients polynômiaux :

$$\frac{H_k^0}{RT} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{n} + \frac{a_{(N+1),k}}{T}$$

où la constante d'intégration $a_{(N+1),k}$ est l'enthalpie standard de formation de l'espèce k à 0 K. En explicitant la relation précédente, on aboutit à :

$$\frac{H_k^0}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2} T + \frac{a_{3k}}{3} T^2 + \frac{a_{4k}}{4} T^3 + \frac{a_{5k}}{5} T^4 + \frac{a_{6k}}{T}$$

L'entropie s'obtient par la relation $S_k^0 = \int_0^T \frac{Cp_k}{T} dT$ et en terme de coefficients polynomiaux, on a:

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + \sum_{n=2}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{n-1} + a_{(N+2),k}$$

où la constante d'intégration, $a_{(N+2),k}$ représente l'entropie standard de formation de l'espèce k à 0 K. En explicitant cette dernière relation, on obtient:

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + a_{2k} T + \frac{a_{3k}}{2} T^2 + \frac{a_{4k}}{3} T^3 + \frac{a_{5k}}{4} T^4 + a_{7k}$$

Les autres propriétés thermodynamiques se calculent facilement en terme de Cp° , de H° et de S° .

Cependant, les données thermodynamiques manquantes de nombreuses espèces, telles que les composés organochlorés, ont du être calculées. Nous avons dans ce cas utilisé le code de calcul THERM (Thermo Estimation for Radicals and Molecules; Ritter and Bozzelli, 1991). THERM utilise la méthode d'additivité des groupes de Benson. Pour une espèce, les contributions de tous les groupes considérés sont enregistrées et les propriétés thermodynamiques sont générées sous forme polynômiale de type NASA, afin d'être compatibles avec CHEMKIN II. Les coefficients polynômiaux sont validés sur un domaine de température compris entre 300 K et 5000 K en utilisant une méthode d'extrapolation basée soit sur un modèle d'oscillateur harmonique ou sur une fonction exponentielle. Les propriétés thermodynamiques des espèces radicalaires et biradicalaires sont calculées en s'appuyant sur les énergies de dissociation d'une molécule stable de structure identique en ne tenant compte que de la perte d'un atome d'hydrogène. Les données thermodynamiques des composés organochlorés CCl_2CH , CH_2CCl , C_2HCl , CH_2CCl_2 , C_2HCl_3 , $CHCl_3$, $COCl_2$ et $CClO$ ont été calculées avec THERM; elles sont présentées dans le Tableau IV.2..

CCL2CH	C	2H 1CL 2	OG	300.000	5000.000	1393.000		
8.87404786E+00		3.49980043E-03		-1.21095075E-06	1.89773789E-10		-1.10918532E-14	
2.01065408E+04		-1.63518227E+01		3.51650132E+00	1.60844893E-02		-1.21687048E-05	
4.36562361E-09		-5.94696818E-13		2.19140720E+04	1.23204824E+01			
CH2CCL	C	2H 2CL 1	OG	300.000	5000.000	1397.000		
7.49441802E+00		4.31904736E-03		-1.50681455E-06	2.37131437E-10		-1.38905982E-14	
2.60687749E+04		-1.23528545E+01		1.79356632E+00	1.86618961E-02		-1.54479865E-05	
6.43745048E-09		-1.07273104E-12		2.79296548E+04	1.78734583E+01			
C2HCL	C	2H 1CL 1	OG	300.000	5000.000	1421.000		
6.83285277E+00		2.85701582E-03		-9.29639058E-07	1.39375334E-10		-7.88597907E-15	
2.12113130E+04		-1.10157800E+01		4.24713802E+00	1.04119608E-02		-9.43490934E-06	
4.45007209E-09		-8.28165996E-13		2.19493128E+04	2.31892742E+00			
CH2CCL2	C	2H 2CL 2	OG	300.000	5000.000	1407.000		
9.76828120E+00		5.03134015E-03		-1.68500997E-06	2.58318262E-10		-1.48682904E-14	
-3.63278271E+03		-2.40058840E+01		2.15987022E+00	2.50603245E-02		-2.18665204E-05	
9.45311974E-09		-1.60480907E-12		-1.27052432E+03	1.59652815E+01			
C2HCL3	C	2H 1CL 3	OG	300.000	5000.000	1400.000		
1.17246142E+01		3.52185372E-03		-1.19524163E-06	1.84881501E-10		-1.07078181E-14	
-5.05875708E+03		-3.02608209E+01		2.61203462E+00	3.25028379E-02		-3.64454086E-05	
1.92696414E-08		-3.84741957E-12		-2.66240955E+03	1.59531486E+01			
CHCL3	C	1H 1CL 3	OG	500.000	3500.000	1000.00		
0.93111683E+01		0.26250945E-02		-0.22451785E-06	-0.26073082E-09		0.56082207E-13	
-0.15706222E+05		-0.34292499E+02		0.58211927E+01	0.91320350E-02		-0.56153880E-06	
-0.59263990E-08		0.30418061E-11		-0.14538104E+05	-0.15380906E+02			
COCL2	C	1O 1CL 2	OG	300.000	5000.000	1394.000		
8.26028703E+00		1.59333344E-03		-5.77102610E-07	9.30947518E-11		-5.54731482E-15	
-2.94347494E+04		-1.43300252E+01		3.76402103E+00	1.44582041E-02		-1.48692976E-05	
7.30196718E-09		-1.38054376E-12		-2.81193425E+04	8.96431383E+00			
CCLO	C	1CL 1O 1	OG	300.000	5000.000	1416.000		
1.68764483E+01		-1.05567353E-02		3.26085917E-06	2.93217950E-10		-7.58545807E-14	
-2.76561153E+04		-6.83749328E+01		3.04276290E+00	1.06358827E-02		-7.37625165E-06	
2.23969898E-09		-1.68655710E-13		-2.10976699E+04	1.09030367E+01			

Nomenclature utilisée:

1ère Ligne: Nom de l'espèce, symbole atomique et formule, phase ((S)olide, (L)iquide ou (G)azeuse, limites des intervalles de température: respectivement limite inférieure, supérieure et intermédiaire.

2ème ligne: Coefficients a_1 - a_5 pour les hautes températures.

3ème ligne: Coefficients a_6 , a_7 pour les hautes températures et a_1 , a_2 et a_3 pour les basses températures.

4ème ligne: Coefficients a_4 , a_5 , a_6 et a_7 pour les basses températures.

Tableau IV.2.: Données thermodynamiques des espèces chlorées calculées avec THERM.

3.2. Données de Transport.

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et coefficients de diffusion moléculaire et thermique spécifiques aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce k , la base de données de transport contient les six paramètres qui sont suffisants pour calculer et définir complètement ses différentes propriétés de transport: géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire), potentiel de Lennard-Jones, diamètre moyen de collision, moment dipolaire, polarisabilité et nombre de collision. Dans le cas des espèces hydrocarbonées nous avons utilisé la base de données de transport de la SANDIA. Les données manquantes relatives aux espèces organochlorées ont été obtenues à partir des paramètres de transport contenus dans les thèses de Chang W.D. (1988) et Morse J.S. (1988) et fournies par le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs à Orléans (Bouhria, 1994).

4. Données cinétiques (réactions directes, thermodynamique, fall-off).

Dans le mécanisme chimique postulé, les I réactions élémentaires impliquant les K espèces chimiques sont écrites sous la forme suivante

$$\sum_{k=1}^K \nu'_{ki} X_k = \sum_{k=1}^K \nu''_{ki} X_k \quad (i = 1, \dots, I)$$

- Les coefficients d'Arrhénius (A_i , n_i , E_i) correspondent aux constantes de vitesse directes k_{di} des I réactions lues dans le sens direct
- Cas des réactions indépendantes de la pression:

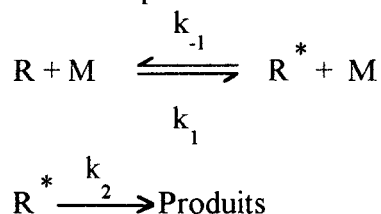
$$k_{di} = A_i T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Lorsqu'elle n'est pas donnée, la constante de vitesse inverse k_{inv} est obtenue à partir de la température, des données thermodynamiques des espèces mises en jeu dans la réaction et des paramètres cinétiques relatifs à la constante de vitesse k_{di} de la réaction directe.

- Cas des réactions dépendantes de la pression:

Certaines réactions de décomposition unimoléculaire et de recombinaison radicalaire font intervenir un réactif M qui représente une espèce quelconque du milieu réactionnel et qui traduit l'influence de la pression.

Lindemann (1922) proposa le chemin réactionnel suivant dans le cas de réactions unimoléculaires dépendant de la pression:



où R^* représente le réactif excité et M le partenaire de collision (une molécule de gaz inerte, un produit de réaction ou le réactif R). Dans ces conditions, la vitesse d'évolution de R^* s'écrit:

$$\frac{d[\text{R}^*]}{dt} = k_1 \times [\text{R}] \times [\text{M}] - k_{-1} \times [\text{R}^*] \times [\text{M}] - k_2 [\text{R}^*]$$

En appliquant l'état quasi-stationnaire au réactif excité R^* , nous obtenons:

$$k_1 [\text{R}] \times [\text{M}] = k_{-1} [\text{R}^*] \times [\text{M}] \text{ et } [\text{R}^*]_{\text{stat}} = \frac{k_1 [\text{R}] [\text{M}]}{k_{-1} [\text{M}] + k_2}$$

La vitesse v de la réaction de décomposition de R^* s'écrit alors :

$$v = k_2 [\text{R}^*] = \frac{k_2 k_1 [\text{M}] [\text{R}]}{k_{-1} [\text{M}] + k_2} = k_{\text{uni}} [\text{R}],$$

avec k_{uni} = constante de vitesse unimoléculaire

A faible pression, $k_{-1} [\text{M}] \ll k_2$, v est alors égale à $k_1 [\text{M}] [\text{R}]$, k_{uni} est alors égale à $k_1 [\text{M}]$ et correspond à k_0 . La vitesse de la réaction est d'ordre 2.

A haute pression, $k_{-1} [\text{M}] \gg k_2$, k_{uni} est alors égale à $\frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$. L'ordre de la réaction est alors 1 et k_{uni} correspond au k_{∞} .

Dans la zone intermédiaire (ou zone de fall-off), l'ordre de la réaction varie entre 1 et 2.

Une représentation schématique de l'évolution de k avec la pression ($[\text{M}]$) est donnée sur la Figure IV.1..

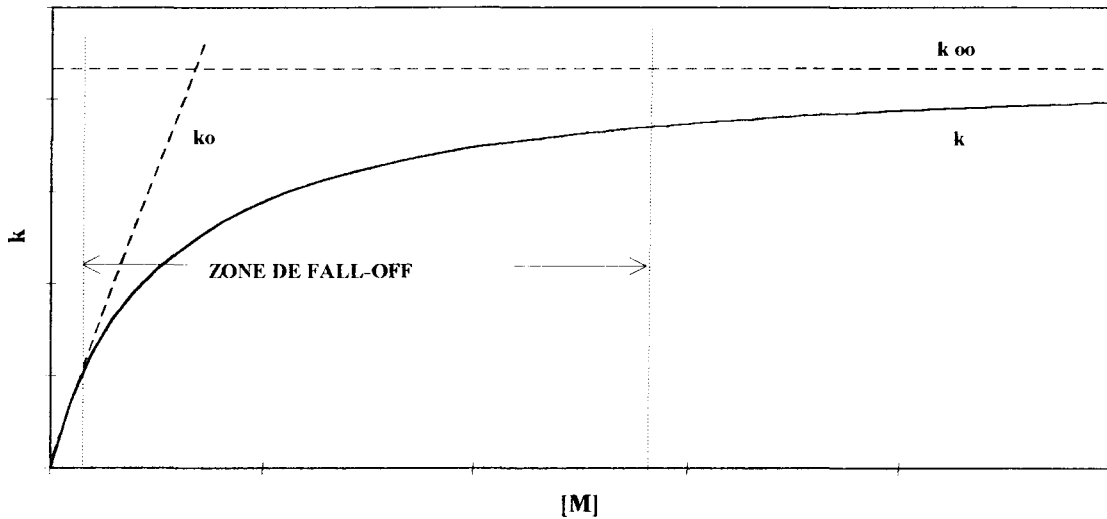


Figure IV.1.: Evolution d'une constante de vitesse qui dépend de la pression.

Différentes théories permettent de calculer ces constantes, ce sont les théories R.R.K.M proposées par Kassel (1928), Rice (1927a et 1927b), Marcus (1952), ou la méthode de Troe (1974) dérivée de la méthode R.R.K.. Cette dernière méthode utilise les relations de Lindemann (1922) et fait intervenir un terme correctif F. La constante k est alors définie à partir des paramètres $A_0, B_0, E_0, A_\infty, B_\infty, E_\infty$ et F de la façon suivante:

$$k = \frac{k_0 \times k_\infty \times [M]}{k_\infty + k_0 \times [M]} \times F \quad \text{avec} \quad [M] = \sum_{k=1}^K \alpha_k X_k$$

avec

$$k_0 = A_0 T^{b_0} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_\infty = A_\infty T^{b_\infty} \exp\left(-\frac{E_\infty}{RT}\right)$$

α_k le coefficient d'efficacité de collision relatif à l'espèce K, et X_k la fraction molaire de l'espèce K.

Le facteur correctif F est défini par la relation

$$\log F = \frac{\log F_c}{1 + \left(\frac{\log P_r + c}{n - d \times (\log P_r + c)} \right)^2} \quad \text{avec} \quad P_r = \frac{k_0}{k_\infty} \times [M]$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad c &= -0,4 - 0,67 \log F_c \\ n &= 0,75 - 1,27 \log F_c \\ d &= 0,14 \end{aligned}$$

$$F_c = (1-a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$$

Les paramètres a , T^* , T^{**} et T^{***} doivent être définis dans le mécanisme chimique.

5. Chemins réactionnels principaux (CKVIT).

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme; il est intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones réactionnelles. La méthode d'analyse des chemins réactionnels (Pauwels et col., 1989 et 1990) consiste, dès lors qu'un mécanisme postulé a été validé, par exemple par comparaison expérience-modélisation, à calculer, à partir du code de calcul CKVIT, les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce donnée. Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée.

6. Analyses de sensibilité (ASEN).

6.1 Analyse de sensibilité brute.

L'analyse de sensibilité brute (Olsson et Andersson, 1987) consiste à faire varier l'une après l'autre chaque constante de vitesse dans son domaine d'incertitude et à regarder leur influence respective sur les profils de fraction molaire calculés. Cette méthode, très facile à mettre en oeuvre mais très longue et très coûteuse en temps de calcul, permet, lorsqu'on peut comparer les profils de concentrations simulés avec les données expérimentales correspondantes, d'ajuster dans leur domaine d'incertitude les constantes de vitesse des différentes réactions élémentaires du mécanisme chimique postulé. Cette méthode peut également être utilisée pour ajuster des constantes de vitesse estimées ou mal connues.

6.2. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre.

L'analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre (Kee et col., 1985; Pauwels et col., 1989) permet d'évaluer l'influence d'une réaction sur l'évolution d'une espèce donnée. Elle est généralement utilisée pour réduire un mécanisme chimique détaillé pourvu que les caractéristiques principales de la flamme, dans notre cas les profils de fraction molaire des espèces stables et des radicaux H, O, Cl et OH, soient conservées. Les coefficients de sensibilité élémentaire de premier ordre S_i^k d'une espèce k par rapport à une réaction i sont

définis en chaque endroit de la flamme par la relation $S_i^k = d\ln X_k / d\ln k_i$ où k_i représente la constante de vitesse de la réaction élémentaire i . Ces coefficients peuvent être ensuite normalisés par rapport à la réaction la plus sensible.

7. Méthode utilisée pour mettre au point un mécanisme chimique détaillé.

L'organigramme de la Figure IV.2. développe la méthode que nous avons adoptée pour analyser les flammes étudiées expérimentalement.

(1) Choix d'un mécanisme chimique détaillé.

Nous avons choisi un mécanisme chimique, suffisamment complet et général, disponible lorsque c'est le cas dans la littérature. Les constantes de vitesse des réactions chimiques sont mises à jour en tenant compte des paramètres cinétiques les plus récents et/ou recommandés, généralement disponibles dans la NIST (1994).

(2) Comparaison expérience - modélisation.

Dans le but de valider le mécanisme chimique postulé, les profils de fraction molaire expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par modélisation en utilisant le code de calcul PREMIX. Le profil de température expérimental constitue une donnée d'entrée primordiale du programme de calcul; dans ces conditions les pertes thermiques (brûleur, enceinte, perturbation de la sonde de prélèvement,...) sont relativement bien prises en compte.

(3) Analyse des chemins réactionnels.

Si pour la comparaison expérience - modélisation l'accord est satisfaisant, l'analyse de la contribution des réactions élémentaires à la formation et à la disparition des espèces principales permet de dégager les chemins réactionnels principaux du mécanisme chimique proposé.

Si l'accord n'est pas satisfaisant (différences importantes entre les fractions molaires expérimentales et modélisées, décalage expérience-modélisation,...), une analyse de sensibilité brute et/ou de premier ordre est utilisée pour mettre en évidence les réactions les plus critiques. Leurs constantes de vitesse sont ajustées en tenant compte de leurs facteurs d'incertitude donnés dans la littérature. Si les constantes de vitesse n'existent pas dans la littérature (généralement le cas de réactions avec des organochlorés), leurs paramètres cinétiques sont estimés à partir des paramètres cinétiques de réactions chimiques mieux connues du même type.

(4) Réduction éventuelle du mécanisme détaillé.

Lorsque l'accord expérience-modélisation est satisfaisant, le mécanisme chimique peut éventuellement être réduit en tenant compte des résultats expérimentaux, notamment des intermédiaires réactionnels mis en évidence. Ceci permet de dégager les voies réactionnelles principales du mécanisme puis de le réduire. Le mécanisme ainsi réduit est toutefois validé dans nos conditions expérimentales et sur les espèces mesurées. Il peut alors être intéressant de le tester dans d'autres conditions expérimentales.

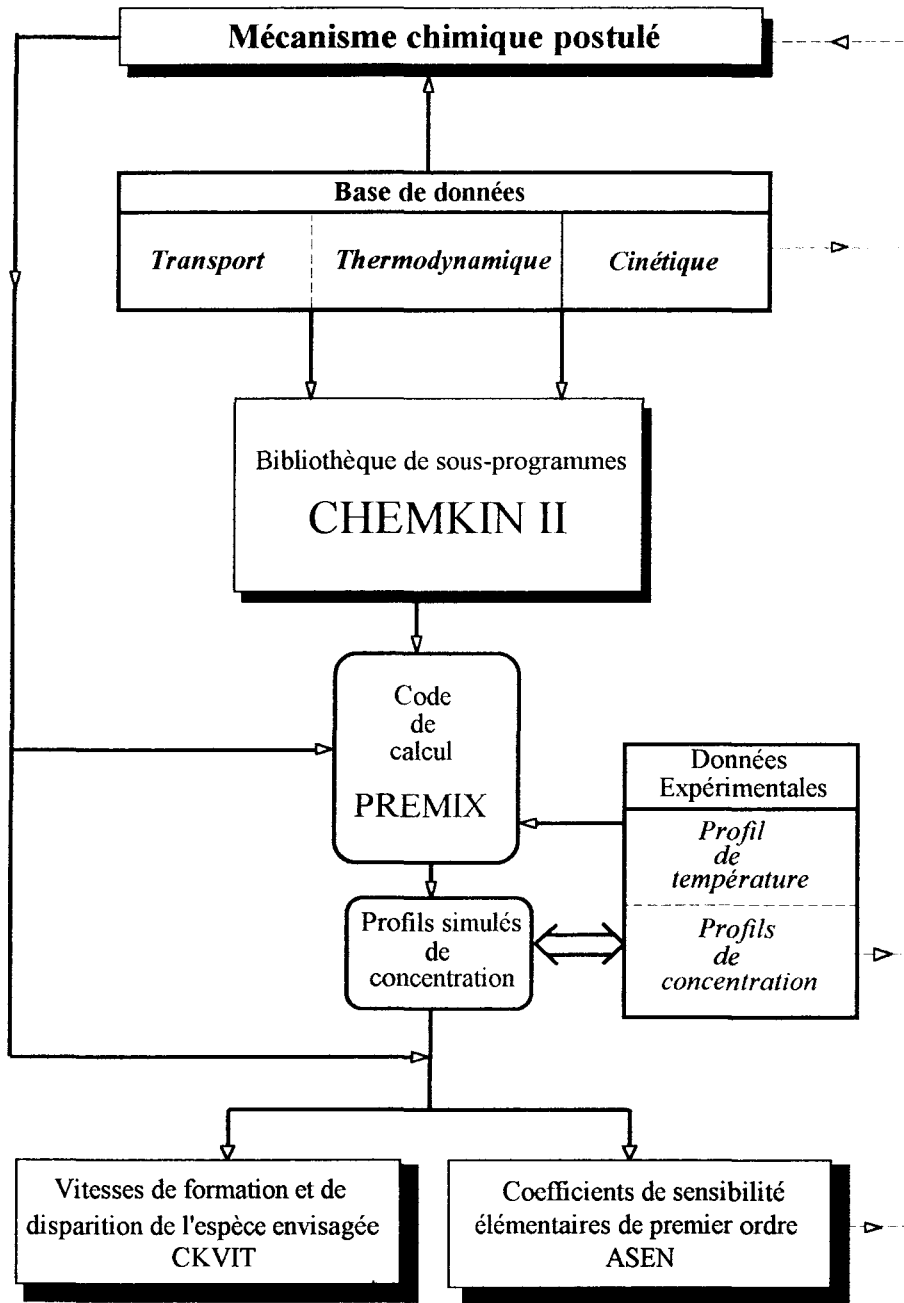


Figure IV.2.: Organigramme de la méthode adoptée pour l'analyse de structure de flamme.

II. MODELISATION DES FLAMMES.

1. Comparaison des modèles cinétiques de la littérature.

La dégradation à haute température du dichlorométhane CH_2Cl_2 dans une flamme de méthane, bien qu'ayant fait l'objet depuis quelques années d'études expérimentales et/ou par modélisation, n'est pas encore parfaitement connue notamment en ce qui concerne le comportement des intermédiaires organochlorés ou hydrocarbonés. Afin d'appréhender de façon systématique le comportement de ces composés dans les flammes nous avons d'abord utilisé et testé différents mécanismes disponibles dans la littérature (Chapitre I) pour rendre compte de la dégradation des composés organochlorés dans nos flammes.

Nous avons testé cinq mécanismes récemment proposés et publiés:

- Senkan et col. (1988) ont mis au point un mécanisme comportant 39 espèces chimiques impliquées dans 184 réactions élémentaires pour rendre compte de la décomposition thermique du monochlorométhane dans une flamme de méthane laminaire de prémélange stabilisée à pression atmosphérique. Un accord relativement satisfaisant est obtenu entre l'expérience et la modélisation.

- Ho et col. (1992) ont établi un mécanisme comportant 63 espèces chimiques impliquées dans 167 réactions élémentaires pour rendre compte de la décomposition thermique du dichlorométhane à basse température en réacteur tube dans un mélange H_2/O_2 dilué dans l'argon. Ce mécanisme a aussi été validé par comparaison expérience-modélisation dans le cas des flammes de prémélange $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisées à la pression atmosphérique étudiées par Qun et col. (1990).

- Le mécanisme développé par Surdyk (1994) comporte 43 espèces impliquées dans 124 réactions; il a été mis au point à partir d'expériences sur des flammes de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisées à 80 Torr.

- Bouhria (1994) a mis au point un mécanisme très détaillé comportant 47 espèces impliquées dans 348 réactions à partir d'expériences sur des flammes laminaires de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{HCl}/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisées à 40 Torr.

- Wang et col. (1996) ont proposé un mécanisme comportant 28 espèces chlorées impliquées dans 132 réactions réversibles. Il a été mis au point par comparaison expérience-

modélisation dans le cas d'une flamme à contre courant $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisée à pression atmosphérique.

Les mécanismes de Ho et col. (1992) et de Wang et col. (1996) ne convergent pas dans nos conditions expérimentales. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces mécanismes ont été mis au point à pression atmosphérique et que certaines réactions en régime de fall-off dans nos conditions n'ont pas été prises en compte.

Nous avons donc comparé nos résultats expérimentaux (flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$) avec la modélisation en utilisant les modèles de Senkan, Surdyk et Bouhria (Figures IV.3. à IV.6.).

La comparaison expérience-modélisations fait apparaître des désaccords importants notamment en ce qui concerne la cinétique globale (décalage des profils), l'évolution des profils ainsi que les fractions molaires maximales des intermédiaires. Les différences les plus importantes sont obtenues dans le cas des espèces organochlorées pour lesquelles on observe une dispersion de l'ordre de 10 (pour CH_3Cl) et de 5 à 1000 (pour $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) entre les fractions molaires maximales expérimentales et calculées.

Les différences observées entre les prédictions des mécanismes peuvent être dues:

-d'une part à une mauvaise connaissance des schémas cinétiques de dégradation thermique des composés organochlorés dans une flamme de méthane (absence de schéma cinétique impliquant des composés organochlorés comportant plus de trois atomes de carbone notamment).

-d'autre part à l'incertitude importante sur les paramètres cinétiques (constantes de vitesse, données thermodynamiques,...) des réactions mettant en jeu des organochlorés.

Cette première approche montre la difficulté, encore à l'heure actuelle, de bien prendre en compte la chimie de combustion des organochlorés de structure pourtant relativement simple.

Ces observations nous ont amené à développer notre propre mécanisme, initialement mis au point par Surdyk (1994), et à tenter de le valider dans le cas des trois composés chlorés étudiés.

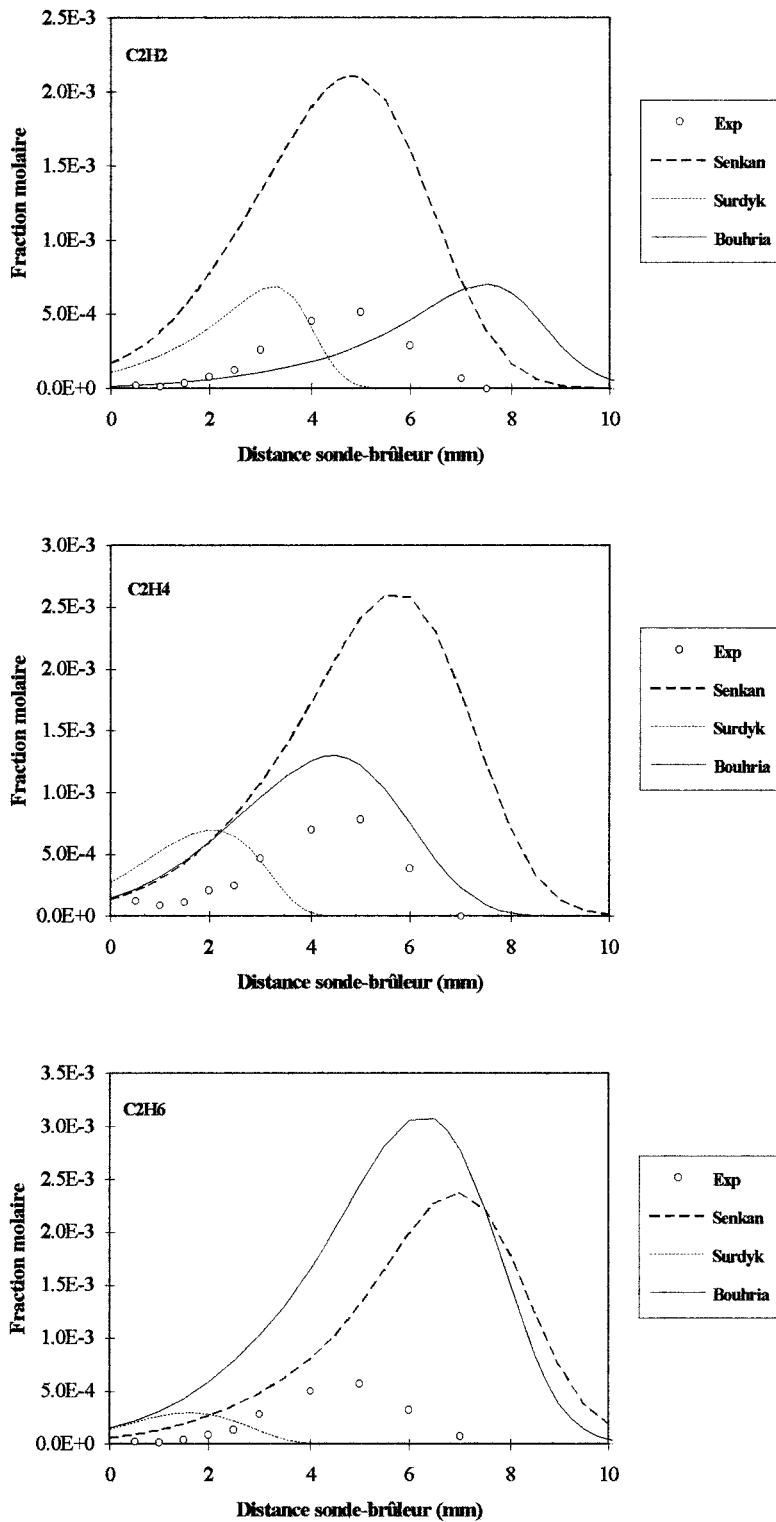
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure IV.3.: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les profils simulés en utilisant les mécanismes de Senkan et col. (1988), Surdyk (1994) et Bouhria (1994) dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂

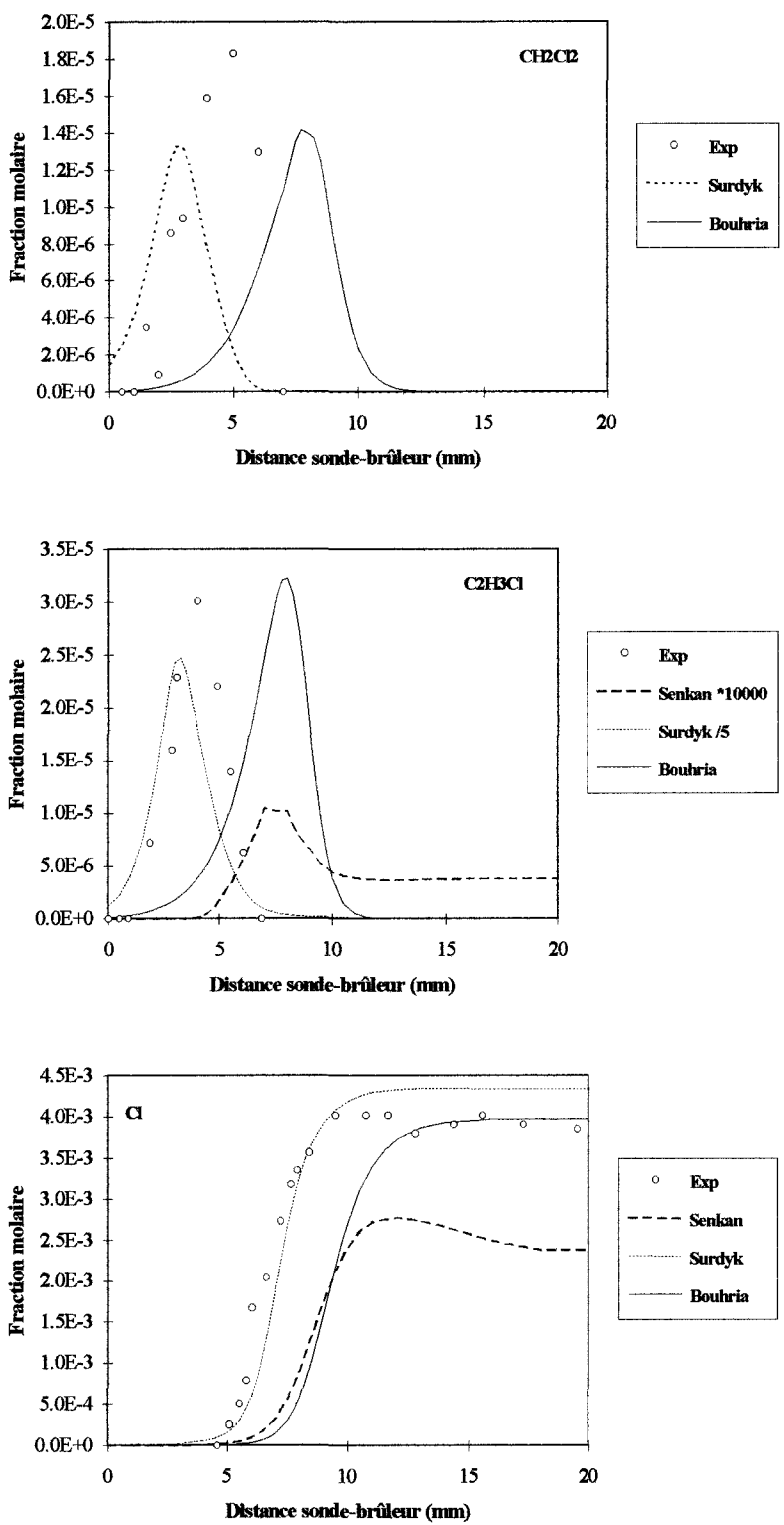


Figure IV.4.: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les profils simulés en utilisant les mécanismes de Senkan et col. (1998), Surdyk (1994) et de Bouhria (1994) dans le cas de la flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂.

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

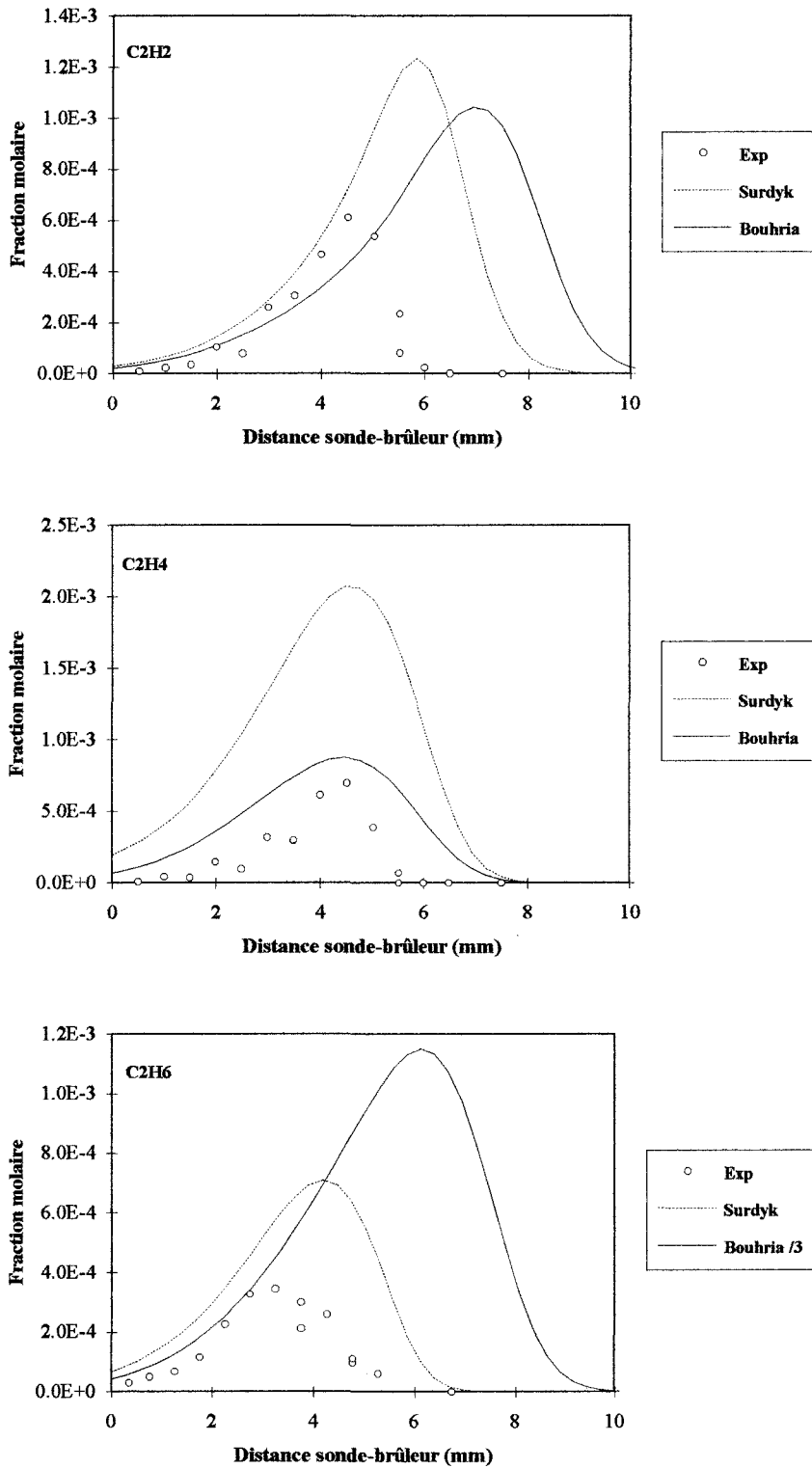


Figure IV.5.: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les profils simulés en utilisant les mécanismes de Surdyk (1994) et Bouhria (1994) dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

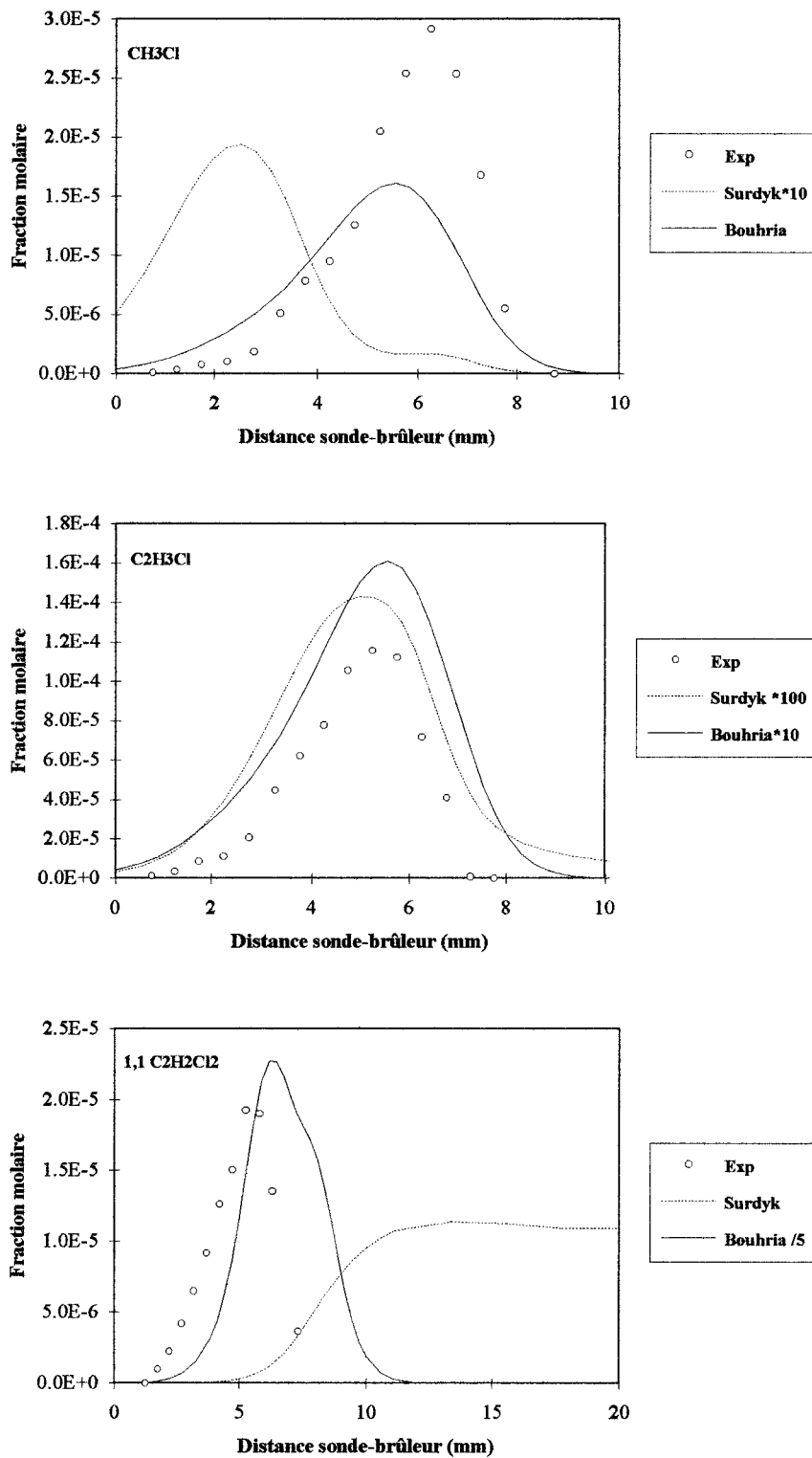


Figure IV.6.: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les profils simulés en utilisant les mécanismes de Surdyk (1994) et de Bouhria (1994) dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

2. Elaboration du mécanisme chimique.

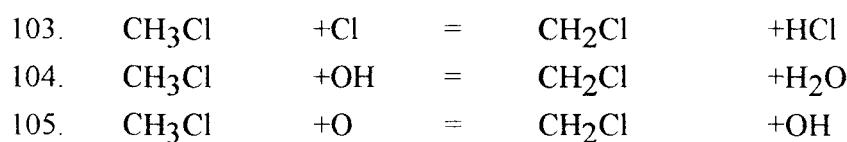
Le mécanisme chimique détaillé, mis au point à partir de mécanismes existant dans la littérature, comprend deux sous mécanismes; l'un est relatif à la chimie du méthane et l'autre est relatif à la dégradation thermique des composés organochlorés CH_3Cl , CH_2Cl_2 , et CHCl_3 . L'origine des mécanismes ainsi que les différentes modifications effectuées sont présentés dans ce paragraphe. Le mécanisme est présenté à la fin du chapitre (page 163).

2.1. Origine des mécanismes utilisés.

Le modèle cinétique relatif à la combustion du méthane est issu des travaux de Surdyk (1994) et Surdyk et col. (1996). Il comprend 28 espèces mises en jeu dans 78 réactions réversibles. Il est basé sur les schémas proposés par Senkan et col. (1988) et par Cathonnet et col. (1994). Il a été utilisé et ajusté par Surdyk et col. dans le cas d'une flamme laminaire de prémélange de méthane stoechiométrique stabilisée à 80 Torr. Son schéma cinétique est représenté sur la Figure IV.7..

Au mécanisme chimique de combustion du méthane, la chimie relative à la dégradation de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , et CHCl_3 a été ajoutée.

- La chimie concernant CH_3Cl et CH_2Cl_2 est issue des travaux de Surdyk et col. (1996); elle comprend 13 espèces chlorées impliquées dans 48 réactions. Ce mécanisme réduit est basé sur des mécanismes plus complexes développés par Qun et Senkan (1990) et Ho, Barrat et Bozzelli (1992). Il a été utilisé et validé par Surdyk et col. (1996) dans le cas de flammes laminaires de prémélange $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ stoechiométriques stabilisées respectivement à 40 Torr et à 80 Torr. Un accord expérience-modélisation satisfaisant est généralement observé dans le cas des intermédiaires hydrocarbonés tels que C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 et C_3H_8 (Tableau I.1.). L'évolution de ces espèces avec l'addition du monochlorométhane et du dichlorométhane est bien représentée; cependant un désaccord très important (Tableau I.1.) est observé entre l'expérience et la modélisation pour les espèces CH_3Cl (facteur 45) et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (facteur 90) dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. La cinétique relative à la dégradation de CH_3Cl a été complétée également par les six réactions suivantes extraites du mécanisme de Wang et col. (1996)*



*Les numéros font référence au mécanisme présenté à la fin du chapitre.

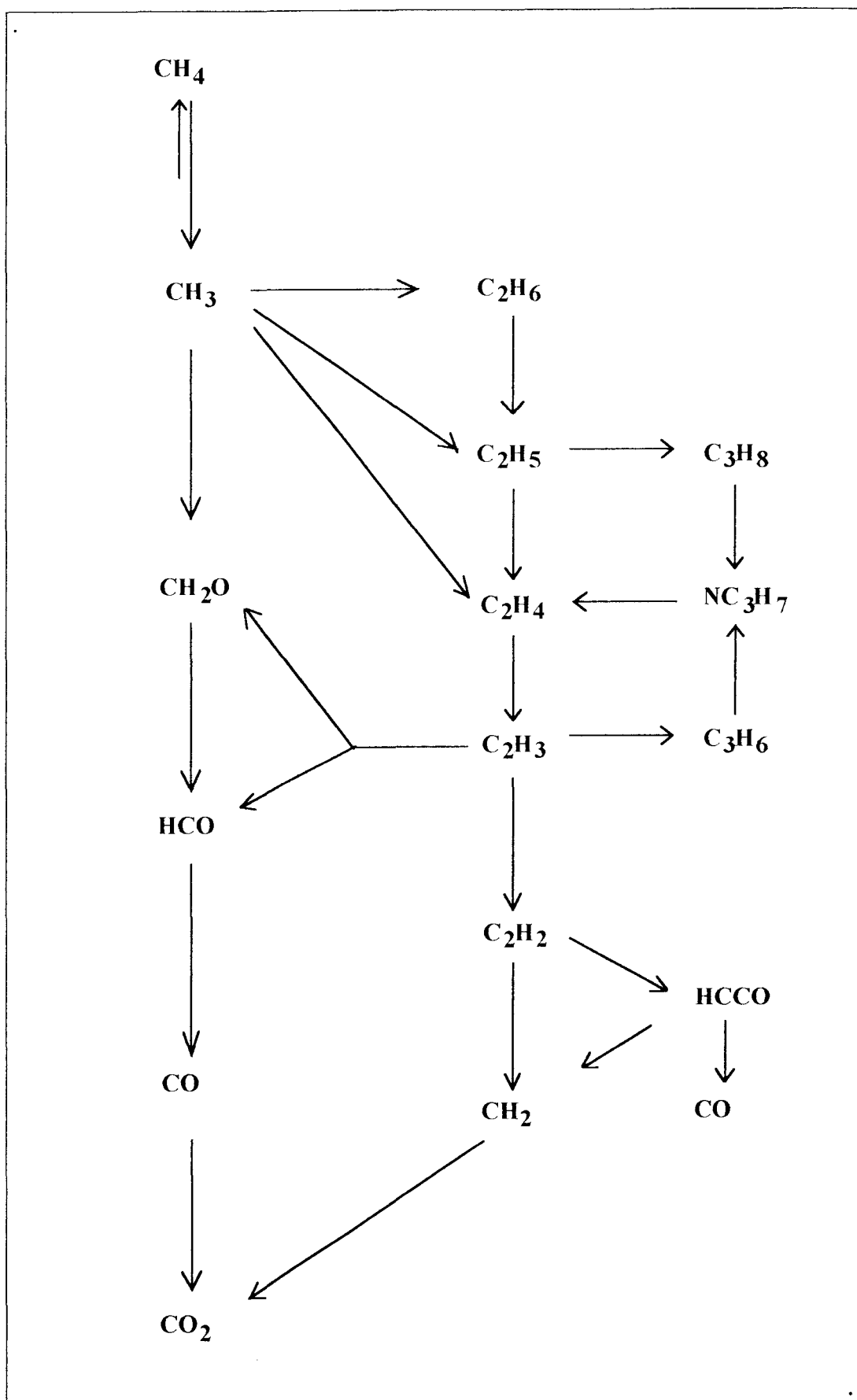
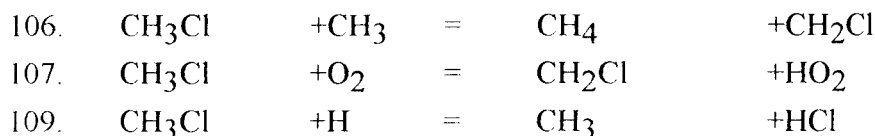
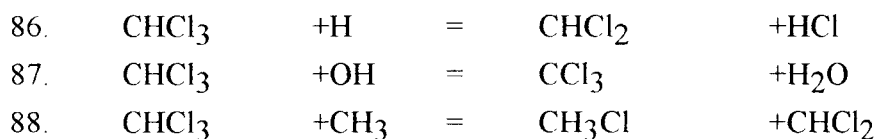


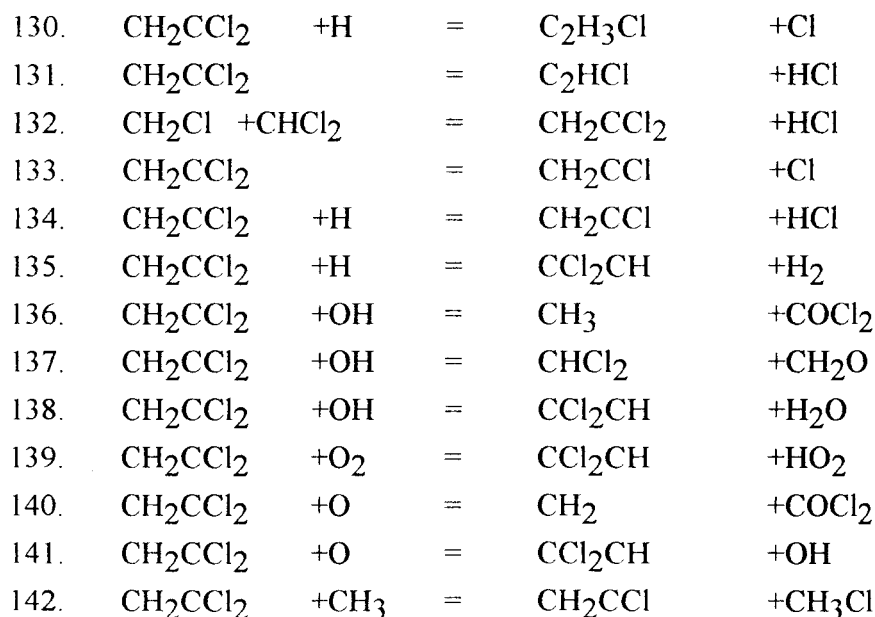
Figure IV.7.: Schéma cinétique du modèle chimique relatif à la combustion du méthane.

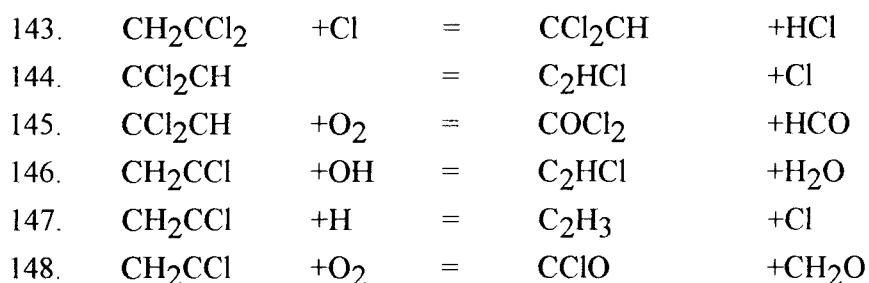


• La chimie relative à la dégradation de CHCl_3 inexistante dans le mécanisme initial de Surdyk et col. (1996) est issue des travaux récents de Miller (1995). Le mécanisme de Miller très détaillé (60 espèces, 419 réactions) a été mis au point par comparaison expérience-modélisation dans le cas d'une flamme laminaire de prémélange $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisée à pression atmosphérique. La cinétique relative à CHCl_3 a été également complétée avec les travaux de Roesler et col. (1996). Ces auteurs ont estimé les constantes de vitesse à partir d'études expérimentales sur l'inhibition et l'oxydation de composés chlorés tels que CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 dans des mélanges $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Ces derniers ajouts concernent les réactions suivantes

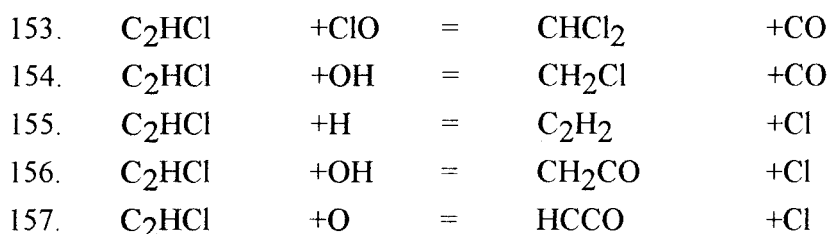


• La chimie (inexistante dans le mécanisme initial de Surdyk) de dégradation du 1,1-dichloroéthène 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ et des radicaux produits par sa dégradation (CH_2CCl_2 et CCl_2CH) est issue du mécanisme de Thomson et col. (1994). Ce mécanisme (60 espèces, 324 réactions) permet de rendre compte la dégradation thermique du 1,1,1-trichloroéthane 1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ dans un réacteur parfaitement agité. Les conditions expérimentales ont été choisies afin de se placer dans les conditions rencontrées dans la zone des gaz brûlés d'un incinérateur. Les nouvelles réactions introduites dans le mécanisme sont les suivantes





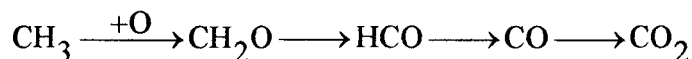
La cinétique relative à C_2HCl a également été ajoutée. Elle est issue des travaux récents de Miller (1995). Elle concerne les réactions suivantes



A notre connaissance, très peu d'études cinétique ont été réalisées sur la chimie des organochlorés à plus de deux atomes de carbone. Comme nous n'avons pas mis en évidence d'espèces chlorées à plus de deux atomes de carbone, leur chimie d'oxydation n'a pas été introduite dans notre modèle.

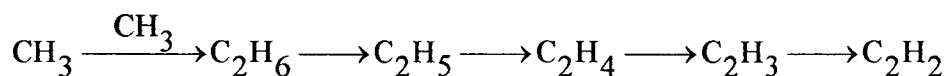
Le schéma cinétique de notre mécanisme est présenté sur la Figure IV.8..

Les réactions de transfert d'un atome d'hydrogène par attaque des atomes H, O et du radical OH sont les voies principales de consommation du méthane et conduisent à la formation du radical méthyle. La voie principale de consommation des radicaux méthyle



conduit à la formation du dioxyde de carbone.

La recombinaison des radicaux méthyle permet d'expliquer la voie secondaire de formation des hydrocarbures en C2



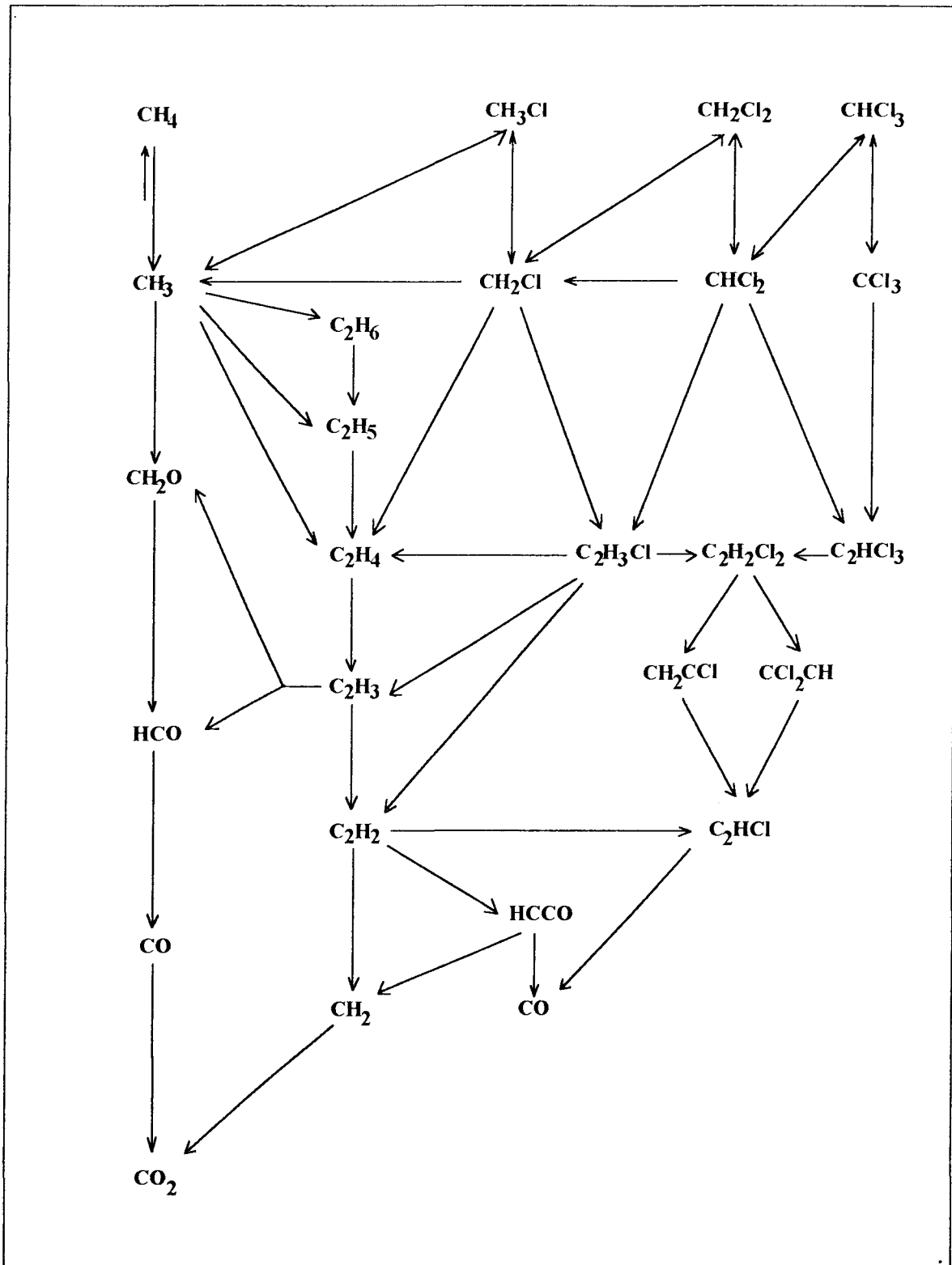
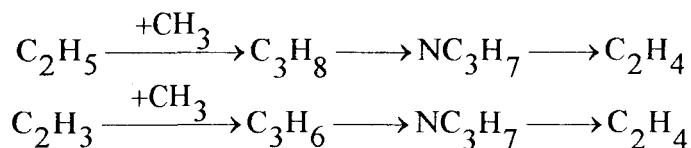


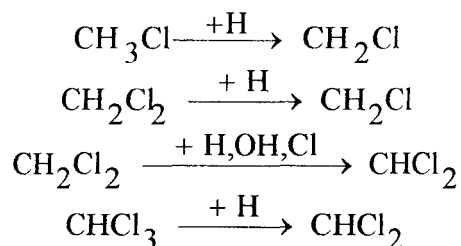
Figure IV.8.: Schéma cinétique du modèle chimique relatif à la combustion des mélanges méthane-chlorohydrocarbure.

La cinétique responsable de l'évolution des hydrocarbures en C3

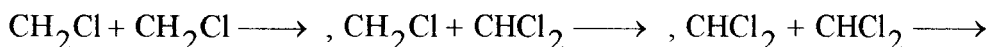


met également en évidence le rôle important joué par le radical méthyle.

La consommation de CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 a lieu principalement par attaque radicalaire



Les réactions des radicaux organochlorés CH_2Cl et CHCl_2 formés, du type



conduisent à la formation des principaux intermédiaires organochlorés plus lourds tels que $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 et mettent en évidence le rôle important joué par les radicaux CH_2Cl et CHCl_2 dans ce mécanisme. L'attaque radicalaire de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ et C_2HCl_3 permet d'expliquer la formation de C_2HCl .

2.2. Modifications apportées aux paramètres cinétiques des mécanismes.

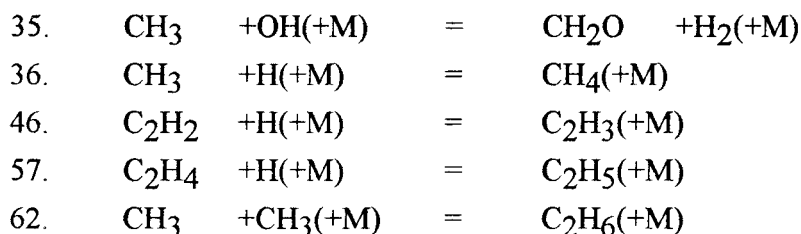
La principale difficulté pour modéliser l'effet de CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 sur la flamme de méthane est liée au manque de données cinétiques concernant les réactions mettant en jeu les dérivés chlorés et pour lesquels un grand nombre de constantes de vitesse doivent être estimées ou identifiées à celles existantes pour d'autres réactions du même type.

2.2.1. Réactions en régime de fall-off.

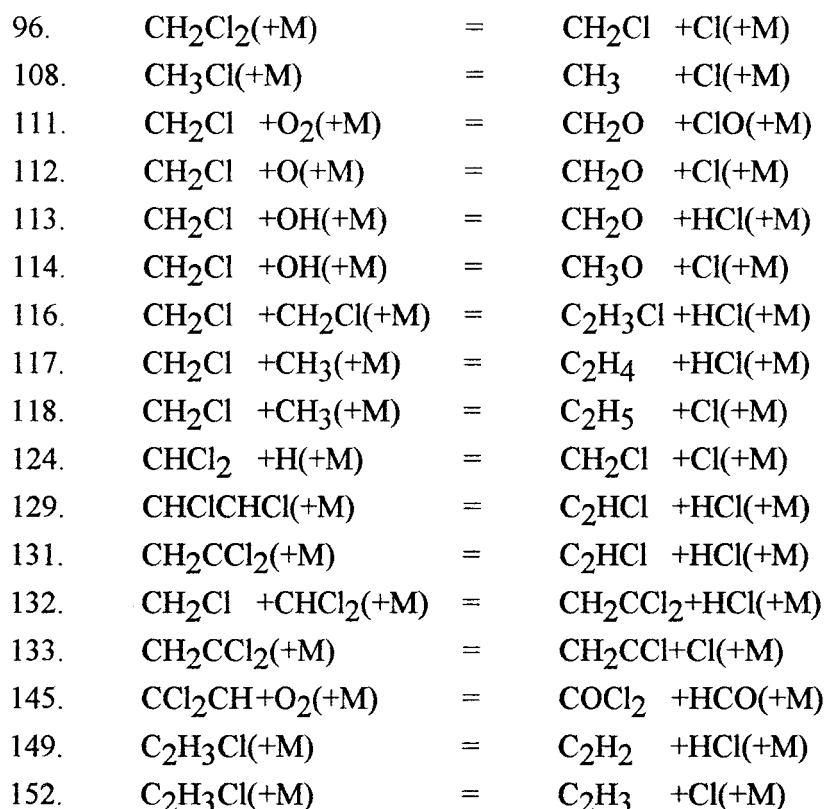
L'ensemble des mécanismes développés à l'heure actuelle sur ce type de flamme a été mis au point à partir d'expériences effectuées à pression plus élevée (760 Torr, 80 Torr) que notre pression d'étude de 40 Torr. Afin de prendre en compte l'influence de la pression, les

paramètres cinétiques de 22 réactions dépendant de la pression ont été écrites en utilisant le formalisme de Lindeman (1922) - Hinshelwood (1927) (Paragraphe I).

Les cinq réactions de recombinaison suivantes sont issues des travaux de Frenklach et col. (1994, mécanisme du Gas Research Institute, Version 2.11).



Les paramètres des autres réactions ont été calculées à l'aide du code de calcul CHEMACT (Ritter et col., 1991) par le professeur Joseph Bozzelli lors de sa venue au laboratoire en 1996.



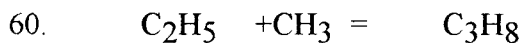
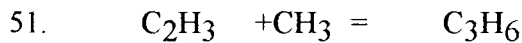
2.2.2. Mécanisme de combustion du méthane.

La constante de vitesse de la réaction (47) d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le radical C_2H_3



a été ajustée par analyse de sensibilité brute afin de reproduire l'augmentation des fractions molaires de C_2H_2 observée dans les flammesensemencées par les organochlorés.

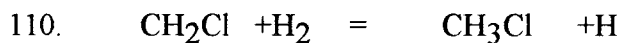
Les constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux CH_3 , C_2H_3 et C_2H_5



ont été ajustées par analyse de sensibilité brute afin de reproduire l'évolution des fractions molaires de C_3H_6 et C_3H_8 . Ces constantes modifiées sont présentées et comparées à des valeurs de la littérature dans le Tableau IV.3.. Bien que relativement bien étudiées (incertitudes respectives de 3 et 2 pour les réactions 51 et 60), elles ont dû être divisées respectivement par un facteur 69 (réaction 51) et 7,5 (réaction 60) pour rendre mieux compte de l'évolution observée de C_3H_6 et de C_3H_8 .

2.2.3. Mécanisme de dégradation de CH_3Cl , CH_2Cl_2 et $CHCl_3$.

Les constantes de vitesse des réactions



ont été ajustées par analyse de sensibilité brute. Les modifications des différentes constantes sont présentées et comparées à une valeur de la littérature dans le Tableau IV.3.. Elles ont été multipliées respectivement par 3,5 (réaction 110), 10 (réaction 161) et 2 (réaction 162) afin de reproduire correctement les évolutions respectives de CH_3Cl , C_2H_6 et C_2H_4 .

Les constantes de vitesse des réactions 90 ($CCl_3 + CH_2Cl = C_2HCl_3$) et 121 ($C_2H_5 + CH_2Cl = C_3H_6 + HCl$) dont les paramètres cinétiques ne sont pas donnés dans la littérature, ont été estimées par similitude avec les réactions de recombinaison radicalaire 89

($\text{CCl}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{HCl}$) et 51 ($\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6$) afin de reproduire correctement l'évolution de C_2HCl_3 et l'augmentation de C_3H_6 liée à l'addition de chlore dans la flamme de méthane.

Réactions	k littérature en $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$	k modèle en $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$
47 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$9.64 \times 10^{+13}$ (1) $T = 300\text{-}2500 \text{ K et } \Delta I = 3.00$	$3.5 \times 10^{+14}$
51 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6$	$2.57 \times 10^{+13}$ (1) $T = 300\text{-}2500 \text{ K et } \Delta I = 2.50$ $2.57 \times 10^{+13}$ à $T = 1400 \text{ K}$	$2.66 \times 10^{+8} \times T$ $3.72 \times 10^{+11}$ à $T = 1400 \text{ K}$
60 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_8$	$7.00 \times 10^{+12}$ (1) $T = 300\text{-}2000\text{K et } \Delta I = 3.16$ $7.00 \times 10^{+12}$ à $T = 1400 \text{ K}$	$9.33 \times 10^{+11}$ $9.33 \times 10^{+11}$ à $T = 1400\text{K}$
90 $\text{CCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{HCl}$	Inexistante	$1.25 \times 10^{+14} \times \exp(-8000/2T)$
110 $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}$	$1.30 \times 10^{+12} \times \exp(-15600/2T)$ (2) $T = 300\text{-}2500 \text{ K}$ $4.95 \times 10^{+9}$ à $T = 1400 \text{ K}$	$9.75 \times 10^{+9} \times \exp(-13060/2T)$ $9.19 \times 10^{+7}$ à $T = 1400 \text{ K}$
121 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCl}$	Inexistante	$1.75 \times 10^{+12}$
161 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$	$4.63 \times 10^{+13} \times \exp(-180/2T)$ (3) $T = 300\text{-}2500 \text{ K}$ $4.34 \times 10^{+13}$ à $T = 1400 \text{ K}$	$5.00 \times 10^{+14} \times \exp(-180/2T)$ $4.68 \times 10^{+14}$ à $T = 1400 \text{ K}$
162 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$	$1.00 \times 10^{+14} \times \exp(-180/2T)$ (3) $T = 300\text{-}2500 \text{ K}$ $9.37 \times 10^{+13}$ à $T = 1400 \text{ K}$	$2.50 \times 10^{+15} \times \exp(-7000/2T)$ $2.05 \times 10^{+14}$ à $T = 1400 \text{ K}$

ΔI : Intervalle d'incertitude de la constante de vitesse considérée; $\frac{k}{\Delta I} \langle k \rangle \langle \Delta I \times k \rangle$ (NIST, 1994)

(1) Tsang et Hampson (1986), (2) Bouhria (1994) et (3) Ho et Bozzelli (1992).

Tableau IV.3.: Paramètres cinétiques des constantes de vitesse de notre modèle ajustées ou estimées.

2.3. Bilan des modifications.

Finalement, le mécanisme chimique mis au point pour rendre compte de la dégradation thermique de CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 dans une flamme de méthane comprend 50 espèces impliquées dans 179 réactions réversibles dont 22 réactions qui dépendent de la pression

écrites avec le formalisme de Lindeman (1922) - Hinshelwood (1927). Six constantes de vitesse ont été ajustées et deux constantes de vitesse, n'existant pas dans la littérature, ont été estimées par analyse de sensibilité brute.

3. Choix des profils de température imposés dans la modélisation.

Surdyk (1994) a considéré que l'accroissement de la température dans la flamme est essentiellement dû à l'énergie dégagée lors des réactions de formation de l'eau. On peut par exemple redéfinir le profil de fraction molaire de H₂O en fonction du profil de température expérimental (Richter H., 1993) grâce à la relation suivante

$$(X_{\text{H}_2\text{O}})_z = (X_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{GB}} \left(1 - \frac{T_{\text{GB}} - T_z}{T_{\text{GB}} - T_0} \right)$$

où T_z , T_0 et T_{GB} représentent respectivement les températures locale, initiale et dans les gaz brûlés, et où $(X_{\text{H}_2\text{O}})_z$, $(X_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{GB}}$ représentent respectivement la fraction molaire de l'eau calculée à la distance z du brûleur et celle dans les gaz brûlés.

La superposition des profils de fraction molaire de l'eau, respectivement calculé à partir de cette relation et expérimental, permet de déterminer le décalage qui doit être appliqué au profil de température expérimental afin de prendre en compte la perturbation de la sonde de prélèvement. En effet la sonde n'effectue pas une extraction ponctuelle mais elle mesure un champ de concentration.

Lorsque nous imposons le profil de température expérimental au code de modélisation, nous observons un décalage important entre les profils expérimentaux et modélisés notamment ceux de H₂O et CO₂ dans le cas de la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂. Lorsque nous appliquons au profil de température expérimental la méthode proposée par Richter, le modèle ne converge plus. Nous avons dans ces conditions imposé au profil de température expérimental le décalage observé entre le profil expérimental mesuré et celui obtenu par modélisation de H₂O en utilisant le profil de température mesuré. Sur la Figure IV.9., nous avons comparé le profil de température imposé lors de la modélisation de la flamme de CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂ avec le profil de température expérimental mesuré; on observe un décalage entre les deux profils de 0,65 mm. Le profil imposé dans la modélisation est décalé vers le brûleur. Ce décalage est principalement dû au fait que la flamme est beaucoup moins stable dans le cas où CHCl₃ est ajouté. L'effet inhibiteur de CHCl₃ décale la flamme vers les gaz brûlés; les pertes de chaleur, qui stabilisent la flamme, sont alors moins importantes. De plus, la flamme a alors tendance à s'accrocher localement à la sonde de prélèvement.

Dans le cas des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, les profils de température imposés sont les profils expérimentaux; aucun décalage n'a été observé ni imposé aux profils de température bruts.

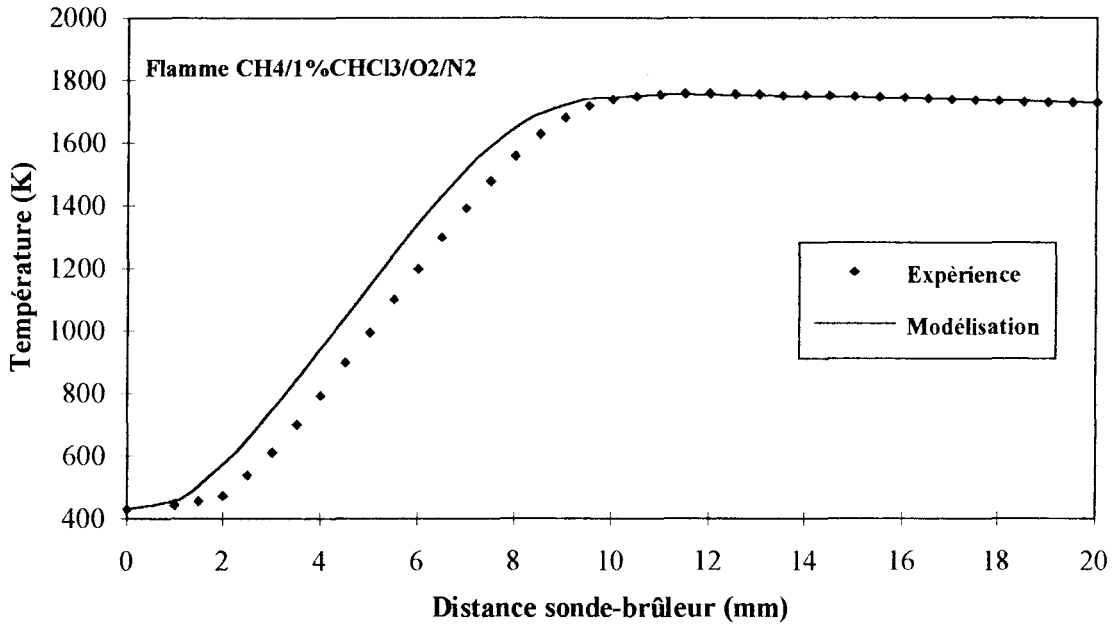


Figure IV.9.: Comparaison du profil de température expérimental brut avec celui imposé dans la modélisation dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

V. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISES: VALIDATION DES MECANISMES.

1. Cas des réactifs et des espèces majoritaires.

Les prédictions du modèle proposé sont comparées avec nos résultats expérimentaux dans le cas des réactifs CH₄, O₂, CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃ et des espèces majoritaires CO₂, CO, H₂, H₂O et HCl sur les Figures IV.10. à IV.13. (traits pleins pour le modèle).

La consommation de O₂ et CH₄ est bien reproduite par le modèle dans les quatre flammes étudiées (Figure IV.10. à IV.13.).

Dans le cas du monochlorométhane CH₃Cl et du trichlorométhane CHCl₃, un décalage vers le brûleur du profil de fraction molaire modélisé par rapport au profil expérimental est observé. Dans le cas de CH₃Cl, malgré la modification de la constante de vitesse de consommation de CH₃Cl,



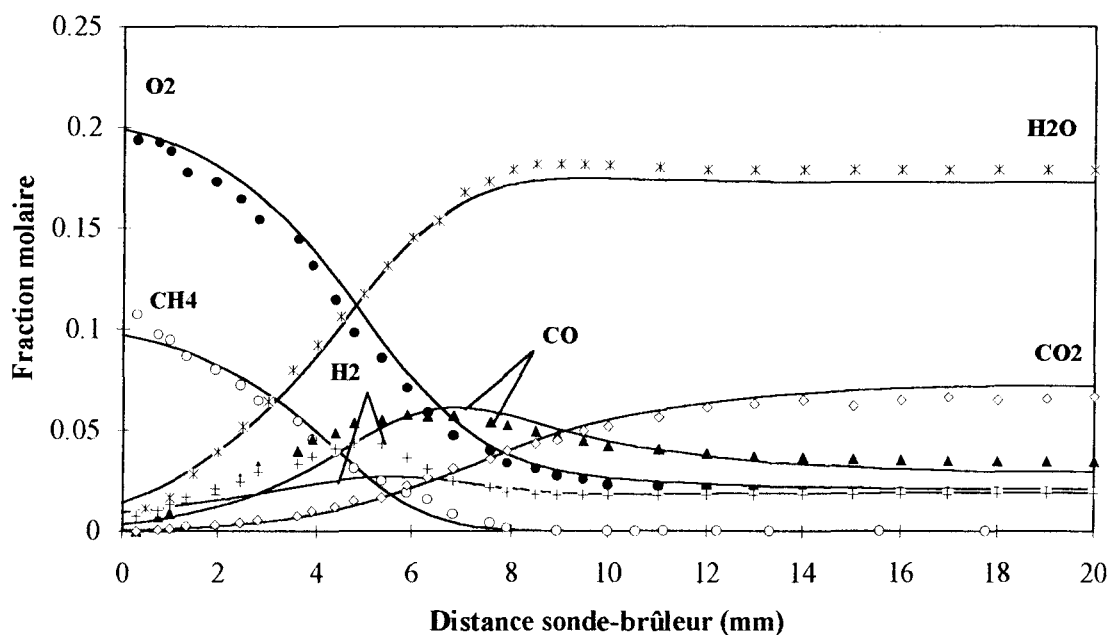
la chimie du modèle est plus rapide. Dans le cas de CHCl₃, le décalage est dû à l'incertitude sur la position du gradient de température (décalage imposé de 0,65 mm).

La consommation du dichlorométhane est bien reproduite par le modèle.

Dans les gaz brûlés, l'évolution et les valeurs des fractions molaires obtenues par modélisation des produits de combustion CO₂, CO, H₂ et H₂O sont en accord avec celles obtenues expérimentalement dans toutes les flammes. Toutefois, dans la zone réactionnelle du front de flamme, un désaccord important est observé entre les fractions molaires maximales expérimentales et simulées de H₂ et CO (différence d'un facteur 1,25 dans le cas de la flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂).

Le modèle reproduit bien l'évolution observée expérimentalement dans le cas du chlorure d'hydrogène dans les différentes flammes. Nous constatons toutefois un décalage du profil expérimental vers les gaz brûlés dans le cas de la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂ (Figure IV.13.).

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$



Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$

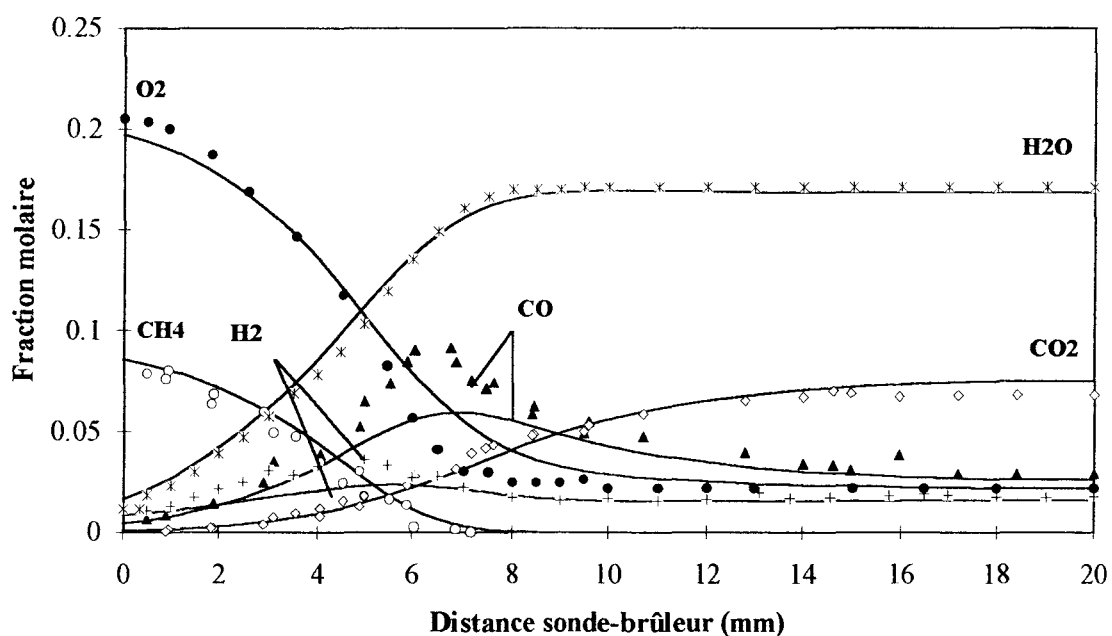
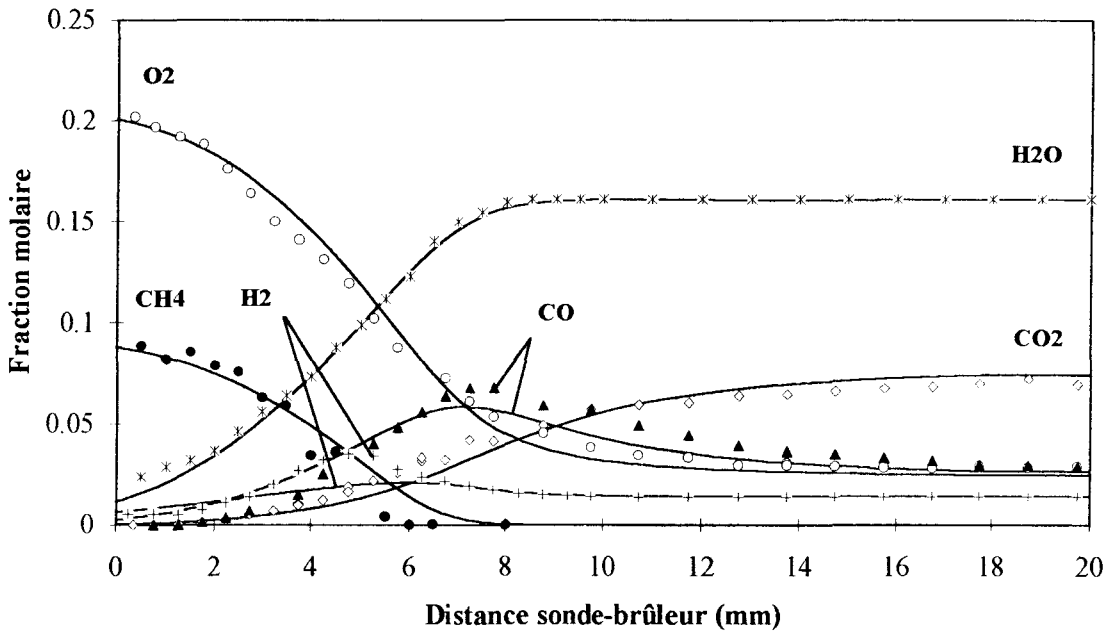


Figure IV.10.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de CH_4 , O_2 , H_2 , H_2O , CO et CO_2 dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$



Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$

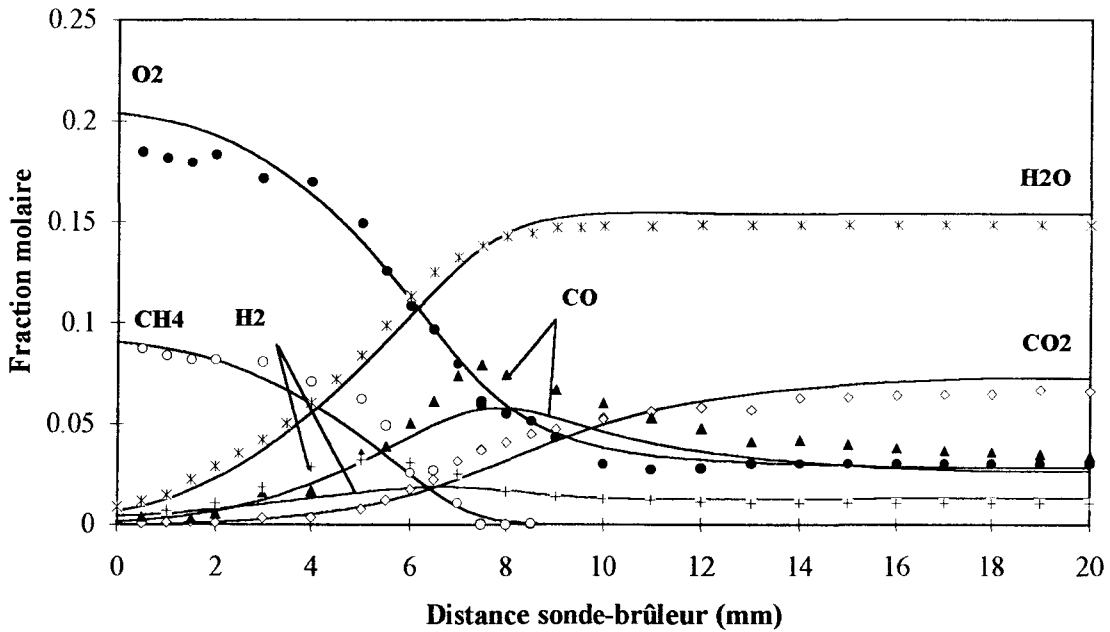


Figure IV.11.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de CH_4 , O_2 , H_2 , H_2O , CO et CO_2 dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

CHAPITRE VI

FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER
MESURE DE O, OH, NO, CH et CClI. PRINCIPES GENERAUX ET METHODE EXPERIMENTALE DE LA
FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER.

1. Principes de la Fluorescence Induite par Laser.	216
2. Méthodes expérimentales.	
2.1. Dispositif expérimental.	219
2.2. Accès optiques.	219
2.3. Source Laser.	221
2.4. Détection et Traitement du signal FIL.	222
3. Conditions expérimentales.	223

II. COMPARAISON DES PROFILS DES ESPECES O ET OH DETECTEES SANS
SONDE PAR FIL ET AVEC SONDE PAR RPE.

1. Problématique du couplage des techniques laser avec les techniques de prélèvement par sonde.	226
2. Profils de l'atome d'oxygène O.	
2.1. Schéma d'excitation de l'atome d'oxygène O.	227
2.2. Evaluation des effets photochimiques et interférences lors de la mesure de O.	228
2.3. Comparaison des profils expérimentaux de l'atome d'oxygène O obtenus par FIL et RPE.	230
3. Profils du radical hydroxyle OH.	231
4. Conclusions.	232

III. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU MONOXYDE D'AZOTE NO.

1. Spectroscopie du monoxyde d'azote NO.	
1.1. Spectre d'excitation.	233
1.2. Spectre de fluorescence.	234

2. Mise en évidence et identification des effets photochimiques dans la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.	234
3. Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence dans la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.	
3.1. Spectre d'excitation.	236
3.2. Spectre de fluorescence.	236
4. Analyse des émissions parasites dans l'ultraviolet.	
4.1. Profils des fragments photolytiques CCl^* et HCl^* .	
4.1.1. Dans les gaz brûlés.	240
4.1.2. Dans le front de flamme.	240
4.2. Identification des espèces sources des fragments photolytiques CCl^* et HCl^* .	244
4.3. Mécanismes probables de photodissociation de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et CHCl_2 .	
4.3.1. Cas du chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.	245
4.3.2. Cas du radical dichlorométhyle CHCl_2 .	245
5. Analyse des émissions parasites dans le visible.	
5.1. Profils des fragments photolytiques CH^* et C_2^* .	246
5.2. Mécanismes probables de photodissociation de C_2H_2 .	246
6. Profils corrigés du monoxyde d'azote NO .	250
7. Conclusion.	253

IV. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU RADICAL CH .

1. Conditions expérimentales.	253
2. Résultats expérimentaux.	255

V. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU RADICAL CCl .

1. Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence.	257
2. Résultats expérimentaux.	259

CONCLUSION.	261
-------------	-----

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de l'introduction de CH_3Cl , CH_2Cl_2 dans le mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ sur la formation des oxydes d'azote. Cette étude spécifique a nécessité d'utiliser la technique expérimentale de Fluorescence Induite par Laser (FIL) dont la sensibilité est adaptée à la détection de NO et du radical CH (espèce clef dans le mécanisme de formation du prompt NO).

Aucunes études expérimentales par FIL n'ont été entreprises à notre connaissance sur la dégradation des composés organochlorés dans une flamme laminaire de prémélange de méthane stabilisée à basse pression. Kenner et col. (1986) ont étudié la photodissociation de composés organochlorés à la longueur d'onde de 193 nm. Lucas et col. (1992) ont étudié la photodissociation par laser ArF à la longueur d'onde de 193 nm des produits de combustion en sortie d'incinérateur comme moyen de dosage des produits chlorés sources. Récemment, Satayapal et col. (1995) ont établi les profils des espèces réactives Cl, CH_2Cl , CH_3 et de HCl dans une flamme laminaire de prémélange $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisée à basse pression en utilisant la technique de REMPI (2+1) (Résonance Enhanced Multiphoton Ionization).

Au cours de cette étude, nous avons été confrontés à des effets photochimiques accrus par la présence d'intermédiaires organochlorés. Une partie de ce travail a été consacrée à la mise en évidence et à l'identification de ces effets ainsi que des espèces sources.

Après avoir présenté les principes généraux de la technique de Fluorescence Induite par Laser, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus par FIL. Les profils des espèces telles que O, OH, NO, CH et CCl ont été établis dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ contenant différents pourcentages de composés organochlorés. Les mesures ont été réalisées en l'absence de sonde de prélèvement.

Les espèces réactives O et OH, également mesurées par RPE, ont été détectées par FIL en l'absence de sonde de prélèvement afin de faire un lien entre les mesures effectuées en présence et en absence de sonde.

I. PRINCIPES GENERAUX ET METHODE EXPERIMENTALE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER.

1. Principes de la Fluorescence Induite par Laser.

La fluorescence induite par laser consiste à exciter une espèce sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser, dont la fréquence est accordée sur celle d'une transition rovibronique de l'espèce. La relaxation de l'espèce ainsi excitée vers des états d'énergie inférieure est la source d'une émission spontanée appelée fluorescence.

La mesure du flux Φ de fluorescence permet d'obtenir la population excitée du niveau N_2 au moyen de la relation

$$\Phi = N_2 \times \frac{\Omega}{4\pi} \times V \times A_{21}$$

avec N_2 : population du niveau 2,
 Ω : angle solide de collection,
 V : Volume d'échantillonnage,
 A_{21} : coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

Le lien entre la population excitée N_2 et la population initiale N_1 (dans l'état électronique fondamental) dépend du type de schéma d'excitation utilisé (Eckbreth, 1988). Les schémas d'excitation d'un atome ou d'un radical par absorption de un ou de 2 photons sont présentés sur la Figure VI.1..

On peut montrer qu'en régime stationnaire la population N_2 s'exprime sous la forme:

• Dans le cas d'une excitation à un photon et d'un schéma à deux niveaux

$$N_2 = N_1 \times \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \times \frac{1}{1 + \frac{U_\nu^s}{U_\nu}}$$

avec N_1 : population initiale du niveau 1,
 N_2 : population du niveau 2,
 B_{12} et B_{21} : coefficients d'Einstein respectivement d'absorption et d'émission stimulée ($J^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-2}$),
 U_ν : densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν ($J \cdot m^{-3} \cdot s$),
 U_ν^s : énergie de saturation ($J \cdot m^{-3} \cdot s$).

L'énergie de saturation U_v^s a pour expression $U_v^s = \frac{A + Q}{B_{12} + B_{21}}$

avec Q : taux de relaxation collisionnelle ou Quenching (s^{-1}),

A : coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (s^{-1}).

En régime de fluorescence linéaire en énergie, on a $U_v \ll U_v^s$. La population du niveau 2 a alors pour expression

$$N_2 = N_1 \times \frac{B_{12}}{A + Q} \times U_v$$

• Dans le cas d'une excitation à deux photons, l'expression de la population du niveau 2 est donnée par la relation

$$N_2 = N_1 \times \frac{W_{12}}{A + Q}$$

avec

W_{12} : probabilité d'absorption simultanée de deux photons entre les niveaux 1 et 2 proportionnelle à I_1^2 , où I_1 est l'intensité du laser par unité de surface.

Remarque: l'expression de la population du niveau 2 est valable dans le cas où l'émission stimulée et les phénomènes de photodissociation et de photoionisation sont négligeables.

Dans la suite de notre travail, les conditions expérimentales ont été ajustées afin d'assurer un régime linéaire d'excitation à un photon pour les espèces OH, NO, CH et CCl et un régime d'excitation à deux photons pour l'atome d'oxygène.

Schéma à 2 niveaux avec excitation par absorption de un photon.

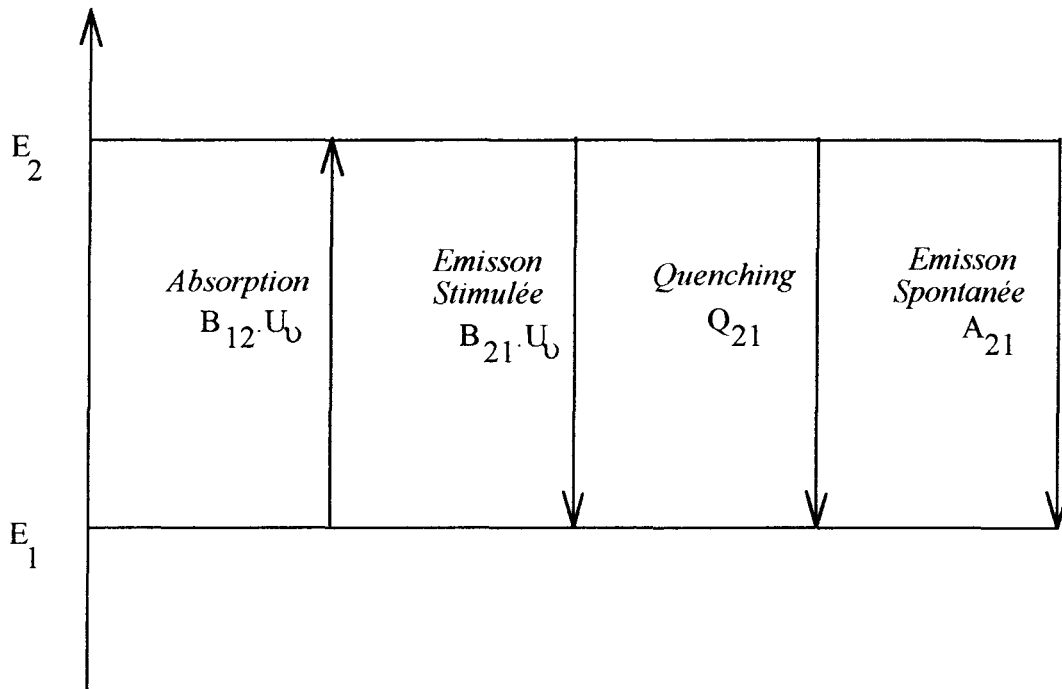


Schéma à 3 niveaux avec excitation par absorption de deux photons.

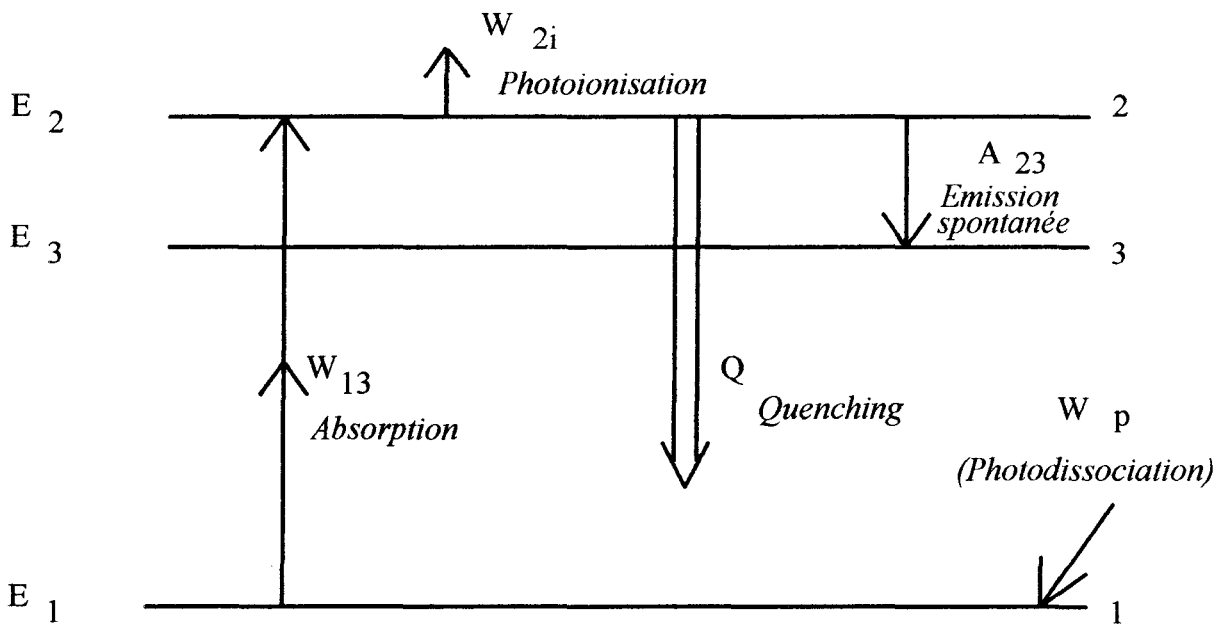


Figure VI.1.: Représentations schématiques de l'excitation d'une espèce par absorption de un ou de 2 photons.

2. Méthodes expérimentales.

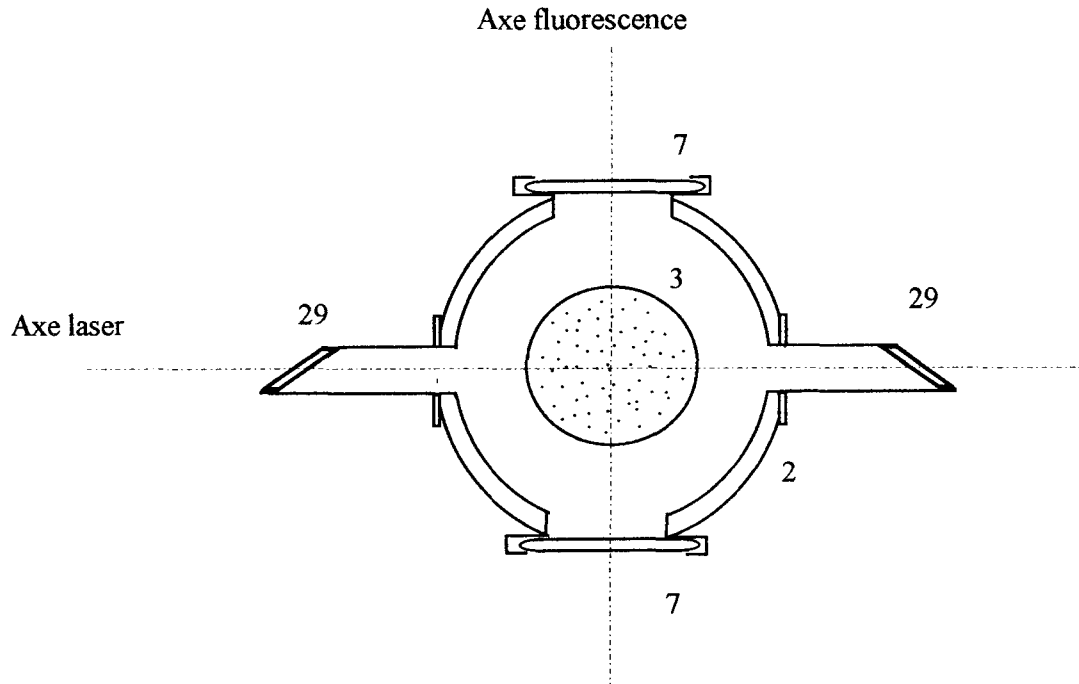
2.1. Dispositif expérimental.

Nous avons adapté le dispositif expérimental décrit précédemment (Chapitre III.I.) à la mesure par fluorescence induite par laser. Le schéma général du dispositif optique que nous avons utilisé pour la réalisation de l'étude est représenté sur la Figure VI.2..

2.2. Les accès optiques.

Les différents accès optiques nécessaires à l'utilisation des méthodes d'analyse optique sont représentés sur la Figure VI.3. selon une coupe transversale. Le dispositif est constitué de quatre hublots (7 et 29) en suprasil facilement accessibles, dont deux placés à incidence de Brewster.

La translation du brûleur est réglée de façon à ce que l'axe laser puisse sonder la flamme sur une hauteur de 20 mm à partir du brûleur. L'analyse du signal de fluorescence est cependant gênée pour des distances inférieures à 4,5 mm à cause de la diminution de l'angle solide de collection.



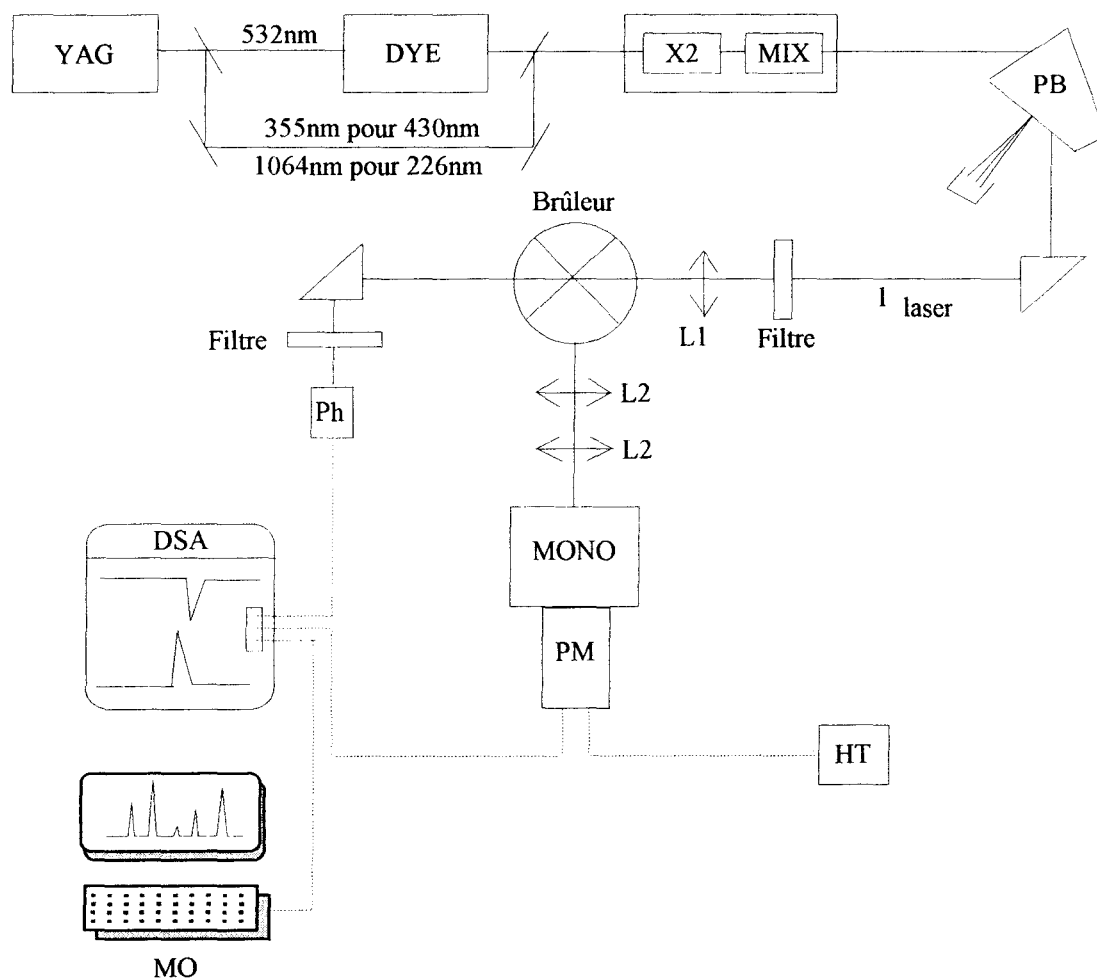
2 : Enceinte étanche

7 : Hublot en quartz suprasil

3 : Tête du Brûleur

29 : Fenêtre de Brewster avec hublot en suprasil

Figure VI.3.: Accès optique de l'enceinte contenant le brûleur.



YAG : Laser YAG Quantel YG 781 C10

DYE : Laser à colorant Quantel TDL 50

X2 : Cristal KDP doubleur de fréquence

MIX : Cristal mixeur de fréquence

PB : Prisme Pellin-Broca

HT : Alimentation haute tension

MO : Micro-ordinateur Kenitec 386SX33

Ph : Photodiode

L1 : Lentille de focalisation (focale = 500 mm)

L2 : Lentilles de détection (focale = 200 mm)

Ph : Photodiode U.V. HAMAMATZU

MONO : Monochromateur Jobin Yvon H25

PM : Photomultiplicateur U.V. ou I.R. Philips

HT : Générateur haute tension

DSA : Analyseur numérique de signaux

Tektronix DSA 602A.

Figure VI.2.: Représentation schématique du dispositif optique.

2.3. Source laser.

La longueur d'onde d'excitation λ_{laser} est obtenue grâce à un laser à colorant accordable pompé par un laser YAG à impulsions (10 Hz). Le laser YAG (Quantel YG 781 C10) émet un faisceau dans l'infrarouge (1064 nm) et est équipé d'une option de doublage et de mixage de fréquence permettant de générer du vert à 532 nm (~ 550 mJ) ou de l'U.V. à 355 nm (~ 230 mJ). Les deux cristaux de doublage et de mixage sont thermostatés à l'aide de résistances électriques afin de limiter les fluctuations d'énergie dues aux variations éventuelles de la température. Un système mécanique de "phase matching" automatique permet d'optimiser leur position.

Le laser à colorant (Quantel TDL 50) peut être pompé par le vert ou par l'U.V. issu du YAG. La cavité oscillatrice permet de rejeter la fluorescence parasite limitant ainsi le problème de fluorescence stimulée amplifiée (ASE) en sortie de colorant. La longueur d'onde est sélectionnée précisément par simple rotation du réseau intra-cavité. Cette sélection peut s'effectuer manuellement ou automatiquement. Le mode automatique permet un balayage précis et continu en longueur d'onde afin d'acquérir les spectres d'excitation. Le faisceau laser est ensuite amplifié dans le préamplificateur et dans l'amplificateur d'énergie.

Le faisceau U.V. est obtenu à l'aide d'options de doublage (X2 : cristal type KDP) et/ou de mixage (MIX : cristal type KDP ou BBO) de fréquence. La position des cristaux est optimisée en temps réel en fonction de la longueur d'onde incidente grâce à un système de positionnement automatique ("Auto-tracking"). Ce mécanisme permet d'effectuer des balayages en longueur d'onde du laser sans se préoccuper de la position du cristal et de s'affranchir des problèmes de dérive thermique de celui-ci.

En sortie de colorant la longueur d'onde d'excitation désirée λ_{laser} est séparée à l'aide d'un prisme Pellin-Broca (PB).

Le faisceau est ensuite atténué si nécessaire (filtres) et focalisé (lentille L1, Figure VI.2.) au centre de l'enceinte dans laquelle est stabilisée la flamme. Les accès optiques (Figure VI.3.) permettent au faisceau de ressortir de l'enceinte pour être détecté par une photodiode (Ph) située en aval du brûleur. Celle-ci contrôle l'énergie du faisceau laser, joue le rôle de voie de référence, et permet le déclenchement de l'acquisition du signal de fluorescence par l'analyseur (DSA).

2.4. Détection et traitement du signal.

Le signal de fluorescence est collecté à 90° par rapport à l'axe laser, et est focalisé (lentilles L2, Figure VI.2.) sur la fente d'entrée d'un monochromateur de 25 cm de focale (Jobin Yvon H25) et de résolution spectrale 0,3 nm. Celui-ci est disposé de manière à ce que la largeur de la fente d'entrée soit parallèle à l'axe laser, permettant ainsi de jouer sur la résolution spatiale de la mesure. Les profils relatifs de toutes les espèces ont été établis avec une largeur de la fente d'entrée de 0,4 mm et une hauteur de 2 mm. La largeur de la fente de sortie peut être modifiée afin de faire varier la bande passante du système de détection pour l'adapter à la mesure. Le monochromateur est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau. Ce système permet ainsi l'acquisition de spectres de fluorescence en gardant la longueur d'onde du laser fixe et le monochromateur balayant spectralement le signal de fluorescence.

A la sortie du monochromateur, un photomultiplicateur (PM) alimenté par un générateur haute tension détecte le signal et l'amplifie. Deux types de photomultiplicateur sont utilisés selon que la gamme spectrale du signal mesuré se situe dans l'U.V. (Philips XP2020Q) ou dans l'I.R. (Philips XP2237).

Le signal de fluorescence amplifié est détecté par un oscilloscope numérique (Tektronix DSA 602A) de bande passante analogique 1GHz et de vitesse d'échantillonnage 2GHz. L'acquisition est déclenchée par le signal issu de la photodiode (Ph). Le DSA permet l'acquisition en temps réel du signal de fluorescence et de la voie de référence. Le DSA peut également être piloté par un micro-ordinateur (MO) ce qui permet de réaliser l'acquisition en temps réel de spectres d'excitation.

3. Conditions expérimentales.

Les conditions expérimentales utilisées pour mesurer les différentes espèces étudiées sont présentées dans le Tableau VI.1. suivant:

Espèce	Transition excitée	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde de collection (nm)	Energie laser utilisée (μJ)
O	$2p^3 3p^1 3P_{2.1.0}$ $\leftarrow 2p^4 3P_{2.1.0}$ $J'' = 2$	225.6	845.0	800
NO	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0-0)$ $Q_1(26)$	225.4	245.5	120
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1-0)$ $Q_1(5)$	282.7	316	10
CCl	$A^2\Delta - X^2\Pi$ Branche Q(0-0)	278.0	278.0	600
CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$ $R1_{cd}(7)$ et $R2_{dc}(7)$	426.8	430	100

Tableau VI.1.: Conditions expérimentales utilisées pour mesurer les différentes espèces étudiées.

L'utilisation de longueurs d'onde appartenant à l'U.V. lointain pour la détection des espèces O et NO par FIL, ainsi que l'utilisation d'énergies laser particulièrement intenses pour la FIL à deux photons, demandent une grande prudence lors des mesures expérimentales. Afin de conserver l'aspect non intrusif de la méthode d'analyse mais également sa très grande sensibilité, il est nécessaire d'établir un compromis dans le choix des différents paramètres expérimentaux.

La présence d'effets photochimiques ou d'interférences lors de la détection d'espèces réactives est gênante puisqu'ils perturbent nécessairement le milieu d'étude, et par conséquent la mesure expérimentale. Les effets photochimiques tels que la prédissociation de l'eau ou la photodissociation de l'oxygène moléculaire, s'accompagnent d'une création artificielle d'atomes d'oxygène O et de radicaux hydroxyle OH augmentant artificiellement la quantité réelle de ces espèces dans la flamme.

D'autres interférences telles que l'excitation simultanée de plusieurs espèces, ou encore la présence d'effets RAMAN, se traduisent expérimentalement par une perte d'intensité laser

dans le volume de mesure, et donc par une diminution du signal de fluorescence collecté. De même, les nombreux transferts d'énergie entre atomes excités et espèces stables ou radicalaires, entraînent systématiquement un dépeuplement du niveau excité et donc une sous-estimation de la quantité réelle de l'atome présente dans le milieu.

Afin de minimiser ces perturbations, il est nécessaire de prendre certaines précautions et d'effectuer les corrections nécessaires des profils expérimentaux bruts.

① Effets Photochimiques.

Pour mettre en évidence les effets photochimiques parasites, nous avons enregistré pour chaque espèce mesurée dans les différentes flammes étudiées les spectres d'excitation et de fluorescence. Nous avons ensuite sélectionné les conditions optimales d'étude (choix de la longueur d'onde d'excitation, de la longueur d'onde de collection du signal de fluorescence ainsi que de l'énergie laser) afin de limiter ou supprimer le cas échéant ces effets. Afin de vérifier l'absence d'effet photochimique, les profils d'une espèce donnée ont été réalisés à différentes énergies laser.

② Régime linéaire.

Pour les espèces NO, O, OH, CCl et CH, nous avons travaillé en régime linéaire de fluorescence. En atténuant progressivement à l'aide de densités neutres, et en collectant simultanément le signal de fluorescence et l'énergie laser (mesurée par la photodiode), nous avons choisi la gamme d'énergie laser correspondant au régime linéaire.

③ Facteur de Boltzmann.

Dans le cas des espèces diatomiques, la population totale N_t est liée à la population N_J sondée par FIL d'après la loi de Boltzmann

$$N_J = N_t \times \frac{g_J \times \exp(-E_J / kT)}{Z_t}$$

ou N_J : Population du niveau J, E_J : Energie du niveau J,
 N_t : Population totale, Z_t : Fonction de partition totale,
 g_J : Dégénérescence du niveau J, T : Température du système.

soit $N_J = N_t \times F_B(J, T)$, avec $F_B(J, T)$: Facteur de Boltzmann.

Pour limiter l'influence de la variation de F_B avec la température, nous avons dans la mesure du possible excité un niveau J pour lequel les variations de F_B affectent peu la forme du profil de la densité de population N_J de l'espèce considérée dans la flamme. Dans le cas contraire (cas du radical hydroxyle OH), les corrections ont été effectuées en prenant en compte les profils de température réalisés sans sonde. Cette correction du facteur de Boltzmann n'a pas été effectuée dans le cas du radical CCl par manque de données énergétiques concernant ce radical.

④ Taux de relaxation collisionnelle Q (Quenching)

La mesure du taux de relaxation collisionnelle Q appelé encore Quenching est obtenue à partir de la décroissance du signal de fluorescence. Dans le cas des espèces OH, NO, CH et CCl, la durée de décroissance était suffisamment longue par rapport à la durée du pulse pour obtenir une mesure fiable de quenching. En général, pour chaque espèce, nous n'avons pas remarqué de modifications importantes de Q en fonction de la position dans la flamme et lors de l'addition d'additifs chlorés. Les corrections des profils des variations éventuelles de Q ne se sont pas avérées nécessaires. Par contre, la désexcitation trop rapide de l'atome d'oxygène O n'a pas permis de mesurer le quenching; dans ce cas, nous avons supposé, comme pour les espèces précédentes, des variations de quenching négligeables.

⑤ Correction de l'angle solide Ω .

Pour les distances inférieures à 4,5 mm au dessus du brûleur, un facteur correctif est appliqué pour tenir compte des variations de l'angle solide de collection. En pratique, cette correction affecte peu nos profils expérimentaux.

Pour chaque espèce mesurée dans les différentes flammes, les profils relatifs ont été obtenus en moyennant le signal de fluorescence sur 512 tirs laser.

II. COMPARAISON DES PROFILS DES ESPECES O ET OH DETECTEES SANS SONDE PAR FIL ET AVEC SONDE PAR RPE.

1. Problématique du couplage des techniques laser avec les techniques de prélèvement par sonde.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, l'introduction d'une sonde de prélèvement dans une flamme peut conduire à diverses perturbations:

- (1) perturbation de l'écoulement hydrodynamique des gaz
- (2) recombinaison éventuelle des radicaux et atomes à la paroi de la sonde de prélèvement
- (3) refroidissement local de la zone de prélèvement.

La géométrie de la sonde de prélèvement, le traitement des parois, ainsi que la forte détente opérée lors du prélèvement permettent de limiter l'influence de la perturbation de l'écoulement et de la recombinaison des radicaux à la paroi de la sonde. Cependant la perturbation thermique est inévitable (dans notre cas, diminution de la température de 300K dans les gaz brûlés) et elle entraîne une stabilisation de la flamme plus loin de la surface du brûleur.

Le couplage des techniques laser et des techniques de prélèvement par sonde nécessite de prendre en compte la perturbation introduite par la sonde de manière à pouvoir comparer ou/et coupler les profils des espèces réalisés avec l'une ou l'autre des méthodes.

Le couplage idéal consiste à réaliser les mesures par FIL en présence de sonde. Mais dans ce cas, il est nécessaire de s'assurer que le volume de mesure par FIL coïncide avec celui prélevé par sonde. Se pose alors le problème de la localisation exacte du volume échantillonné par sonde. Dans une étude antérieure réalisée au laboratoire (Desgroux et col., 1994), une comparaison directe du profil de fraction molaire du radical OH obtenu à la fois par RPE et FIL calibrée par absorption laser dans une flamme de méthanol/air stabilisée à 40 Torr a été réalisée. En rapprochant progressivement le faisceau laser focalisé de l'extrémité de la sonde, il a été montré qu'un bon accord entre les profils RPE et FIL était obtenu pour une distance sonde/faisceau laser de l'ordre de 200 μm . Cependant la forme du gradient du profil de fraction molaire de OH obtenue par RPE montre une pente plus forte que dans le cas de la FIL.

Dans la mesure du possible, il est préférable de réaliser les mesures par FIL en présence de sonde de prélèvement dès lors que l'on peut caler la distance sonde/laser à l'aide d'une espèce de référence échantillonnée par les deux méthodes.

Dans notre étude, le nombre important d'espèces mesurées a nécessité de travailler avec différentes longueurs d'onde et donc différents réglages laser conduisant à une modification inévitable du volume focalisé dans la flamme. Il aurait été difficile de réaliser pour chaque espèce les mêmes conditions d'alignement par rapport à la sonde (et donc les mêmes conditions de perturbations). De plus, il n'est pas évident a priori que la perturbation de la sonde soit identique quelle que soit l'espèce étudiée.

Compte tenu de ces difficultés et incertitudes, nous avons décidé de réaliser les mesures sans sonde de prélèvement, d'autant plus que le positionnement de la sonde juste au dessus du volume laser collecté aurait entraîné des problèmes de diffusion très importants notamment dans l'ultraviolet lointain. Un lien entre les mesures effectuées en présence et en absence de sonde a été établi grâce aux profils de fraction molaire de l'atome d'oxygène O et du radical OH mesurés à la fois par RPE et FIL.

2. Profils de l'atome d'oxygène O.

2.1. Schéma d'excitation de l'atome d'oxygène O.

L'excitation directe de l'atome d'oxygène O par absorption simultanée de deux photons est représentée sur la Figure VI.4..

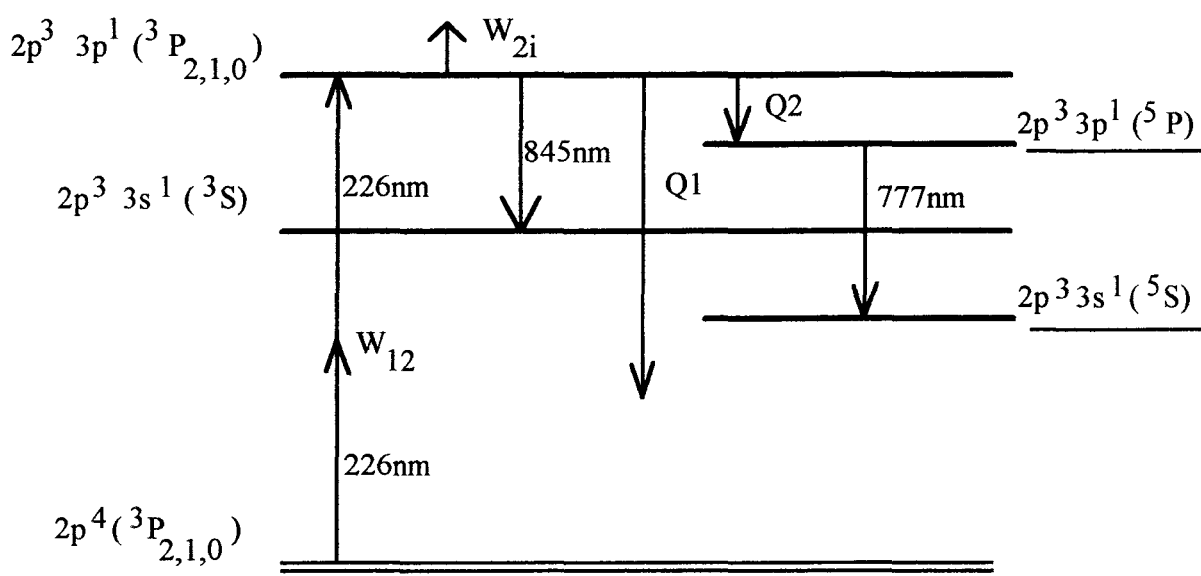


Figure VI.4.: Schéma direct d'excitation de O par absorption simultanée de deux photons.

La transition $2p^3 3p^1 3P_{2,1,0} \leftarrow 2p^4 3P_{2,1,0}$ de l'oxygène atomique est excitée par absorption simultanée de deux photons à 226 nm. La structure fine du niveau électronique fondamental ($J'' = 2$, $J'' = 1$ et $J'' = 0$) est résolue permettant l'excitation des trois composantes. Le signal de fluorescence a été détecté à 845 nm.

2.2. Evaluation des effets photochimiques et interférences lors de la mesure de O.

L'acquisition de spectres de fluorescence dans les gaz brûlés et dans la zone réactionnelle des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ a permis d'évaluer les effets photochimiques et les interférences lors de la mesure de l'oxygène atomique par FIL. Les spectres obtenus dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ en excitant la composante $J'' = 2$ à la longueur d'onde de 226 nm avec une énergie laser de 800 μJ sont présentés sur les Figures VI.5. et VI.6..

Nous constatons une interférence avec l'oxygène moléculaire O_2 , le diazote N_2 et le monoxyde d'azote NO . De plus dans le cas du spectre de fluorescence obtenu dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Figure VI.6.), nous constatons l'apparition de la bande de Swan caractéristique de l'espèce C_2 ainsi que la raie caractéristique de CH à 430 nm.

Certaines raies observées sur la Figure VI.5. ont été identifiées par Gasnot et col. (1997) et peuvent avoir deux origines:

- 1/ Excitation simultanée de O et O_2 due à la largeur spectrale du laser
- 2/ Transfert d'énergie entre l'atome d'oxygène excité et le diazote N_2 (émission issue du Second groupe positif).

L'apparition des raies appartenant à NO observée sur la Figure VI.5. s'explique par le fait que le système électronique $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ (0,0) de NO se situe dans la gamme spectrale d'excitation de O, conduisant à une excitation simultanée de ces deux espèces.

La bande de Swan caractéristique de l'espèce C_2^* et la raie d'émission de CH^* (Figure VI.6.) ont pour origine la photolyse laser de composés hydrocarbonés ou organochlorés intermédiaires. Cette hypothèse est confortée par le fait que la bande de Swan et la raie d'émission de CH^* disparaissent dans le spectre de fluorescence dans les gaz brûlés pour la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. L'identification des espèces sources sera effectuée dans la suite du chapitre.

Les effets photochimiques observés dans l'ultraviolet et le visible ne semblent pas affecter la mesure de O par FIL en collectant le signal de fluorescence à la longueur d'onde de 845 nm. Ceci a été confirmé par l'absence de signal parasite lorsque nous travaillons hors résonance de la transition de O ($J'' = 2$).

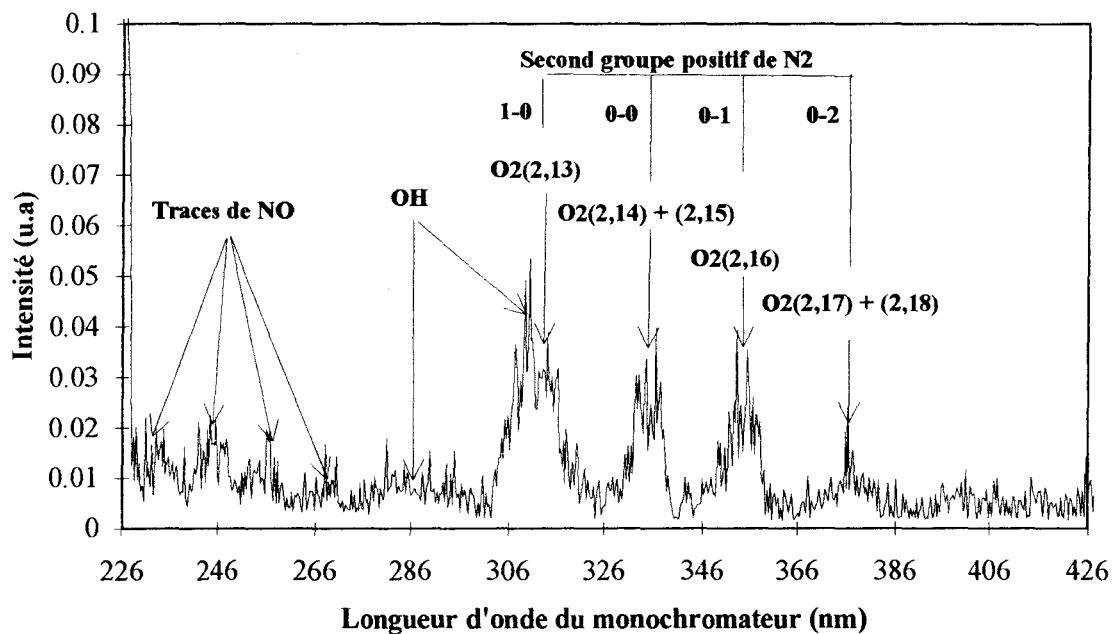


Figure VI.5.: Spectre de fluorescence dans l'ultraviolet lors de l'excitation de la composante $J'' = 2$ de l'atome d'oxygène O dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

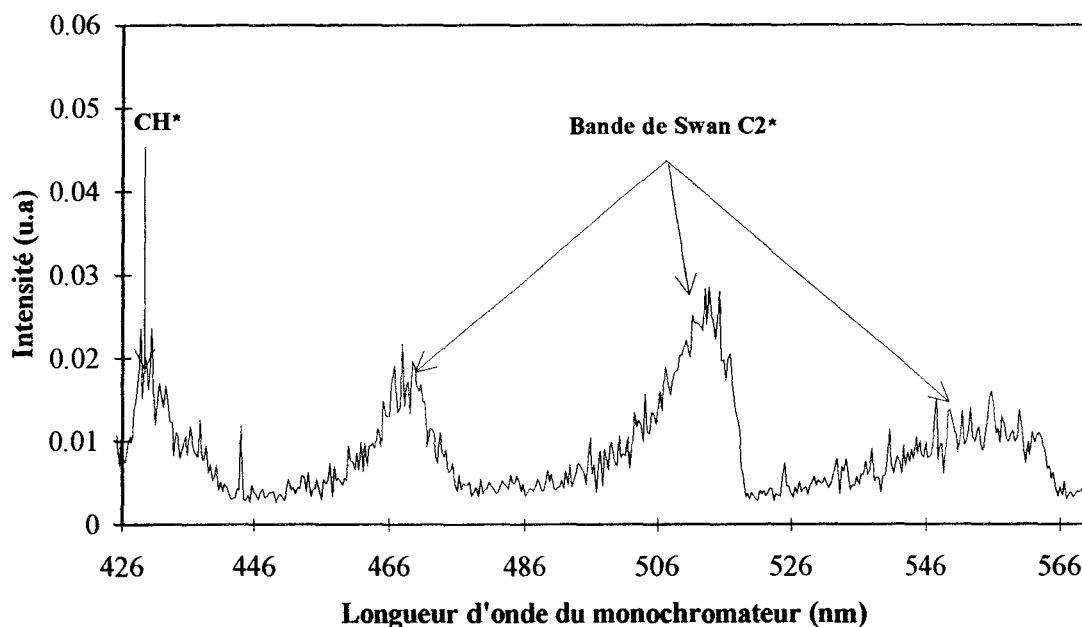


Figure VI.6.: Spectre de fluorescence dans le visible lors de l'excitation de la composante $J'' = 2$ de l'atome d'oxygène O dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

2.3. Comparaison des profils expérimentaux de l'atome d'oxygène O obtenus par FIL et RPE.

Nous avons comparé les profils obtenus par RPE (en présence de la sonde de prélèvement) et par FIL (en absence de sonde de prélèvement) afin d'évaluer la perturbation de la sonde sur la forme des profils et de pouvoir relier les résultats expérimentaux obtenus en présence et en l'absence de sonde de prélèvement. Les différents profils expérimentaux sont présentés sur la Figure VI.7.. Les profils obtenus par FIL et RPE de l'atome d'oxygène O pour une flamme donnée ont été normalisés dans les gaz brûlés à l'aide de l'étalonnage absolu réalisé par RPE.

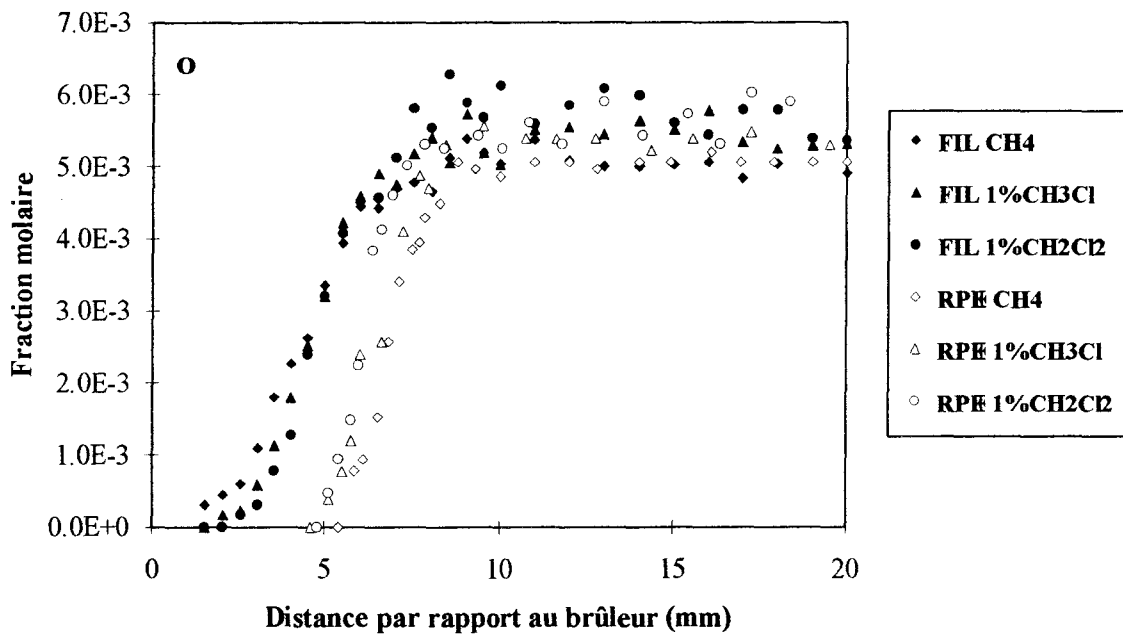


Figure VI.7.: Comparaison des profils de fraction molaire de O obtenus par FIL et RPE dans les flammes CH₄/O₂/N₂, CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂ et CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂.

Nous constatons tout d'abord un décalage vers les gaz brûlés des profils obtenus par RPE. Ce décalage peut être expliqué par la présence de la sonde de prélèvement lors de la mesure par RPE. Le décalage moyen est de 2 mm pour les trois flammes.

Le gradient des profils obtenus par FIL dans le cas des trois flammes étudiées se localise au même endroit dans la zone réactionnelle ($d = 4,75$ mm), ce qui confirme le résultat obtenu par RPE. L'introduction d'un composé organochloré perturbe donc très peu la position du gradient des profils de l'atome d'oxygène O par rapport au brûleur.

3. Profils du radical hydroxyle OH.

Les profils du radical OH obtenus par FIL dans les conditions spectroscopiques données dans le Tableau VI.1. sont comparés avec ceux obtenus par RPE sur la Figure VI.8.. Les profils obtenus par FIL et RPE du radical OH pour une flamme donnée ont été normalisés dans les gaz brûlés à l'aide de l'étalonnage absolu réalisé par RPE.

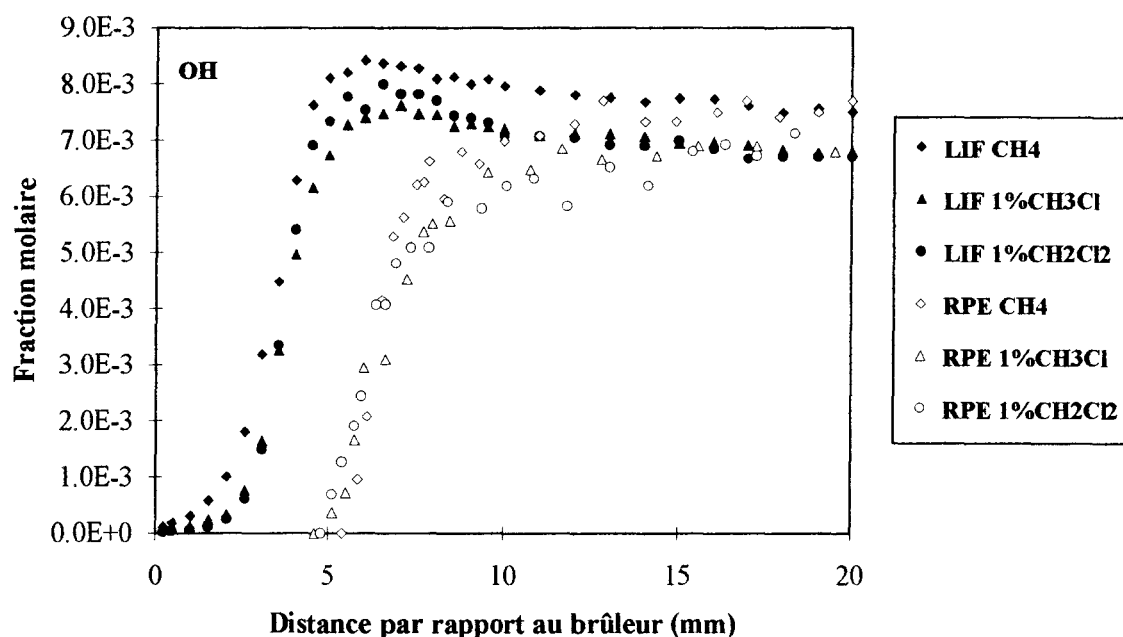


Figure VI.8.: Comparaison des profils de fraction molaire du radical hydroxyle OH obtenus par FIL et RPE dans les flammes CH₄/O₂/N₂, CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂ et CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂.

Nous n'avons pas observé d'émissions parasites lors de l'excitation du radical OH à 285 nm.

Nous constatons tout d'abord un décalage vers les gaz brûlés des profils obtenus par RPE expliqué par la présence de la sonde de prélèvement lors de la mesure par RPE. Le décalage moyen est de 3 mm pour les trois flammes.

Le gradient des profils obtenus par LIF dans le cas des trois flammes étudiées se localise au même endroit dans la zone réactionnelle ($d = 3,75$ mm), ce qui confirme le résultat obtenu par RPE. Comme dans le cas de O, l'introduction d'un composé organochloré perturbe très peu la position du gradient des profils du radical OH par rapport au brûleur.

Les formes et la position des gradients des profils de fraction molaire du radical OH obtenus par FIL ne sont pas identiques à ceux obtenus par RPE (présence de la sonde de prélèvement). Les profils de fraction molaire obtenus par FIL (absence de sonde prélèvement) passent par un maximum contrairement aux profils RPE. En 1981, Stepowski et col. (1981) ont attribué le décalage observé à une perturbation de la rétrodiffusion du radical OH en présence de sonde. Plus récemment, Desgroux et col. (1994) ont observé une corrélation entre le décalage des profils de fraction molaire du radical OH dans une flamme de CH₃OH stabilisée à la pression de 40 Torr et la perturbation thermique de la sonde de prélèvement. Des résultats similaires ont été obtenus par Idir (1995).

4. Conclusions.

Nous constatons un décalage des profils de fraction molaire de l'atome d'oxygène O et du radical hydroxyle OH vers les gaz brûlés lors de la mesure par RPE. Ceci est dû à la perturbation de la sonde de prélèvement (refroidissement local de la flamme, perturbation de l'écoulement des gaz, recombinaison à la paroi de la sonde). Nous avons mis en évidence que la perturbation de la sonde est plus ou moins importante suivant l'espèce mesurée et c'est la raison pour laquelle les décalages observés pour les profils des espèces O et OH obtenus par FIL et RPE ne sont pas généralisables à l'ensemble des espèces mesurées dans les flammes. Cependant, lorsqu'il sera nécessaire d'établir un lien entre les profils sans sonde (FIL) et avec sonde de prélèvement (RPE, CPG-MS, et avec la modélisation), on pourra estimer un décalage moyen de l'ordre de 2,5 mm représentatif de la perturbation de la sonde.

III. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DE L'ESPECE MONOXYDE D'AZOTE NO.

Le monoxyde d'azote est présent en quantité très faible dans les flammes d'hydrocarbures diluées dans l'azote moléculaire. C'est la raison pour laquelle la détection du monoxyde d'azote reste délicate dans des flammes basse pression malgré la grande sensibilité de la technique de fluorescence induite par laser. La spectroscopie du monoxyde d'azote est relativement bien connue car elle est similaire à la spectroscopie du radical hydroxyle OH. Au laboratoire, la technique de détection de NO par FIL a été mise au point dans le cadre d'une étude de la formation de NO dans des flammes de méthane stabilisées à basse pression (Gasnot, 1995).

1. Spectroscopie du monoxyde d'azote NO.

1.1. Spectre d'excitation.

Le monoxyde d'azote NO peut être mesuré par FIL en excitant la transition $Q_1(26)$ du système électronique $A^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$. Cette raie est parfaitement résolue dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ (Figure VI.9.). De plus, le niveau rotationnel $N'' = 26$ est caractérisé par un facteur de Boltzmann relativement constant dans la gamme de température de nos flammes (Gasnot, 1995).

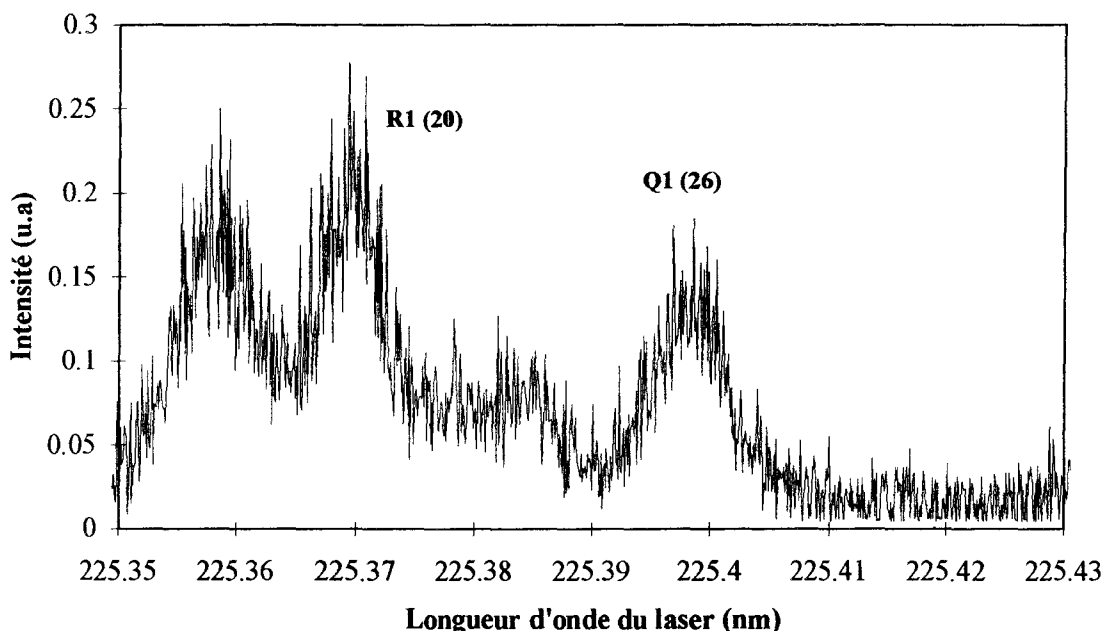


Figure VI.9.: Zone du spectre d'excitation de NO obtenu en excitant le système électronique $A^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$ collecté à 245,5 nm dans la zone réactionnelle de la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

1.2. Spectre de fluorescence.

Le spectre de fluorescence en excitant la transition $Q_1(26)$ du monoxyde d'azote NO dans la zone réactionnelle de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ est présenté sur la Figure VI.10.. Nous observons en plus des raies caractéristiques du monoxyde d'azote, la présence de trois raies à 230-233 nm, 239-241 nm et 248-250 nm, peu intenses, et dont l'identification est délicate. Ces raies ont été identifiées dans des études antérieures. Elles sont essentiellement dues à la diffusion RAMAN de N_2 (239 nm), O_2 (234 nm) et CO_2 (241 nm) (Reisel et col., 1993 et Gasnot, 1995) mais aussi à une interférence avec O_2 (Battles et Hanson, 1995). C'est pourquoi afin de minimiser l'influence de ces interférences, nous avons collecté le signal de fluorescence de NO suivant la transition A-X(0-2) à la longueur d'onde de 245,5 nm.

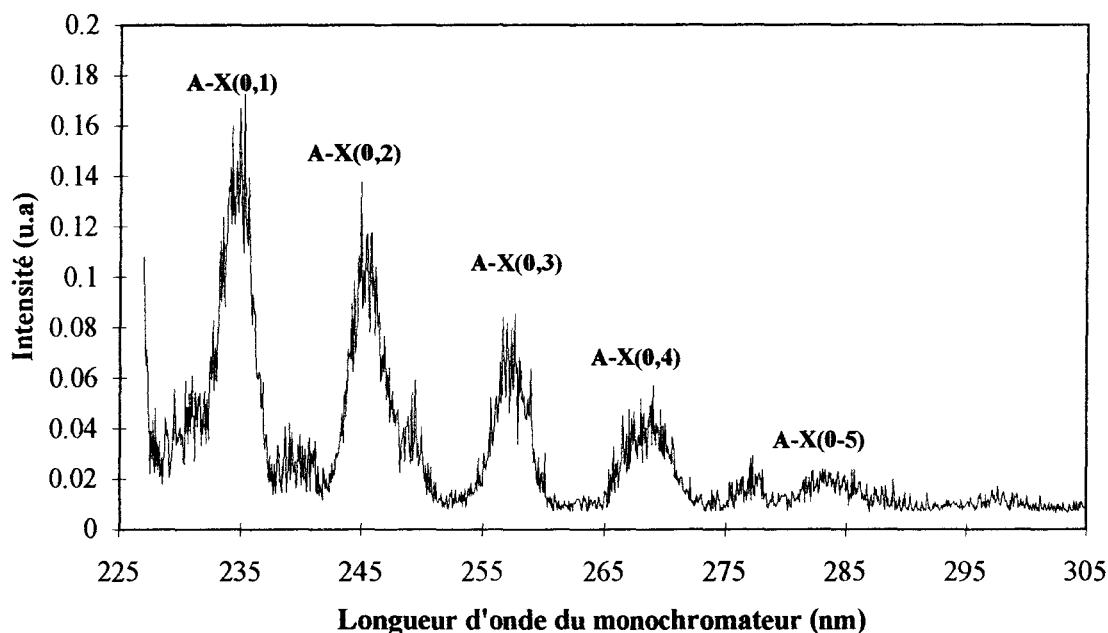


Figure VI.10.: Spectre de fluorescence en excitant la transition $Q_1(26)$ centré à 225.40 nm du système $A^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$ du monoxyde d'azote NO dans la zone réactionnelle de la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

2. Mise en évidence et identification des effets photochimiques dans la flamme de $CH_4/2\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$.

L'acquisition des spectres de fluorescence en excitant la transition $Q_1(26)$ du système électronique $A^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$ dans les flammesensemencées par les composés organochlorés a rapidement mis en évidence l'apparition d'effets parasites caractérisés par des émissions dans la zone spectrale de collection du signal de fluorescence de NO. Afin d'étudier l'origine de ces

raies parasites, nous avons volontairement travaillé avec un pourcentage de CH_2Cl_2 important. Une illustration de ces effets photochimiques est représentée sur la Figure VI.11. où on a représenté les profils bruts de NO obtenus pour différentes énergies laser dans la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

On observe un pic parasite se situant dans la région du front de flamme. Cet effet existe moins nettement dans les flammes de $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$. De plus, l'intensité maximale de ce pic diminue avec le pourcentage de CH_3Cl ou CH_2Cl_2 introduit dans le mélange initial ainsi qu'avec l'énergie laser. Afin d'étudier l'origine de ce pic, nous avons réalisé des spectres d'excitation et de fluorescence en résonance et hors résonance avec l'excitation de NO

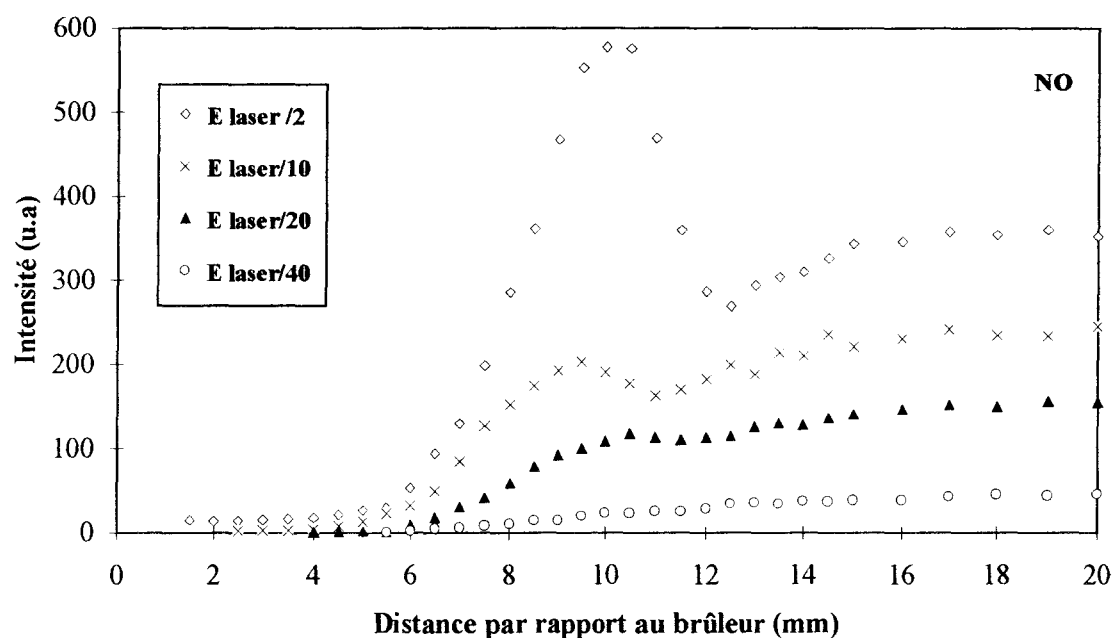


Figure VI.11.: Profils relatifs de NO obtenus en excitant la transition $Q_1(26)$ dans la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ pour différentes énergies laser (E_{laser} de référence = 1,6 mJ).

3. Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence dans la flamme CH₄/2%CH₂Cl₂/O₂/N₂.

3.1. Spectre d'excitation.

Nous avons enregistré le spectre d'excitation du monoxyde d'azote NO dans la flamme CH₄/2%CH₂Cl₂/O₂/N₂ (Figure VI.12.). La transition Q₁(26) n'est plus parfaitement résolue. Le rapport signal/bruit est égal à deux.

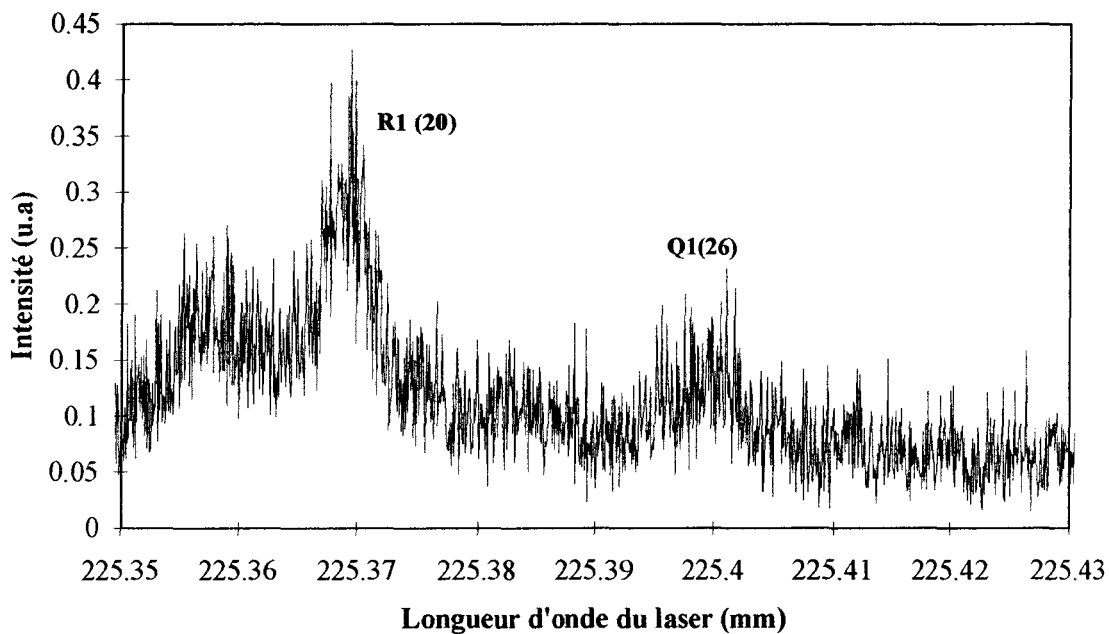


Figure VI.12.: Zone du spectre d'excitation de NO par FIL en excitant le système électronique $A^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$ collecté à 245,5 nm dans la zone réactionnelle de la flamme CH₄/2%CH₂Cl₂/O₂/N₂.

3.2. Spectre de fluorescence.

Le spectre de fluorescence obtenu en excitant la transition Q₁(26) du monoxyde d'azote NO dans la zone réactionnelle de la flamme CH₄/2%CH₂Cl₂/O₂/N₂ est présenté sur la Figure VI.13..

Les raies caractéristiques du monoxyde d'azote NO sont peu résolues. Le rapport signal sur bruit est de deux. De plus, nous constatons la présence de raies caractéristiques des espèces

excitées CCl^* , CH^* , et C_2^* aux longueurs d'onde respectives de 278 nm, 430 nm et la bande de Swan (470, 515, 530 nm).

La présence d'émissions à 230-234 nm, 242-247 nm, 250-257 nm d'espèces difficilement identifiables en résonance ou hors résonance de la transition $Q_1(26)$ de NO (Figures VI.14. et VI.15.) indiquent que nous sommes en présence d'un phénomène de photodissociation dû à l'introduction du faisceau laser (rayonnement ultraviolet) dans le milieu réactif.

Afin de séparer les signaux de diffusion RAMAN et de FIL, nous avons enregistré le spectre de fluorescence en excitant à la longueur d'onde de 224 nm hors résonance des transitions vibrationnelles de NO (Figures VI.15.). Nous observons quatre raies d'émission distinctes à 232 nm, 255 nm, 278 nm (CCl^*), 430 nm (CH^*).

Dans une étude antérieure sur la photochimie des composés organochlorés à 193 nm, Kenner et col. (1986) ont attribué la raie à 232 nm à $\text{HCl} (\text{B}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ et la raie à 255 nm à $\text{HCl} (\text{B}^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Pi)$ ou $\text{Cl}_2 (2^3\Pi_g \rightarrow 1^3\Pi_g)$. Les conclusions de l'analyse qui suit (III.2.2.2. et III.2.2.3.) ont conduit à attribuer l'émission à 255 nm à HCl^* . Ces émissions ont été observées par Lucas et col. (1992) lors de la photofragmentation des composés chlorés présents dans les gaz brûlés d'un incinérateur.

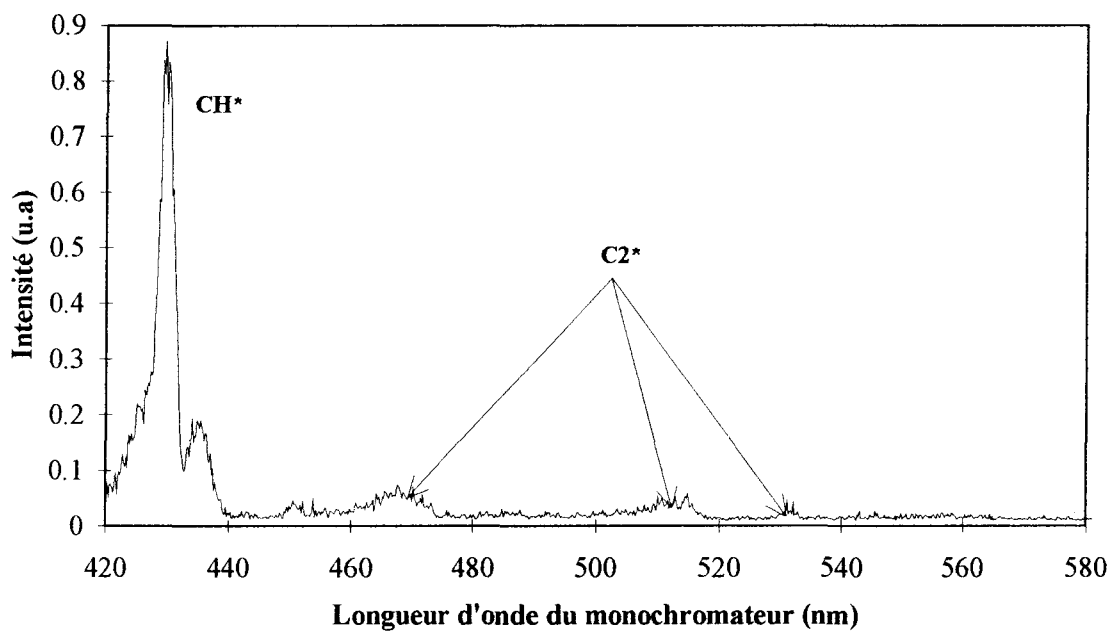
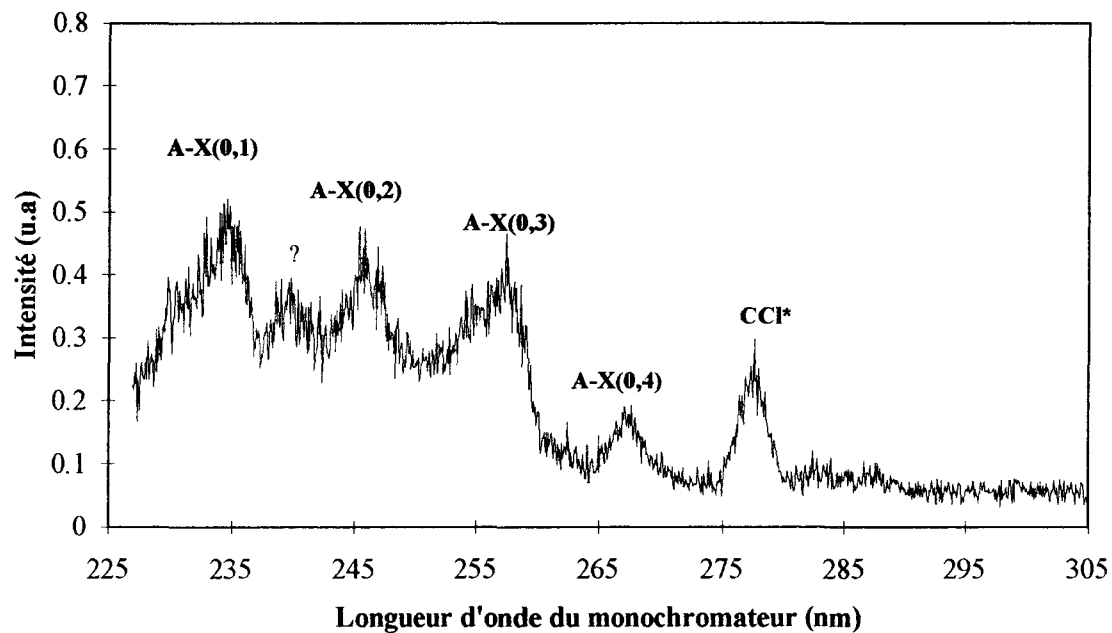


Figure VI.13.: Spectre de fluorescence en excitant la transition $Q_1(26)$ centré à 225,40 nm du système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ du monoxyde d'azote NO dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

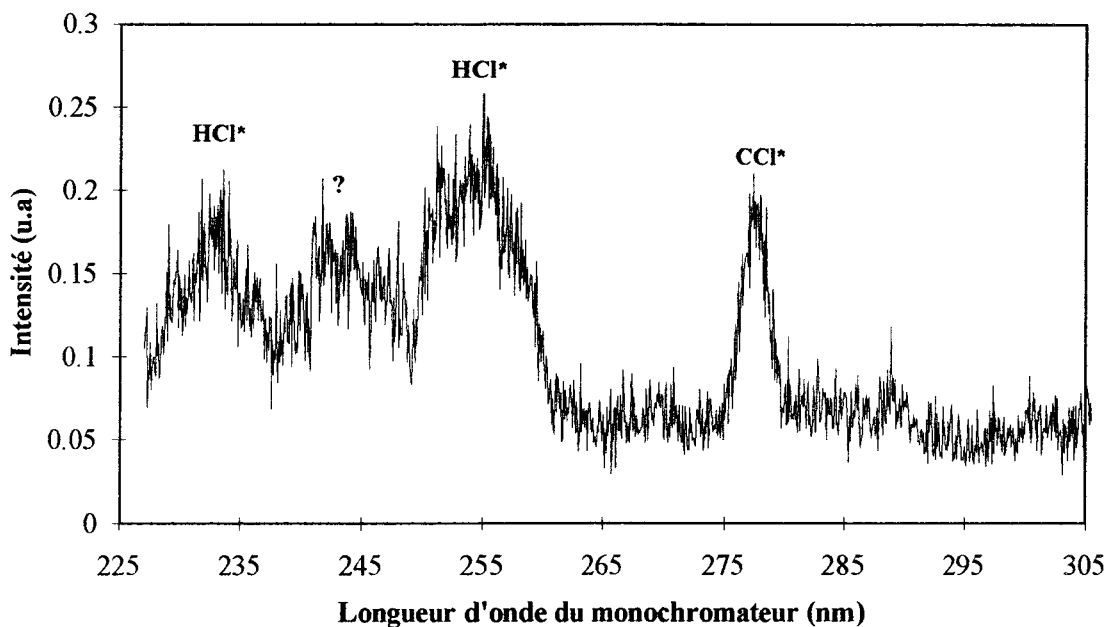


Figure VI.14.: Spectre de fluorescence obtenu en excitant à 225,43 nm hors résonance de la transition $Q_1(26)$ du système $A^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$ du monoxyde d'azote NO dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

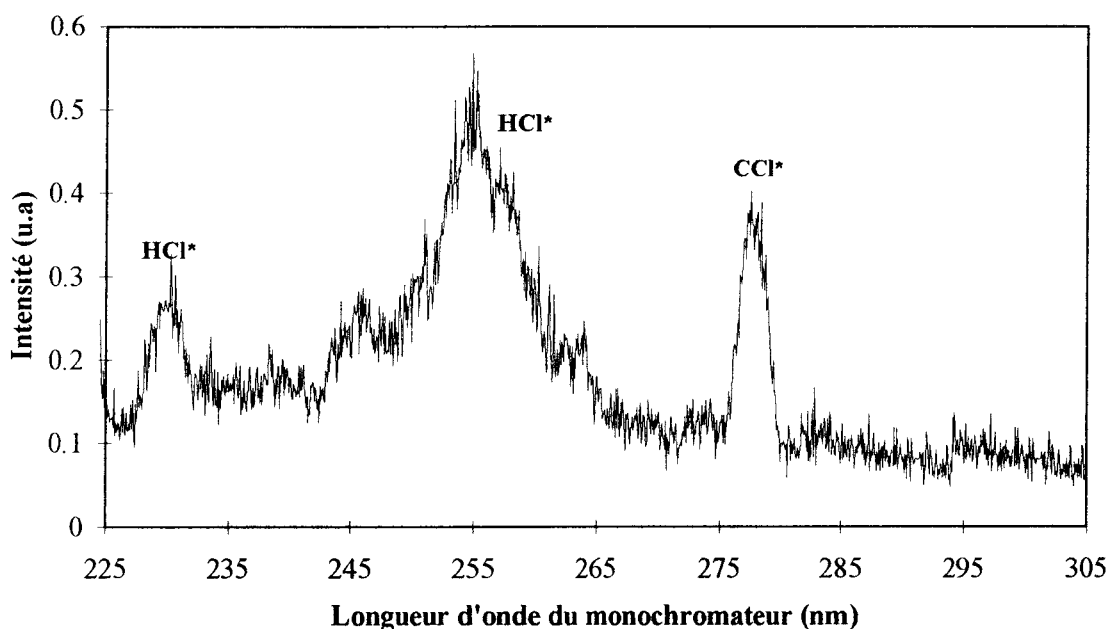


Figure VI.15.: Spectre de fluorescence obtenu en excitant à 224,0 nm hors résonance de la transition $Q_1(26)$ du système $A^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$ du monoxyde d'azote NO dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

4. Analyse des émissions parasites dans l'ultraviolet.

4.1. Profils des fragments photolytiques CCl* et HCl*

Les profils relatifs des émissions collectées à 232 nm (HCl*), à 255 nm (HCl*), à 278 nm (CCl*) ont été établis dans les flammes CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ ou CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ en excitant à la longueur d'onde de 224 nm (Figures VI.16., VI.17. et VI.18.) afin d'identifier les espèces sources des effets photochimiques.

4.1.1. Dans les gaz brûlés.

Dans les gaz brûlés, les signaux de HCl* collectés à 232 et 255 nm sont constants mais il paraît difficile d'en extraire une mesure quantitative étant donnée la faible intensité des signaux. Dans cette région de la flamme, les seuls composés chlorés présents sont le chlorure d'hydrogène HCl et l'atome de chlore Cl. La spectroscopie de l'atome de chlore exclut la possibilité d'une émission aux longueurs d'onde de 232 nm et 255 nm. On doit donc envisager pour ces deux émissions une excitation à deux photons du chlorure d'hydrogène HCl "naturel" issu de la dégradation thermique des composés organochlorés. Le diagramme énergétique simplifié (Figure VI.19.) de HCl montre la possibilité d'exciter le système électronique X¹Σ⁺-B¹Σ⁺ par absorption de deux photons à 224 nm (11 eV). Les émissions collectées aux longueurs d'onde de 232 nm et 255 nm sont alors attribuées aux transitions électroniques respectives B¹Σ⁺-X¹Σ⁺ et B¹Σ⁺-1¹Π.

Récemment, Satyapal et col. (1995) ont mis en évidence la possibilité de l'absorption simultanée de deux photons par HCl lors de la détection de cette espèce par la technique de REMPI (2+1) dans une flamme basse pression CH₄/CH₃Cl/O₂/Ar.

4.1.2. Dans le front de flamme.

Dans le front des flammes CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂, un pic très intense est observé pour le signal de fluorescence de HCl collecté à 232 nm (Figure VI.16.) et 255 nm (Figure VI.17.). Le maximum des émissions collectées à 232 et 255 nm se situe au même endroit pour une flamme donnée et évoluent sensiblement dans les mêmes proportions avec l'augmentation du pourcentage de CH₃Cl ou de CH₂Cl₂ ajouté. Ce pic est moins intense dans les flammes CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂.

La seule excitation à deux photons de HCl "naturel" ne peut expliquer l'intensité du pic observé dans les flammes CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂. Il faut donc envisager la dissociation d'un composé intermédiaire organochloré. Le chlorure d'hydrogène, fragment possible de photolyse

laser, peut alors absorber un photon à la longueur d'onde de 224 nm pour exciter le système électronique $B^1\Sigma^+$ (voir III.4.2.) avec rémission aux longueurs d'onde de 232 et 255 nm.

Le fragment photolytique CCl^* n'a pu être observé dans les flammes $CH_4/CH_3Cl/O_2/N_2$.

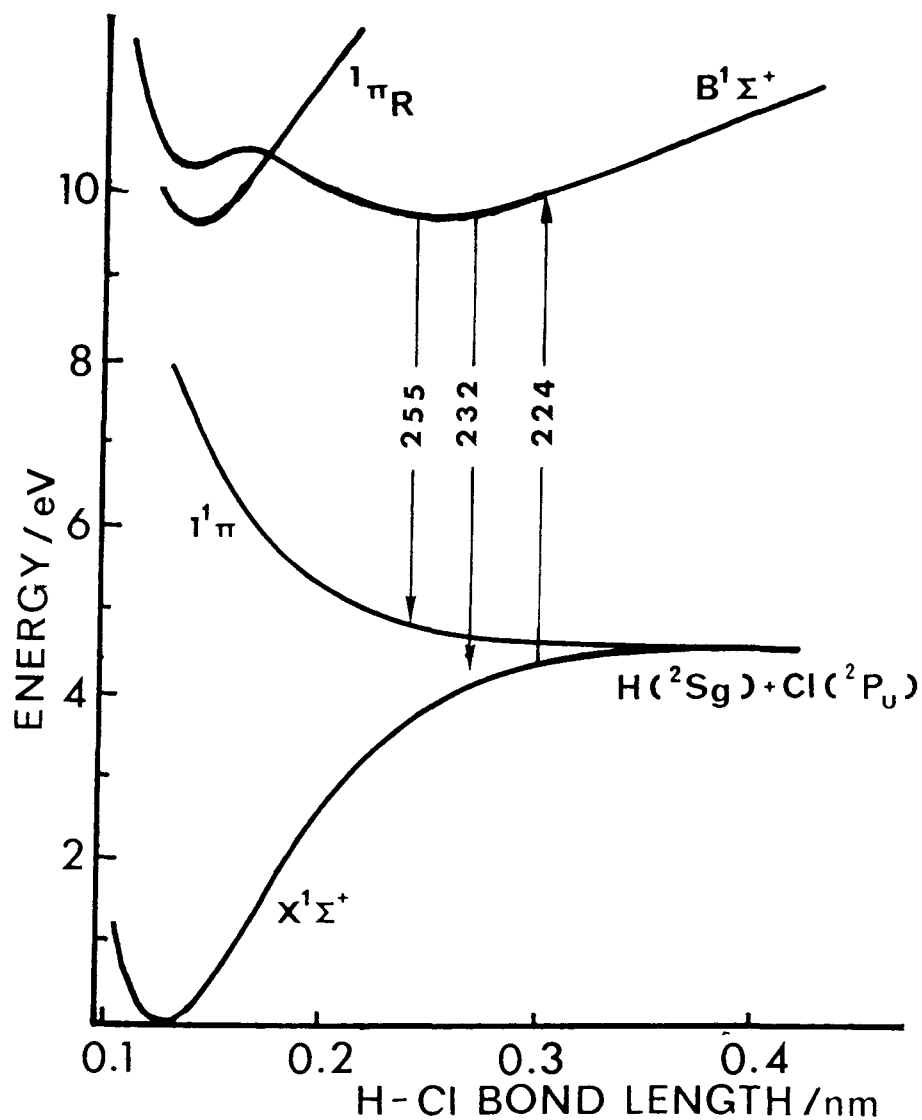


Figure VI.19.: Courbe d'énergie potentielle simplifiée du chlorure d'hydrogène HCl.

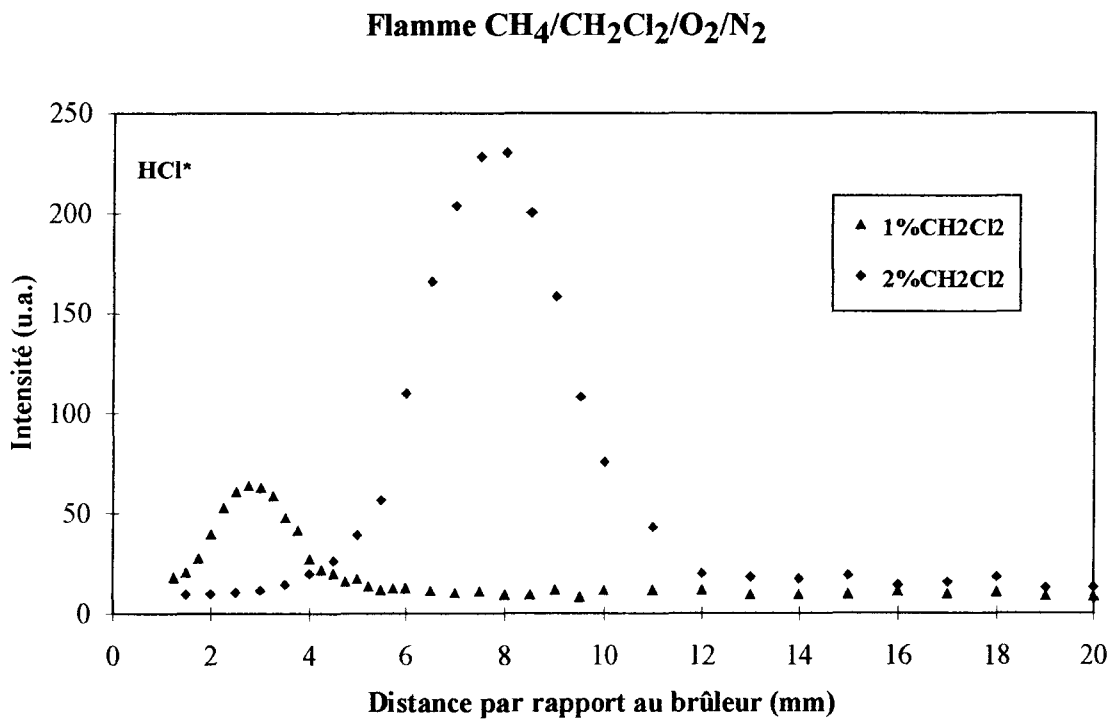
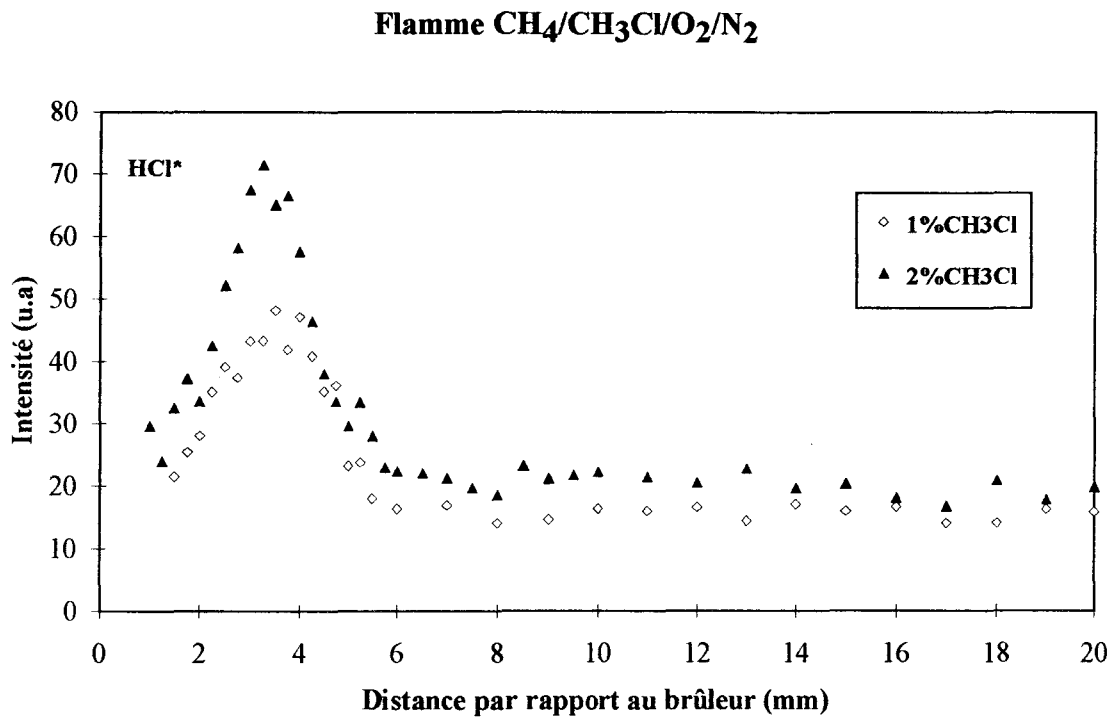


Figure VI.16.: Profils relatifs de HCl^* obtenus en excitant à 224 nm dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ (1% et 2% CH_3Cl) et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (1% et 2% CH_2Cl_2). Le signal est collecté à 232 nm.

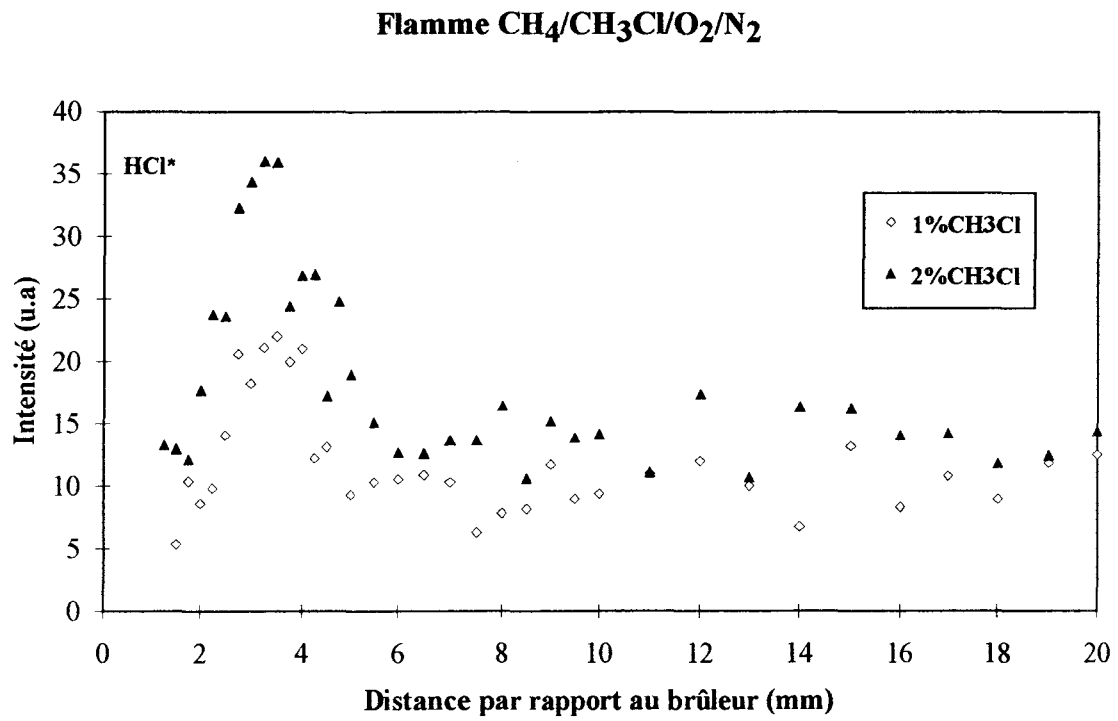


Figure VI.17.: Profils relatifs de HCl* obtenus en excitant à 224 nm dans les flammes CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ (1% et 2% CH₃Cl) et CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ (1% et 2% CH₂Cl₂). Le signal est collecté à 255 nm.

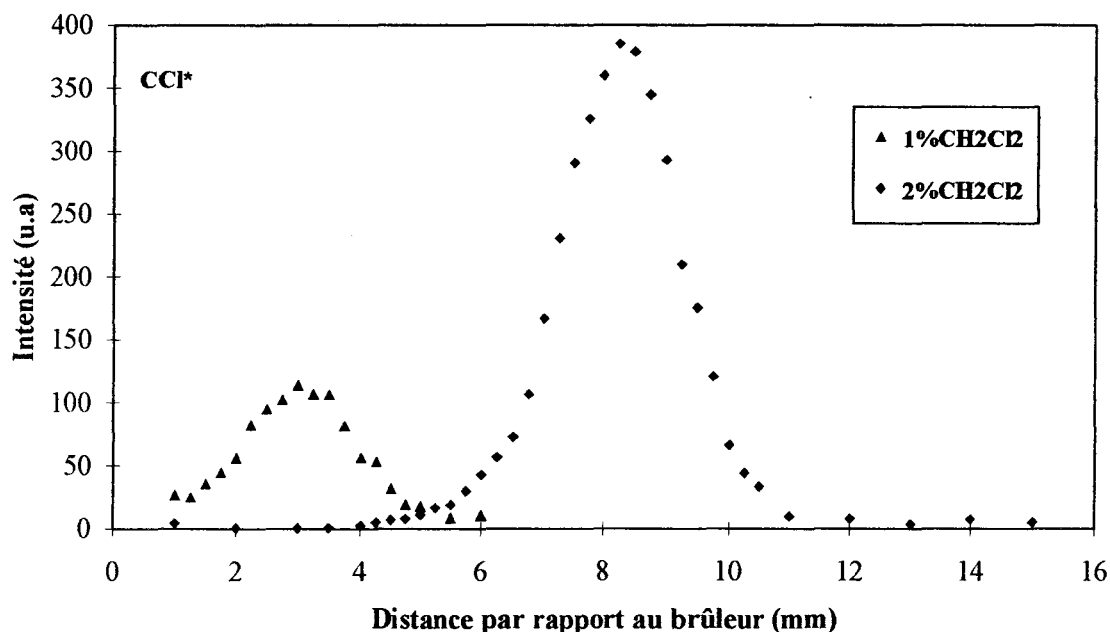


Figure VI.18.: Profils relatifs de CCl^* obtenus en excitant à 224 nm dans la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (1% et 2% CH_2Cl_2). Le signal est collecté à 278 nm.

4.2. Identification des espèces sources des fragments de CCl^* et HCl^* .

Pour sélectionner un candidat possible à la photodissociation, nous avons utilisé les résultats expérimentaux obtenus par couplage prélèvement par sonde et analyse chromatographique ainsi que les résultats obtenus par modélisation. Afin de prendre en compte l'effet perturbateur de la sonde sur la position des profils de fraction molaire, nous avons décalé les profils obtenus par prélèvement par sonde de 2,5 mm vers le brûleur.

Compte tenu de l'analyse des profils relatifs (Figure VI.16. à VI.18.), le candidat à la dissociation par photolyse laser doit:

- se positionner dans la zone réactionnelle
- se trouver en concentration relativement importante (nous avons éliminé les espèces de fraction molaire inférieure à 10^{-5})
- se trouver en concentration plus importante dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ que dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

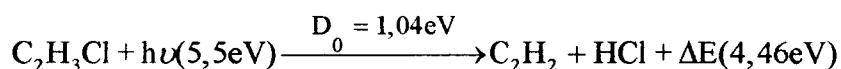
D'autre part, l'énergie de dissociation calculée à partir des enthalpies de formation des espèces impliquées dans le processus de dissociation doit être cohérente avec l'énergie apportée par les photons. Les énergies de dissociation ont été calculées à partir des données thermodynamiques répertoriées dans le Handbook (Lide D.R., 1990).

A partir de ces considérations, nous avons retenu deux candidats: le chlorure de vinyle C_2H_3Cl (mesuré par chromatographie en phase gazeuse) et le radical $CHCl_2$ (espèce non détectée mais présente dans le mécanisme chimique, et dont le profil a été obtenu par modélisation).

4.3. Mécanismes probables de photodissociation de C_2H_3Cl et de $CHCl_2$.

4.3.1. Cas du chlorure de vinyle C_2H_3Cl .

Dans le cas du chlorure de vinyle, le processus de photodissociation le plus probable est le suivant

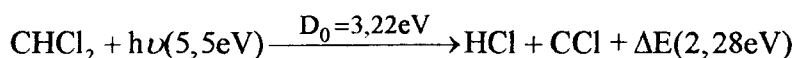


L'énergie $h\nu$ apportée par les photons à 224 nm est de 5,5 eV. Cette énergie est très supérieure à l'énergie nécessaire (1,04 eV) pour photodissocier le chlorure de vinyle. L'énergie résiduelle ΔE ($\Delta E = h\nu - D_0$) peut exciter vibrationnellement le chlorure d'hydrogène HCl. Le fragment excité HCl^* a alors suffisamment d'énergie pour atteindre l'état $B^1\Sigma^+$ de HCl (Figure VI.19.) par absorption d'un photon supplémentaire.

L'énergie résiduelle ΔE peut être aussi répartie sur l'acétylène C_2H_2 qui se photodissocie à son tour pour former C_2^* et CH^* . La photodissociation de C_2H_2 a été étudiée par Mac Donald et col. (1978); ces auteurs ont observé comme produit de la photolyse de C_2H_2 à 193 nm les fragments CH^* et C_2^* . Ce processus de photodissociation de C_2H_2 produit par photolyse laser à partir de C_2H_3Cl dans nos flammes permettrait d'expliquer en partie l'apparition des fragments CH^* et C_2^* .

4.3.2. Cas du radical dichlorométhyle $CHCl_2$.

Dans le cas du radical $CHCl_2$, le processus de photodissociation le plus probable est le suivant



L'énergie résiduelle ΔE peut exciter vibrationnellement le fragment photolytique CCl. Cette espèce peut alors absorber un photon à 224 nm et se désexciter à 278 nm.

5. Analyse des émissions parasites dans le visible.

5.1. Profils des fragments photolytiques de CH* et C2*.

Les profils relatifs des signaux collectés respectivement à 430 nm (CH*, Figure VI.20.) et à 468 nm (C2*, Figure VI.21.) ont été établis dans les flammes CH₄/O₂/N₂, CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ et CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ en excitant à la longueur d'onde de 224 nm afin d'identifier les espèces sources des effets photochimiques. Le signal de C₂* (468 nm) étant très faible dans la flamme de méthane, le profil relatif de cette espèce n'a pu être réalisé.

Les espèces CH* et C₂* ne sont pas détectées dans les gaz brûlés ($d > 10$ mm). De plus, les intensités maximales de ces espèces augmentent lorsque le pourcentage de CH₃Cl ou CH₂Cl₂ ajouté dans le mélange initial croît, ce qui laisse supposer que l'espèce ou les espèces sources de ces fragments sont des composés intermédiaires hydrocarbonés ou chlorohydrocarbonés dont la fraction molaire augmente avec le pourcentage de CH₃Cl ou de CH₂Cl₂ ajouté.

Le candidat ou les candidats à la photolyse laser doivent remplir les critères énoncés précédemment dans le paragraphe III.4.2.. Nous avons représenté dans le tableau VI.2. les positions des maximums ainsi que les intensités ou les fractions molaires correspondantes des espèces susceptibles de remplir ces critères.

	CH ₄ /1%CH ₃ Cl		CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	
	Distance (mm)	Intensité (mV) ou Fraction molaire	Distance (mm)	Intensité (mV) ou Fraction molaire
CH*(430 nm)	3.75	48 mV	3.00	200 mV
C ₂ * (468 nm)	3.50	8 mV	3.00	70 mV
C ₂ H ₂ exp	2.25	5.10×10^{-4}	2.50	6.10×10^{-4}
C ₂ H ₄ exp	1.75	7.80×10^{-4}	1.75	6.90×10^{-4}
C ₂ H ₆ exp	1.75	6.20×10^{-4}	1.75	3.29×10^{-4}
C ₃ H ₆ exp	1.75	1.16×10^{-5}	1.75	1.86×10^{-5}
C ₃ H ₈ exp	1.75	1.86×10^{-5}	1.75	1.84×10^{-5}

Tableau VI.2.: Position des maximums; Intensité des espèces CH*, C₂* et Fraction molaire de C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ et C₃H₈ dans les flammes CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂ et CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂.

L'acétylène est un candidat qui remplit l'ensemble des critères. Les maximums des fractions molaires de l'acétylène augmentent fortement lors de l'introduction de CH_2Cl_2 dans le mélange initial (Chapitre III.III.1.). Toutefois, la position du maximum de C_2H_2 ne correspond pas avec celles des fragments CH^* et C_2^* dans les deux flammes. Mais compte tenu de l'incertitude ($\pm 0,5$ mm) sur le décalage moyen entre les profils mesurés par sonde et sans sonde de prélèvement, nous pouvons considérer que l'acétylène C_2H_2 est une espèce source des fragments photolytiques CH^* et C_2^* . Cependant, il faut noter que l'augmentation des intensités maximales de CH^* et C_2^* est nettement plus importante que l'augmentation de la fraction molaire de C_2H_2 . L'augmentation de l'intensité de CH^* et C_2^* peut aussi être expliquée par la photodissociation de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.4.3.1..

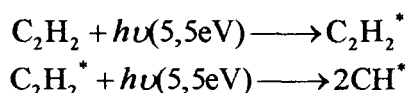
Les autres espèces C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 ne sont pas des candidats à la photodissociation car soit leur fraction molaire diminue (cas de C_2H_4 et C_2H_6) quand le composé chloré est ajouté, soit ils sont présents en quantité trop faible (cas de C_3H_6 , C_3H_8).

5.2. Mécanisme probable de photodissociation de C_2H_2 .

Mac Donald et col. (1978) ont étudié la photodissociation de l'acétylène C_2H_2 à 193 nm. Les produits de la photodissociation sont CH et C_2 . Ils ont proposé différents mécanismes possibles de formation de CH^* et C_2^* . Dans nos conditions, les mécanismes de formation de CH^* et C_2^* sont les suivants:

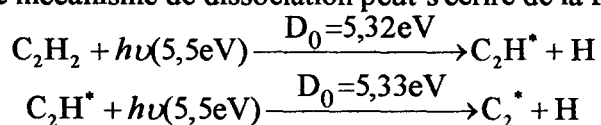
-Cas de CH^*

L'énergie de dissociation de l'acétylène C_2H_2 pour former deux radicaux CH est de 9,92 eV. L'acétylène absorbe un photon (5,5 eV) pour se trouver dans un état excité. L'acétylène excitée C_2H_2^* absorbe de nouveau un photon pour se dissocier et former deux fragments CH^* . Le mécanisme de dissociation peut s'écrire de la façon suivante:



-Cas de C_2^*

L'acétylène C_2H_2 absorbe un photon (5,5 eV) pour se dissocier et former les fragments C_2H et H . Le radical C_2H absorbe un nouveau photon pour se dissocier et former les fragments C_2^* et H . Le mécanisme de dissociation peut s'écrire de la façon suivante:



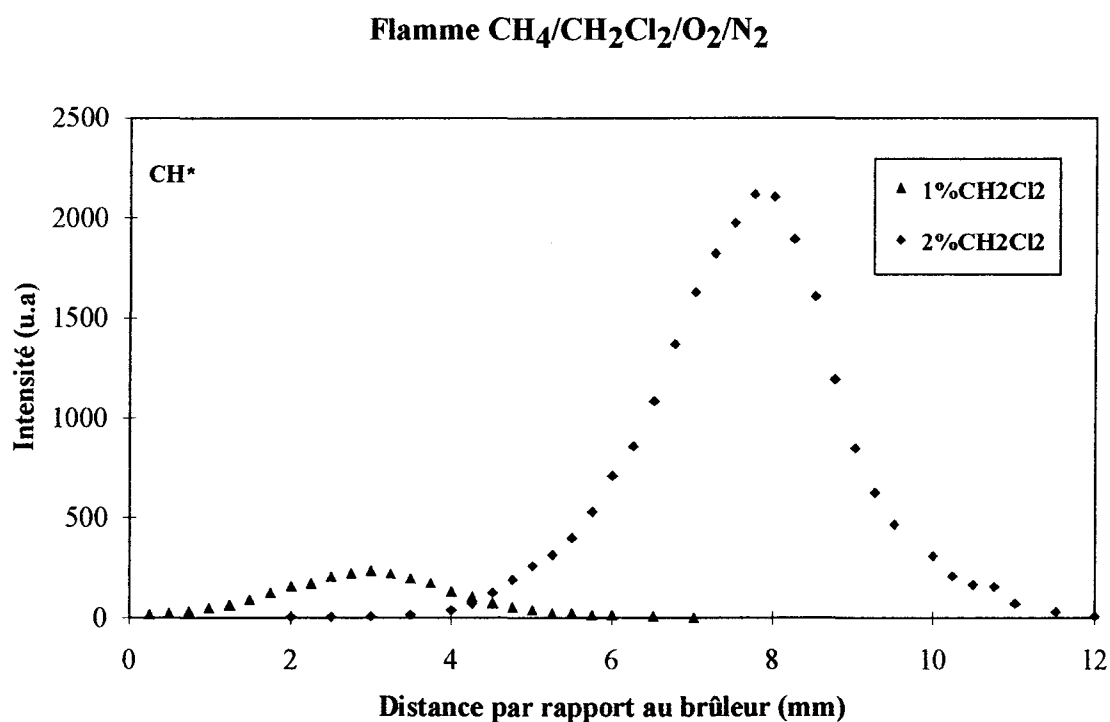
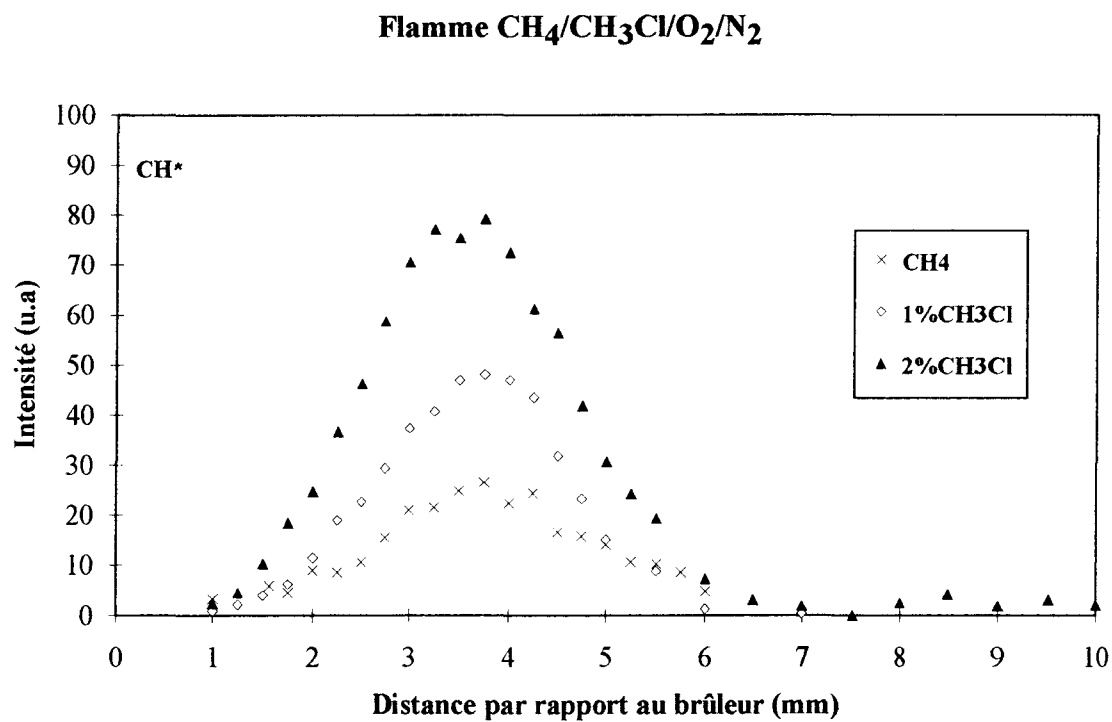


Figure VI.20.: Profils relatifs de CH^* obtenus en excitant à la longueur d'onde de 224 nm dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ (1% et 2% CH_3Cl) et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (1% et 2% CH_2Cl_2). Le signal est collecté à 430 nm.

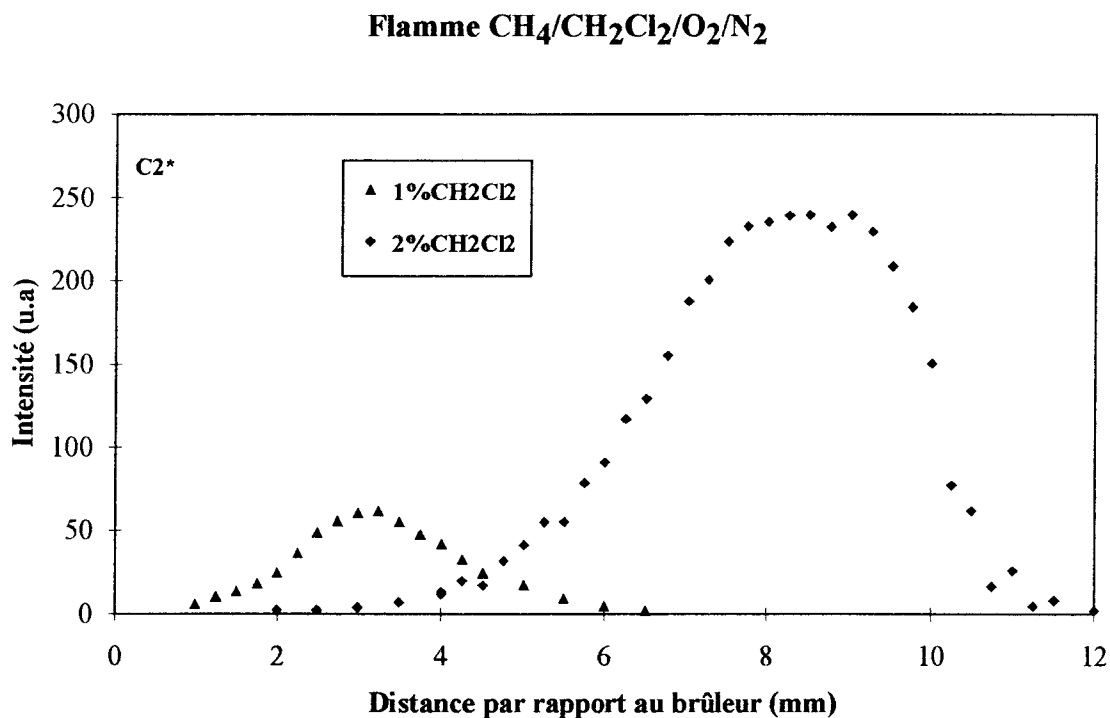
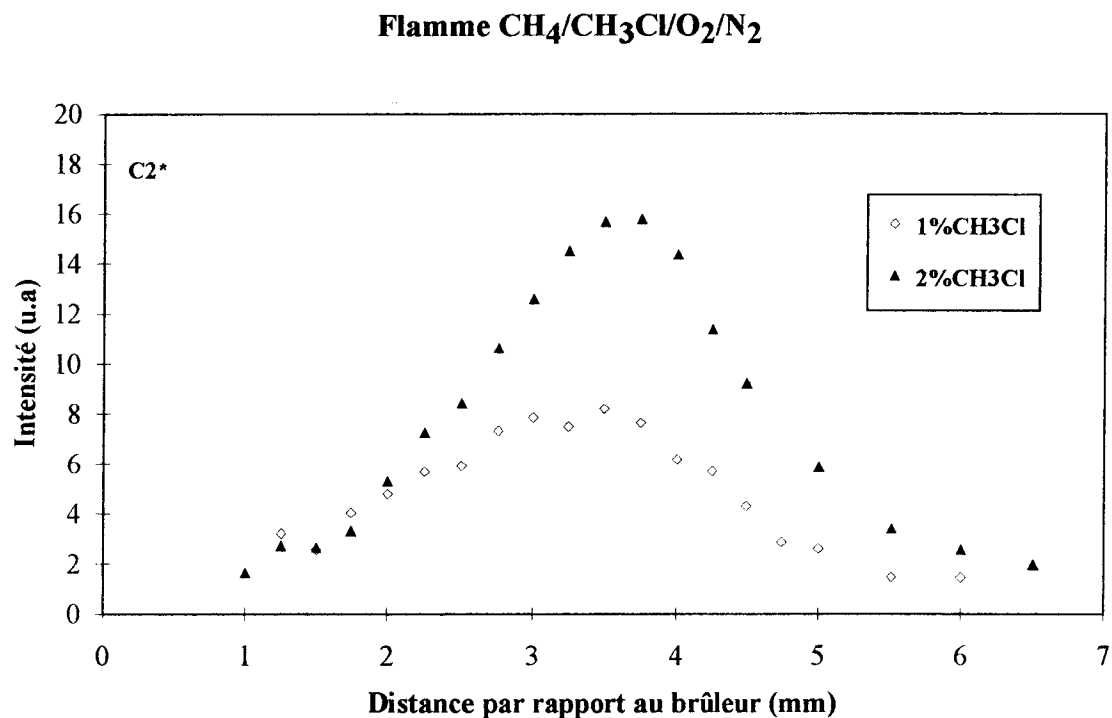


Figure VI.21.: Profils relatifs de C_2^* obtenus en excitant à la longueur d'onde de 224 nm dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ (1 et 2% CH_3Cl) et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (1 et 2% CH_2Cl_2). Le signal est collecté à 468 nm.

6. Profils corrigés du monoxyde d'azote NO.

Pour obtenir le signal spécifique du monoxyde d'azote NO dans les flammes dopées par les composés organochlorés, il suffit de retirer le signal dû aux phénomènes de dissociation collecté à la longueur d'onde de 245,5 nm hors résonance de la transition $Q_1(26)$ au signal en résonance avec la transition $Q_1(26)$ et l'on obtient alors le signal spécifique de NO dans la flamme.

De plus, nous avons travaillé avec une énergie laser de 120 μJ afin de minimiser les effets photolytiques. Les profils de NO ont ainsi pu être établis dans les différentes flammes étudiées. Le calibrage en valeur absolue de la concentration du monoxyde d'azote a été réalisé dans une flamme stoechiométrique méthane/air similaire à la nôtre dans une étude antérieure (Gasnot, 1995). La méthode consiste à ajouter des quantités connues de NO au mélange initial. La comparaison des signaux de fluorescence dans la flamme dopée et non dopée a été réalisée dans les gaz brûlés. La valeur obtenue dans les gaz brûlés pour la flamme de méthane stoechiométrique est de $1,9 \pm 0,8 \times 10^{+12} \text{ cm}^{-3}$ soit environ 8,5 ppm à 40 Torr.

Les différents profils de fraction molaire de NO obtenus en fonction du pourcentage de CH_3Cl ou de CH_2Cl_2 introduit dans le mélange initial sont présentés sur les Figures VI.22. et VI.23..

Flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$

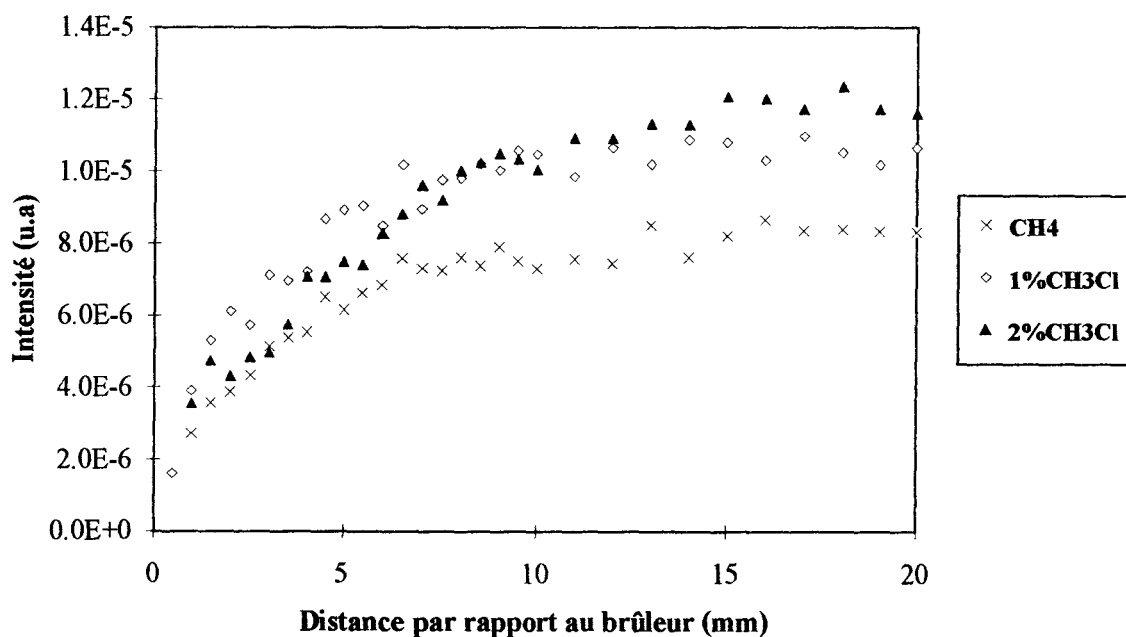


Figure VI.23.: Profils de fraction molaire de NO obtenus dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($0 \leq \% \text{CH}_3\text{Cl} \leq 2$).

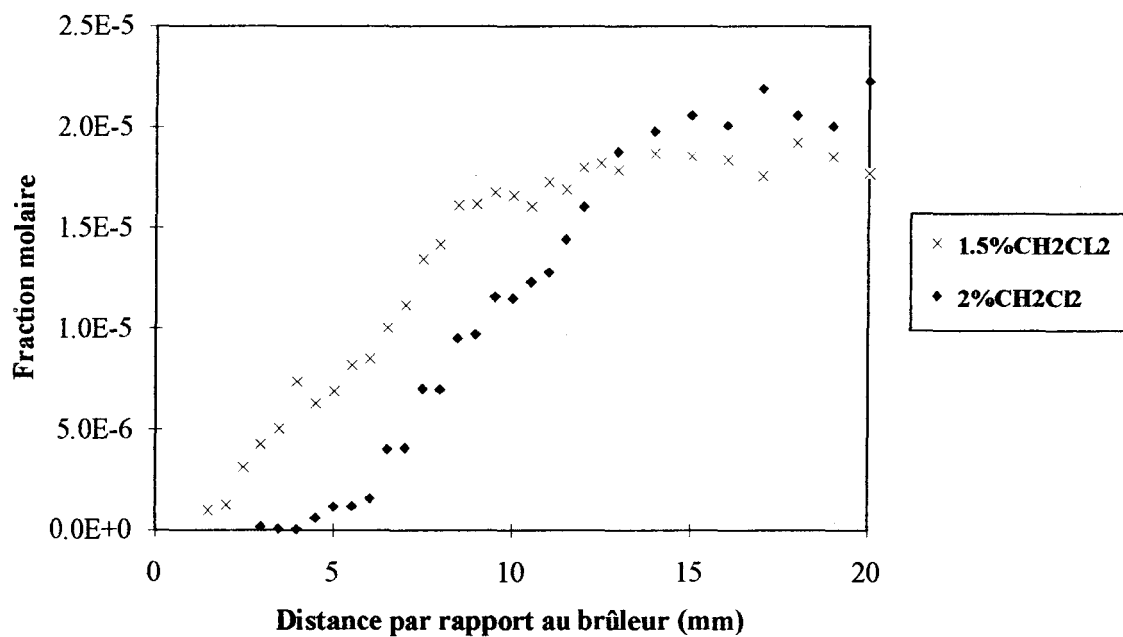
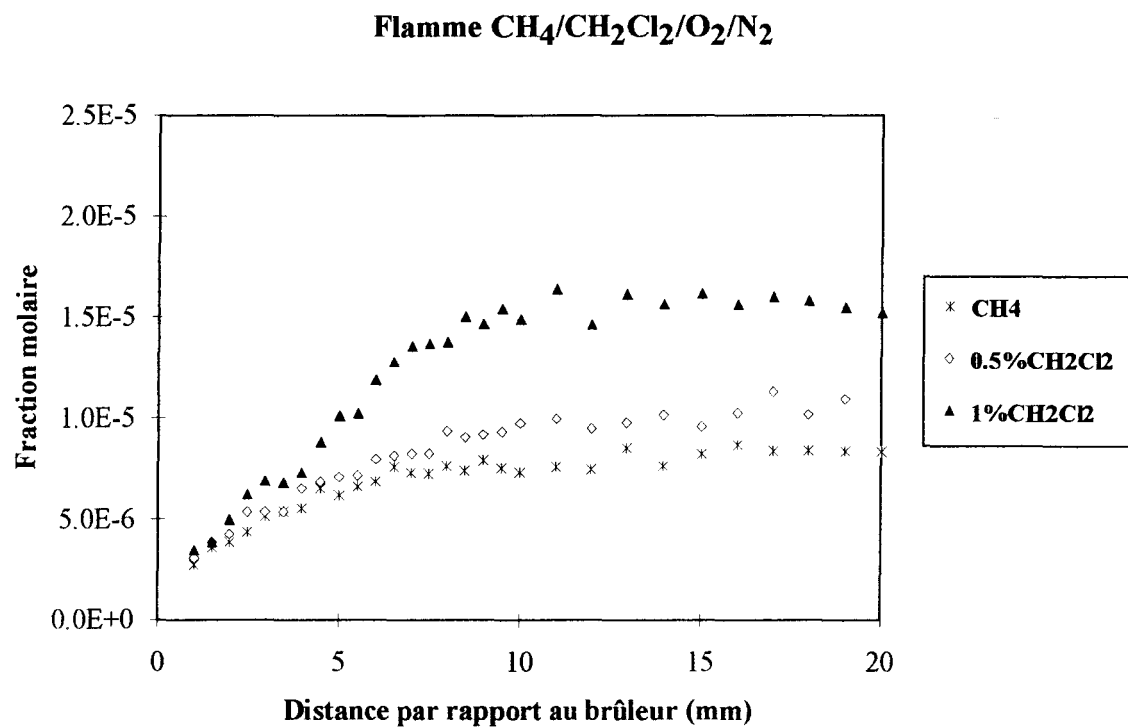


Figure VI.23.: Profils de fraction molaire de NO obtenus dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($0 \leq \% \text{CH}_2\text{Cl}_2 \leq 2$).

Le monoxyde d'azote est formé dans le front de flamme. La quantité de NO obtenue dans les gaz brûlés est constante pour une flamme donnée. Nous constatons une augmentation importante dans les gaz brûlés de la quantité de monoxyde d'azote formé en fonction de l'augmentation du pourcentage de monochlorométhane et de dichlorométhane introduit dans le mélange initial.

La Figure VI.24. représente l'évolution de la quantité de NO formé dans les gaz brûlés en fonction du rapport Cl/H dans chaque type de flamme étudiée. On constate que l'augmentation de NO dépend du composé organochloré introduit dans le mélange initial.

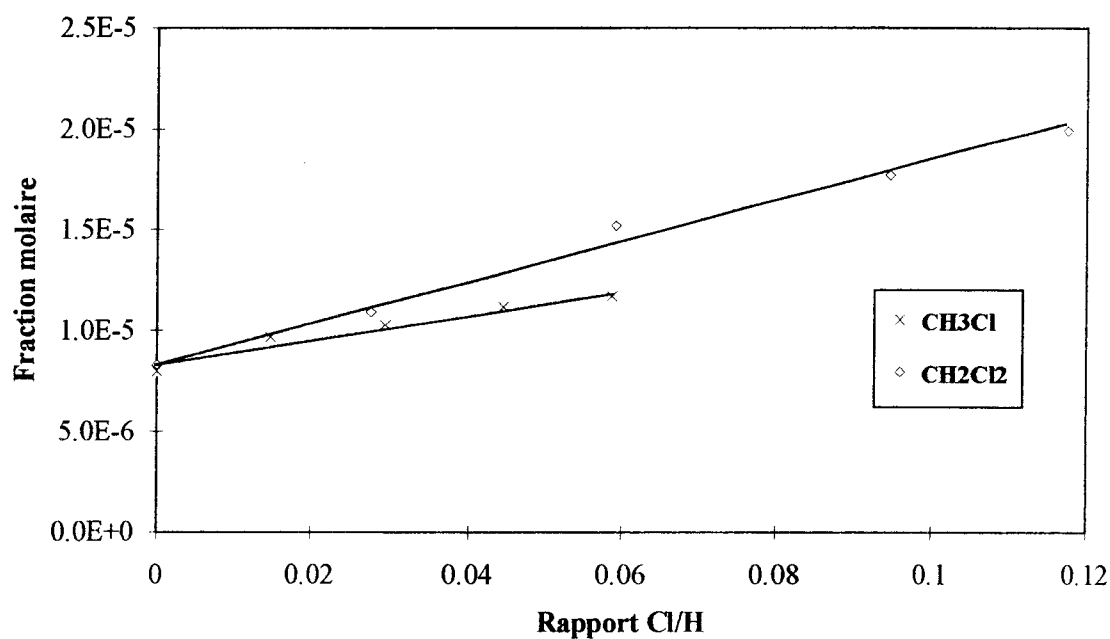


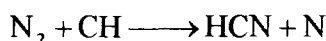
Figure VI.24.: Evolution de la fraction molaire de NO dans les gaz brûlés dans les flammes CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ et CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ en fonction du rapport Cl/H.

7. Conclusion.

Dans les flammes laminaires de prémélange CH₄/Air stabilisées à basse pression, Heard et col. (1992) et Gasnot (1995) ont montré que le monoxyde d'azote était essentiellement produit par un mécanisme du NO-Précoce dont le schéma réactionnel peut être décrit de la façon suivante



Le radical CH joue un rôle déterminant en participant à la réaction d'initiation



En présence d'additifs chlorés, on constate que le monoxyde d'azote se forme dans le front de flamme. De plus, la fraction molaire de NO dans les gaz brûlés est constante. En l'absence d'augmentation notable de la température des gaz brûlés lorsqu'on ajoute un dérivé chloré à la flamme de méthane, ce qui aurait pu favoriser le mécanisme de formation du NO-Thermique, il semble donc que le mécanisme du NO-Précoce soit stimulé lors de l'ajout de composés organochlorés dans le mélange initial CH₄/O₂/N₂.

IV. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU RADICAL CH.

Nous avons étudié l'évolution du radical CH, espèce clef dans la formation du NO-Précoce, dans nos différentes flammes afin de déterminer l'impact des composés organochlorés sur le mécanisme du NO-Précoce.

1. Conditions expérimentales.

Le système électronique A²Δ-X²Π (0,0) de CH est caractérisé par les trois branches R, Q et P centrées respectivement autour de 426, 431 et 435 nm (Figure VI.25.). Dans cette gamme spectrale, le détecteur est également sensible à l'émission propre de la flamme particulièrement intense en présence de CH₂Cl₂. Afin de réduire l'influence de cette émission propre et les problèmes liés à la diffusion du laser, nous avons excité les deux composantes R_{1 cd} (7) et R_{2 dc} (7) du radical CH (Moore et Broïda, 1959) et collecté la désexcitation radiative en centrant la bande passante du monochromateur sur le maximum de la branche Q. Dans ces conditions, nous avons vérifié que le fond continu en provenance de l'émission propre et la contribution des signaux de diffusion au signal collecté à 431 nm (mesure hors résonance) étaient négligeables. Ceci a été confirmé par le fait que les spectres d'excitation (Figure VI.25.)

et de fluorescence (Figure VI.26.) étaient tout à fait similaires dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. Comme nous n'avons pas constaté de variation de la durée de vie du radical CH avec la composition de la flamme, aucune correction de Quenching n'a été effectuée.

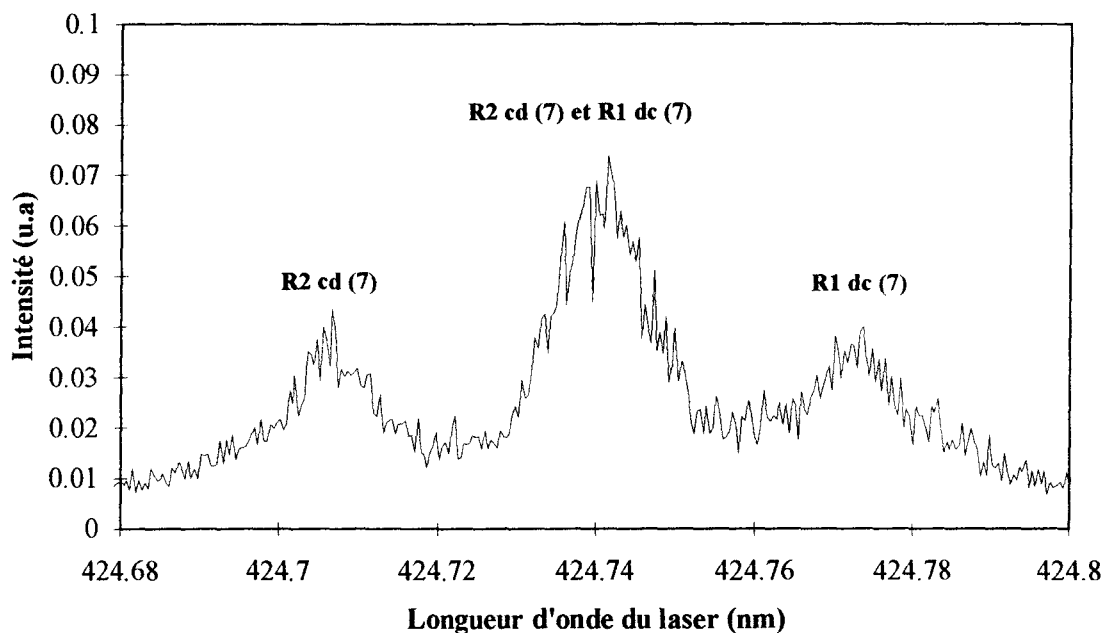
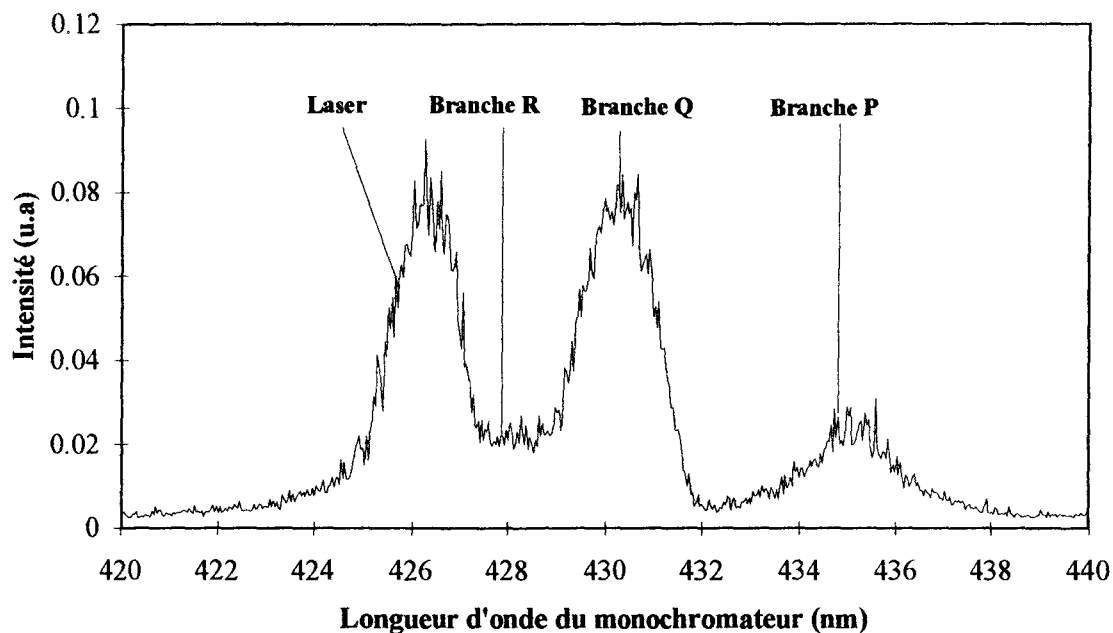


Figure VI.25.: Zone du spectre d'excitation de CH dans la zone réactionnelle des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/2\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.



2. Résultats expérimentaux.

Les profils expérimentaux relatifs du radical CH obtenus dans les différentes flammes étudiées sont présentés sur la Figure VI.28..

Nous constatons une augmentation ainsi qu'un décalage vers les gaz brûlés de la quantité maximale de CH produit lors de l'ajout croissant de monochlorométhane CH_3Cl ou de dichlorométhane CH_2Cl_2 . A rapport Cl/H constant, la quantité maximale de CH produite est différente selon l'espèce chlorée ajoutée (CH_3Cl ou CH_2Cl_2) (Figure VI.27.); elle est plus importante lorsque CH_2Cl_2 est ajouté au mélange initial.

L'augmentation de la quantité maximale de CH lors de l'ajout croissant de monochlorométhane CH_3Cl ou de dichlorométhane CH_2Cl_2 confirme donc la stimulation du mécanisme du NO-Précoce.

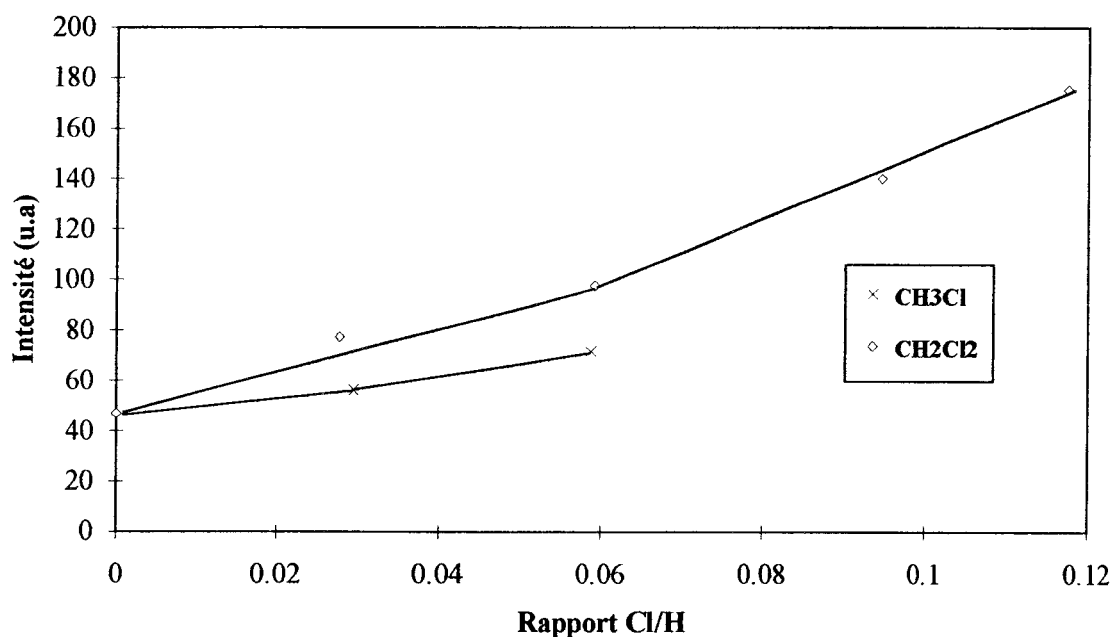


Figure VI.27.: Evolution de la quantité maximale de CH en fonction du rapport Cl/H. Résultats obtenus en excitant les raies non résolues $\text{R1}_{\text{cd}}(7)$ et $\text{R2}_{\text{dc}}(7)$ dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($0 < \text{Cl}/\text{H} < 5,87 \cdot 10^{-2}$) et de $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($0 < \text{Cl}/\text{H} < 0,118$).

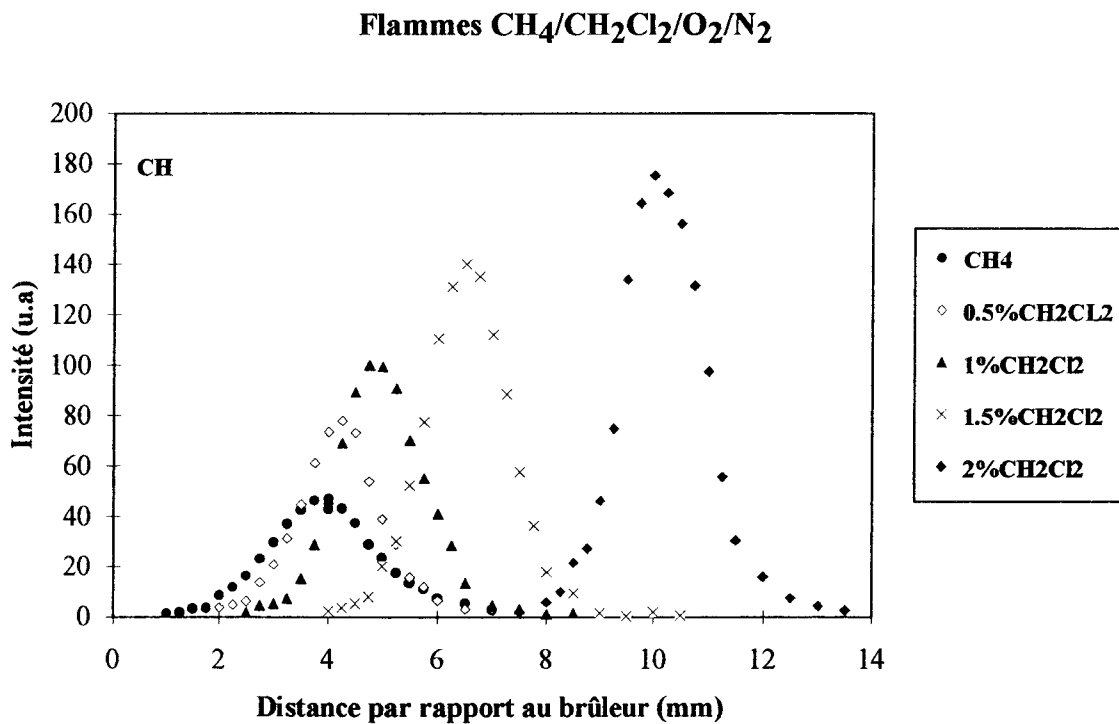
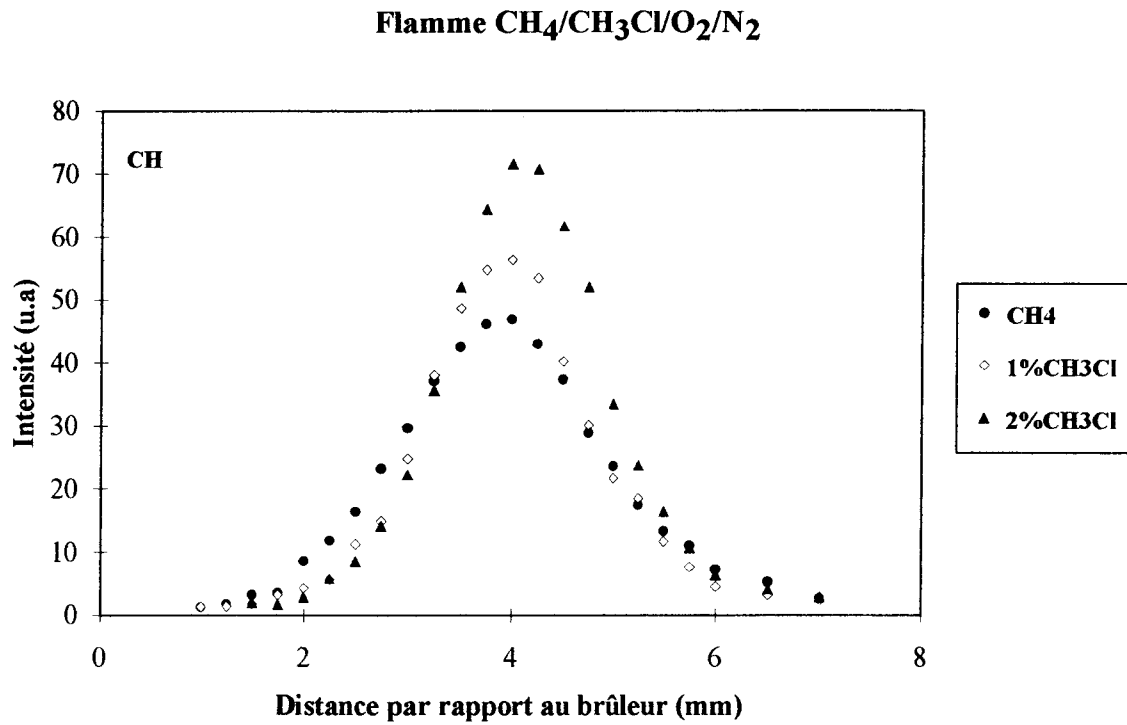


Figure VI.28.: Profils relatifs de CH obtenus en excitant les raies non résolues R1 cd (7) et R2 dc (7) dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

V. ETABLISSEMENT DU PROFIL RELATIF DU RADICAL CCl.

Lucas et col. (1992) ont détecté par FIL le radical CCl produit artificiellement suite à la photolyse des produits de combustion de composés organochlorés en sortie d'un incinérateur. A notre connaissance, le radical CCl "naturel" n'a jamais été détecté dans des flammes dopées par des composés organochlorés en utilisant la technique de FIL. Nous avons mis en évidence et étudié l'évolution du radical CCl dans les différentes flammes ensemencées par des composés organochlorés.

1. Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence.

Nous avons fait l'acquisition du spectre d'excitation (Figure VI.29.) du radical CCl dans la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ en excitant le système électronique $\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$. Les raies du spectre d'excitation ont été identifiées à partir des travaux de Melen et col. (1983).

Nous observons pour le spectre d'excitation une structure rotationnelle et vibrationnelle résolue. Le signal de fluorescence collecté étant plus important lors de l'excitation de la branche Q selon la transition vibrationnelle (0-0), nous avons choisi d'exciter la branche Q(0-0) et de collecter la fluorescence à la même longueur d'onde (Figure VI.30.).

Le principal inconvénient de collecter le signal de fluorescence à la même longueur d'onde que l'excitation est la contribution du signal de diffusion Rayleigh au signal de fluorescence collecté. Nous avons évalué la contribution maximale du signal de diffusion Rayleigh à 1,2% du signal de fluorescence du radical CCl dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ pour une énergie laser de 0,6 mJ; cette contribution est donc négligeable.

Nous avons établi les profils relatifs du radical CCl en excitant la transition vibrationnelle Q(0-0) du système électronique $\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$ avec une énergie laser de 600 μJ .

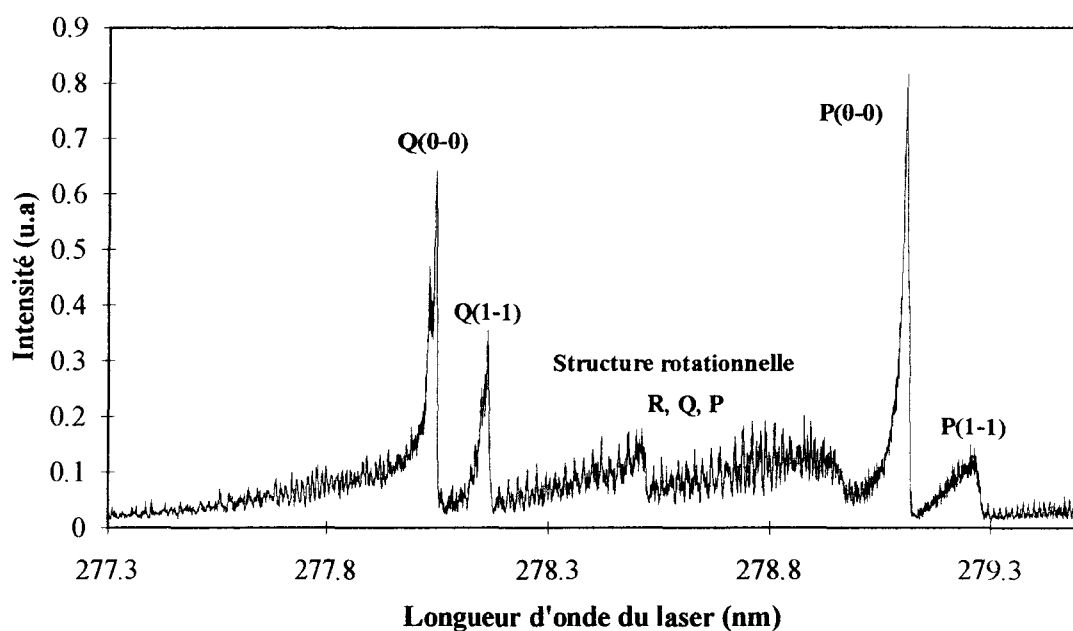


Figure VI.29.: Zone du spectre d'excitation de CCl par FIL obtenu en excitant le système électronique $A^2\Delta-X^2\Pi$ dans la zone réactionnelle de la flamme $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$.

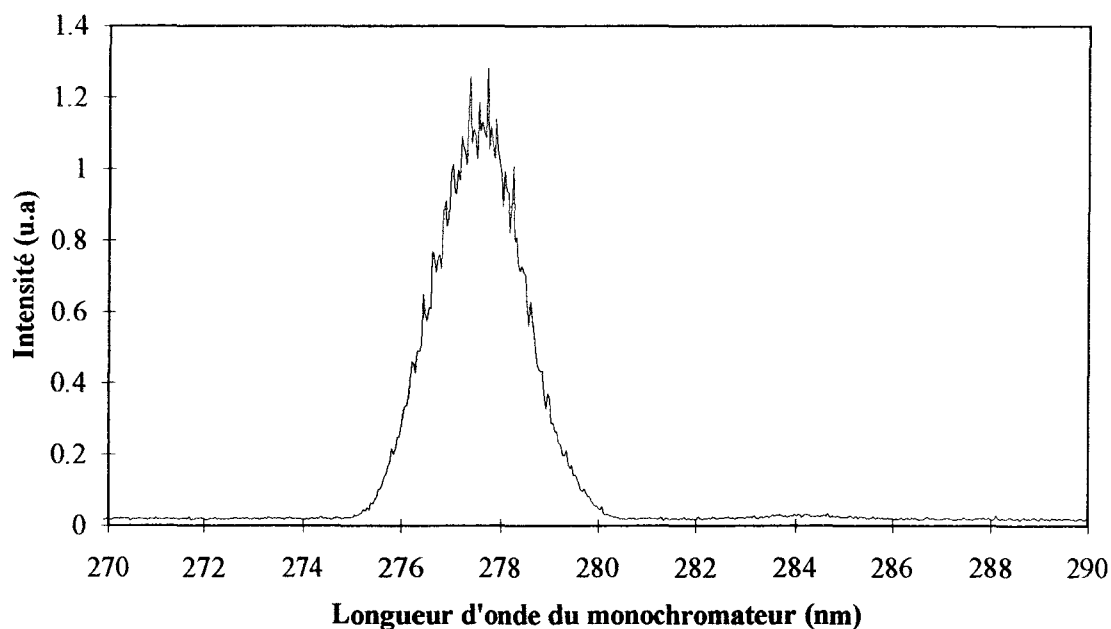


Figure VI.30.: Spectre de fluorescence suite à l'excitation de la raie Q(0-0) de CCl dans la zone réactionnelle de la flamme $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$.

2. Résultats expérimentaux.

Les profils expérimentaux relatifs du radical CCl dans les différentes flammes étudiées sont présentés sur la Figure VI.32..

L'évolution du radical CCl est similaire à celle observée dans le cas du radical CH lors de l'ajout de composés organochlorés dans le mélange initial à savoir décalage vers les gaz brûlés et augmentation importante quand Cl/H augmente, et à Cl/H constant comportement différent selon l'organochloré ajouté (Figure VI.31.).

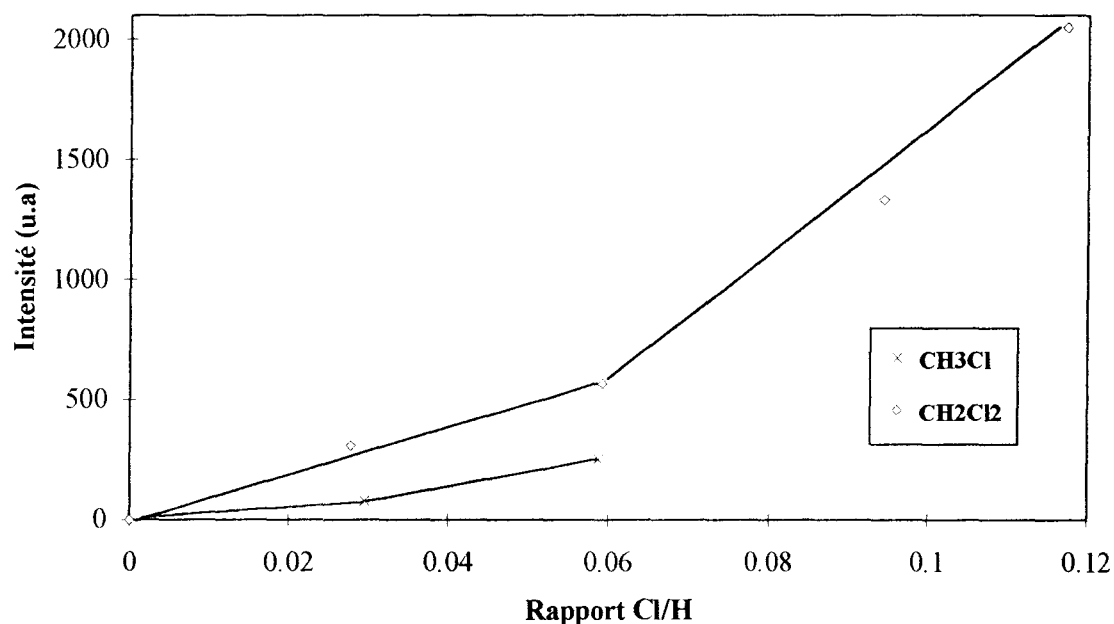


Figure VI.31.: Evolution de la quantité maximale de CCl en fonction du rapport Cl/H obtenus en excitant la transition vibrationnelle Q(0-0) du système électronique $A^2\Delta-X^2\Pi$ dans les flammes de $CH_4/CH_3Cl/O_2/N_2$ ($0 < Cl/H < 5,87 \cdot 10^{-2}$) et de $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ ($0 < Cl/H < 0,118$)

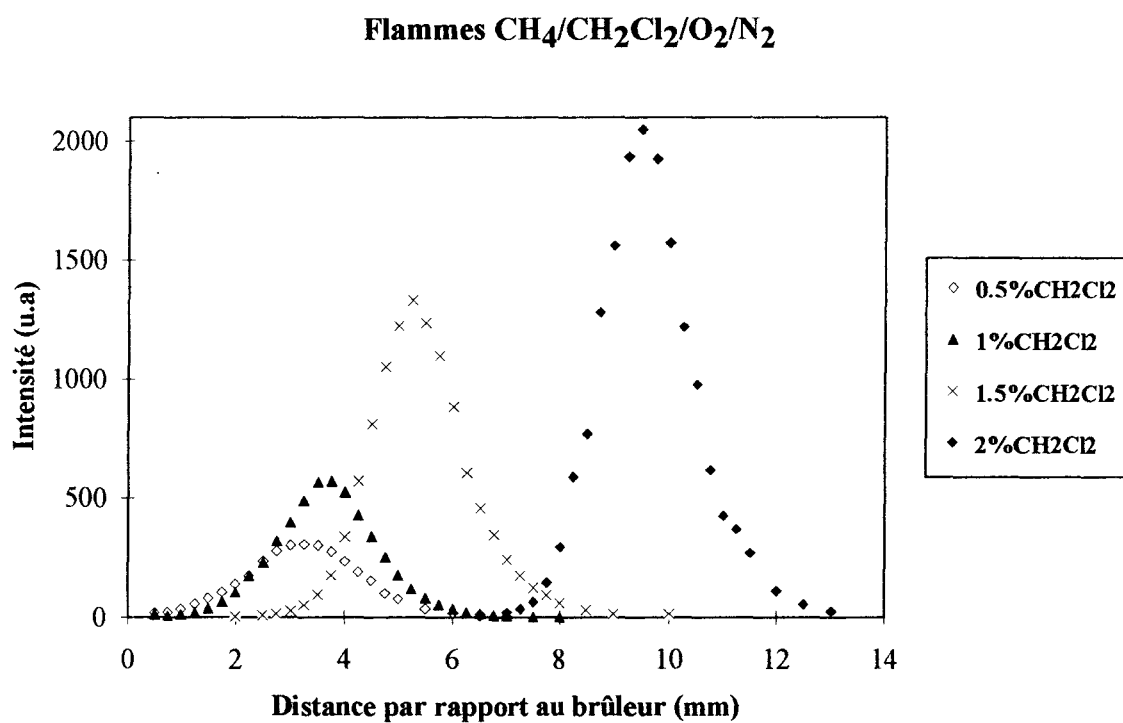
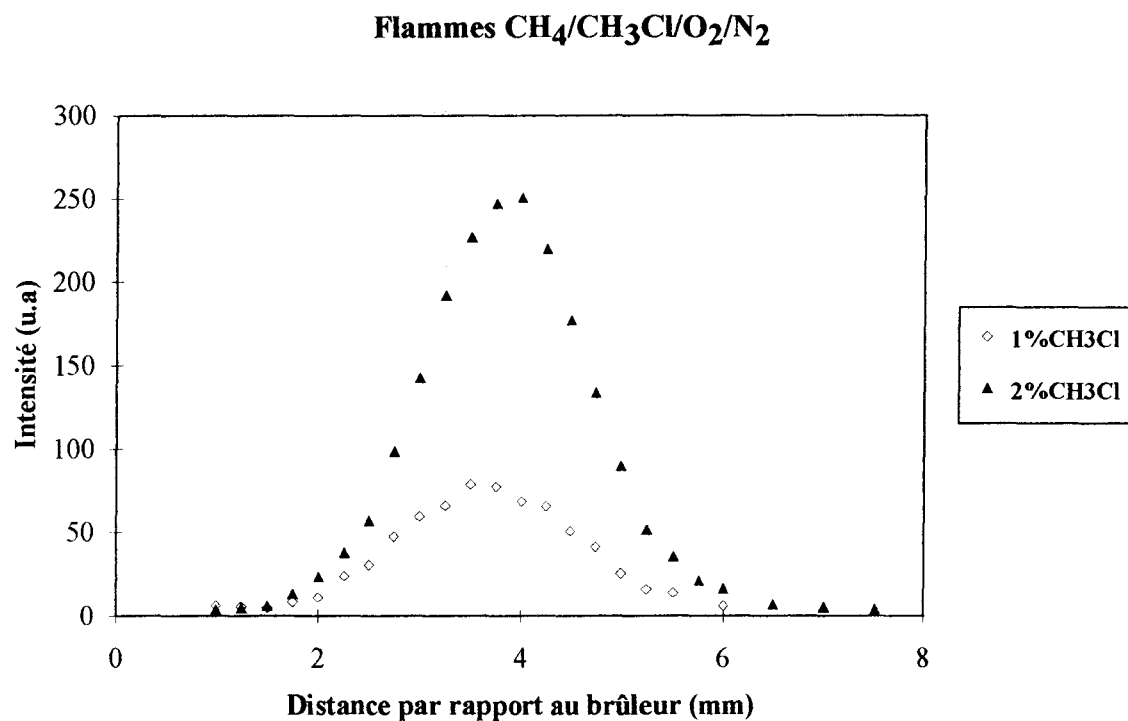


Figure VI.32.: Profils relatifs de CCl obtenus en excitant la transition vibrationnelle Q(0-0) du système électronique $\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$ dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

CONCLUSION.

La problématique de l'utilisation d'une sonde de prélèvement dans une flamme a été abordée par comparaison des profils de l'atome d'oxygène O et du radical hydroxyle OH obtenus à la fois par Résonance Paramagnétique Electronique (en présence de sonde de prélèvement) et par Fluorescence Induite par Laser (en absence de sonde de prélèvement). Il a été montré que l'effet perturbateur de la sonde varie selon l'espèce étudiée mais qu'un décalage moyen d'environ 2,5 mm était représentatif de la perturbation de notre sonde.

La technique de FIL a été appliquée en l'absence de sonde de prélèvement et a permis d'établir les profils relatifs de NO, CH et CCl dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ de compositions variables en dérivé organochloré.

Lors de la mesure de NO, nous avons été confrontés à des effets photochimiques importants dont l'analyse détaillée a été réalisée. La photolyse du chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ conduit à la formation de HCl excité dont la relaxation radiative s'accompagnait d'émissions à 232 nm et 255 nm. Une émission parasite à 278 nm a été attribuée à la photolyse du radical CHCl_2 . Enfin, une quantité importante de fragments excités CH^* et C_2^* est également formée. Ces émissions parasites affectent le signal de fluorescence de NO collecté à 245 nm; elles ont pu être quantifiées en décalant la longueur d'onde d'excitation du laser de la transition $Q_1(26)$ spécifique de NO et en les soustrayant au signal de fluorescence brut collecté à 245 nm. Cette méthode a permis d'obtenir des profils de NO dans les différentes flammes. Nous avons constaté une augmentation importante de la quantité de NO formée avec le rapport Cl/H. Cette augmentation peut être attribuée à une stimulation du mécanisme du NO-Précoce en présence d'additifs chlorés, comme cela a été confirmé par l'augmentation de l'intensité relative de CH (détecté par FIL).

Enfin, nous avons établi les profils relatifs du radical CCl dans les flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. Nous avons constaté expérimentalement une augmentation des intensités maximales de CCl lorsque le rapport Cl/H augmente. A notre connaissance, il s'agit des premières données expérimentales relatives à CCl dans des flammes.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE.

L'incinération contrôlée à haute température est une des techniques actuellement la plus utilisée pour l'élimination des déchets notamment celle des solvants industriels organochlorés tels que CH_2Cl_2 et CHCl_3 classés parmi les plus difficiles à incinérer. L'incinération doit être parfaitement maîtrisée puisque, réalisée dans des conditions non optimales et mal contrôlées, elle peut conduire à la formation de produits secondaires plus toxiques que le déchet initial.

Le but de notre étude, entreprise initialement au laboratoire dans le cadre de la thèse de Surdyk (1990-1994), est de préciser et d'améliorer la connaissance des processus d'incinération de composés organiques volatils chlorés, représentatifs de solvants industriels. Nous avons entrepris l'analyse expérimentale et la modélisation cinétique de la dégradation thermique de CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 dans des flammes de méthane stabilisées à basse pression.

Les profils de fraction molaire d'un grand nombre d'espèces hydrocarbonées en C1, C2, C3 et C4 et organochlorées en C1 et C2 ont été établis en utilisant le couplage des techniques de prélèvement par sonde et de chromatographie en phase gazeuse. La résonance paramagnétique électronique (RPE) et la fluorescence induite par laser (FIL) ont été utilisées pour accéder aux espèces actives telles que H et Cl (RPE), O et OH (RPE, FIL) et CH, CCl, NO (FIL). La problématique de l'utilisation d'une sonde de prélèvement dans une flamme a été abordée grâce à la comparaison des profils de O et OH obtenus par RPE en présence de sonde et par FIL en absence de sonde; l'effet perturbateur de la sonde de prélèvement est spécifique à l'espèce mesurée. Les profils de température sont mesurés par thermocouple dans les conditions de prélèvement.

Les principaux résultats expérimentaux ont été comparés avec ceux obtenus par modélisation cinétique. Un mécanisme chimique détaillé comprenant 50 espèces (dont 20 chlorées) mises en jeu dans 179 réactions équilibrées (102 réactions spécifiques à l'oxydation des organochlorés) a été mis au point en se basant sur des schémas cinétiques récents disponibles dans la littérature. Le modèle reproduit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus.

Expérimentalement et dans le cas du modèle, on constate que la dégradation du composé chloré modifie profondément la chimie de la flamme de méthane et conduit à

-une augmentation significative des intermédiaires hydrocarbonés en C2, C3 et C4 tels que C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , PC_3H_4 , AC_3H_4 , C_4H_4 , C_4H_2 . Certaines de ces espèces peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes de formation des précurseurs de polluants tels que les suies.

-la formation d'intermédiaires organochlorés en C1 et C2 tels que CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl , C_2HCl_3 qui sont des polluants potentiels. Dans nos conditions, le chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et le 1,1-dichloroéthène $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ sont majoritairement formés.

-une diminution importante de H_2 (jusqu'à 50 %) et H_2O (jusqu'à 25 %) dans les gaz brûlés.

-une consommation importante de l'atome d'hydrogène dans les gaz brûlés lorsque le rapport Cl/H augmente. Par contre l'atome d'oxygène O et le radical hydroxyle OH sont peu affectés par la présence du dérivé chloré.

-la formation de HCl et d'atome de chlore Cl dans la zone de postcombustion. Leurs fractions molaires tendent vers un équilibre. Ce sont les seules espèces chlorées présentes dans les gaz brûlés.

L'analyse des chemins réactionnels principaux du mécanisme a permis de dégager les schémas de combustion du méthane et des mélanges stoechiométriques $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$. La présence des composés chlorés dans la flamme crée une nouvelle voie d'oxydation prépondérante $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$. La décomposition et l'oxydation de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 conduisent à la formation des radicaux CH_2Cl , CHCl_2 , CCl_3 . Leur recombinaison avec CH_3 a pour effet de promouvoir la voie secondaire d'oxydation en C2 du méthane. Les radicaux organochlorés se recombinent également entre eux pour créer la voie d'oxydation des C2 chlorés qui conduit aux intermédiaires $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl et C_2HCl_3 . La voie secondaire d'oxydation des hydrocarbures en C3 qui conduit au propène C_3H_6 est renforcée par la réaction de recombinaison entre C_2H_3 et CH_2Cl lorsque le dérivé chloré est dégradé. HCl est formé dans le front de flamme principalement selon la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ puis consommé par les radicaux H, O et OH pour conduire à l'atome de chlore; ces dernières réactions privent le milieu en espèces réactives, notamment H, et inhibent la combustion du méthane. Dans les gaz brûlés, on a un équilibre entre HCl et Cl qui s'établit.

Les profils relatifs de NO, CH et CCl ont été établis par FIL (en absence de sonde de prélèvement) dans des flammes de compositions variables en dérivé chloré. On constate une augmentation importante de NO, CH et CCl lorsque le rapport Cl/H augmente. L'augmentation de NO formé peut être attribuée à une stimulation du mécanisme du NO-précoce en présence d'additifs chlorés comme cela a été confirmé par l'augmentation de l'intensité relative de CH. Ces résultats, nouveaux à notre connaissance, ouvrent la voie à de nouvelles études cinétiques sur la compréhension des interactions entre la chimie d'oxydation des organochlorés et celle de la formation du monoxyde d'azote dans des flammes basse pression diluées par l'azote et non dopées par NO.

D'autre part afin d'être dans des conditions plus proches de la réalité industrielle, la dégradation thermique pourrait être envisagée dans le cas de mélanges ou de familles de composés organiques volatils représentatifs.

*Références
bibliographiques*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

Bachman K. et Polzer J. (1989) "Determination of Tropospheric Phosgene and other Halocarbons by Capillary Gas Chromatography." *Journal of Chromatography*, 481, 373.

Baillet C., Fadli A., Marconville C. et Sawerysyn J.P. (1994) "Etude de la physicochimie de la Dégradation Thermique de Molécules Halogénées: Partie B: Cas d'un Liquide l'Hexachlorobutadiène." *Rapport Final. Association RECORD, N° 90-203/3A.*

Barrat R.B., Sarofim A.F., Longwell et Bozzelli J.W. (1990) "Inhibition of a Fuel Lean Ethylene/Air Flame in a Jet Stirred Combustor by Methyl Chloride: Experimental and Mechanistic Analyses." *Combustion Science and Technology, Vol. 74, p. 361.*

Battles B.E. et Hanson R.K. (1995) "Laser-Induced Fluorescence Measurements of NO and OH Mole Fraction in Fuel-Lean High-Pressure (1-10 atm) Methane Flames: Modeling and Experimental Validation" *Journal of Quantum Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 54, N° 3-521-537.*

Biordi J.C., Lazzara C.P. et Papp J.F., (1974a) "Flame Structure Studies of CF₃Br-Inhibited Methane Flames. Kinetics and mechanisms." *Fifteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 917.*

Biordi J.C., Lazzara C.P. et Papp J.F., (1974b) "Molecular Beam Spectrometry Applied to Determining the Kinetics of Reactions in Flames. I. Empirical Characterisation of Flame Perturbation by Molecular Beam Sampling Probes." *Combustion and Flame, Vol. 23, p. 73.*

Bouhria M (1994) "Influence de la Présence de Dérivés Chlorés sur la Cinétique de Combustion du Méthane." *Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.*

Burcat A. (1984) "Thermochemical Data for Combustion Calculations." *Combustion Chemistry, W.C. Cardiner, Ed, Springer-Verlag, New-York, 455.*

Castaldi M.J. et Senkan S.M. (1996) "Chemical Structures of Fuel-Rich Flames of trans-C₂H₂Cl₂/CH₄/Ar/O₂ Mixtures" *Combustion and Flame, Vol. 41, p. 50.*

- Cathonnet M., Revel J., Boettner J.C. et Bachman J.S. (1994)** "Derivation of a Global Chemical Kinetic Mechanism for Methane Ignition and Combustion" *Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1515.*
- Chang W.D. (1988)** *PhD, Illinois Institute of Technology, Order Number 8910931.*
- Chang W.D., Karra S.B. et Senkan S.M. (1987)** "A Computational Study of Chlorine Inhibition of CO Flames." *Combustion and Flame, Vol. 69, p. 113.*
- Crunelle B., Pauwels J.F. et Sochet L.R. (1996)** "Kinetics of Low Pressure premixed CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar Flames" *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, Vol. N°9.*
- Cundy V.A., Morse J.S. et Senser D.W. (1986)** "Constant-tension Thermocouple Rake Suitable for Use in Flame Mode Combustion Studies." *Review of Scientific Instruments, 57 (6), 1209.*
- Cundy V.A., Morse J.S., Lester T.W. et Senser D.W. (1987)** "An Investigation of a Near-Stoichiometric CH₄/CCl₄/Air Premixed Flat Flame." *Chemosphere, Vol. 16, N° 5, 989.*
- Dean A.M. (1985)** "Predictions of Pressure and Temperature Effects Upon Radical Addition and Recombination Reactions" *Journal of Physical Chemistry, Vol. 89, p. 4600.*
- Delfau J.L., Delfosse L., Pauwels J.F., Sawerysin J.P. et Vovelle C. (1993)** "Incinération des organochlorés" *Face aux Risques, N°298-Décembre 1993.*
- Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J.F. et Sochet L-R. (1994)** "A comparison of ESR and LIF Hydroxyl Radical Measurements in Flame." *Combustion Science and Technology, Vol. 100, p. 379.*
- Eckbreth A.C. (1988)** "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species." *Abacus, Tunbridge Wells, England.*
- Frenklach M., Wang H., Bowman C.T., Hanson R.K., Smith G.P., Golden D.M., Gardiner W.C. et Lissansky V. (1994)** "An Optimized Kinetics Model for Natural Gas Combustion" *Twenty fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Poster Session 3, N° 26.*

Fristrom R.M. et Westenberg A.A. (1965) "Flame Structure." *Mc Graw-Hill Book Compagny*.

Fristrom R.M. et Van Tiggelen P. (1978) "An Interpretation of the Inhibition of C-O-H Flames by C-H-X Compounds." *Twelfth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 929.*

Gargurevich I.A., Castaldi M.J. et Senkan S.M. (1995) "Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of 1,1-C₂H₄Cl₂/CH₄/O₂/Ar" *Combustion Science and Technology, Vol 106, pp.69-82.*

Garmer F.H., Long R., Graham A.J. et Badakshan A. (1957) *Sixth Symposium (Internatinal) on Combustion, The Combustion Institute, p. 802.*

Gasnot L. (1995) "Application du Coulage de la Fluorescence Induite par Laser et de la Chromatographie à l'Etude de la Formation de NO dans des Flamme Basse Pression Méthane/Air." *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.*

Gasnot L., Desgroux P., Pauwels J.F. et Sochet L.R. (1997) "Improvement of two-photon Laser Induced Fluorescence measurements of H and O atoms in premixed methane/air flames." *accepté pour publication dans Applied Physics B.*

Gordon S. et McBride B.J. (1971) "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations." *NASA SP-273.*

Grcar J.F., Kee R.J., Smooke M.D. et Miller J.A. (1986) "A Hybrid Newton/Time-Integration Procedure for the Solution Steady, Laminar, One-Dimensional, Premix Flames." *Twenty-First Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1773.*

Gupta A.K. et Valeiras H.A. (1984) "Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Mixtures." *Combustion and Flame, Vol. 55, p. 245.*

Heard D.E., Jeffries J.B., Smith G.P. et Crosley D.R. (1992) "LIF Measurements in Methane-Air Flames of Radicals Important in Prompt-NO Formation" *Combustion and Flame, Vol. 88, p. 137.*

Ho W., Barrat R.B. et Bozzelli J.W. (1992) "Thermal Reactions of CH_2Cl_2 in H_2/O_2 Mixtures: Implications of Chlorine Inhibition of CO Conversion to CO_2 ." *Combustion and Flame*, Vol. 88, p. 265.

Ho W. et Bozzelli J.W. (1992) "Validation of a Mechanism for use in Modelling CH_2Cl_2 and/or CH_3Cl Combustion and Pyrolysis." *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, p. 743.

Hinshelwood (1927) *Proc. Roy. Soc. (A)*, 113, 230.

Idir M. (1995) "Etude de Milieux en Combustion par La Mesure de la Concentration du Radical OH par FIL." *Thèse de Doctorat, Université d'Orléans*.

JANAF (1971) *Thermochemical tables, National Standart Reference Data Service, NSRDS-NBS 37*.

Karra S.B. et Senkan S.M. (1987) "Chemical Structures of Sooting $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames." *Combustion Science and Technology*, Vol.54, p. 333.

Karra S.B., Gutman D. et Senkan S.M. (1988) "Chemical Kinetic Modeling of Fuel Rich $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames." *Combustion Science and Technology*, Vol. 60, p. 45.

Kassel L.S. (1928) *Journal of Physical Chemistry*, 32, 225 et 32, 1065.

Kassem M., Qun M. et Senkan S.M. (1989) "Chemical Structures of Fuel-Rich 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames: Effects of Micro-Probe Cooling on the Sampling of Flames of Chlorinated Hydrocarbons." *Combustion Science and Technology*, Vol. 67, p. 147.

Kassem M. et Senkan S.M. (1991) "Chemical Structures of Fuel-Rich, Laminar Flames of 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ and CH_4 ." *Combustion and Flame*, Vol. 83, p. 365.

Kenner R.D., Haak H.K. et Stuhl F. (1986) " Cl_2 and HCl Emissions in the ArF-Laser photolysis of Chlorinated compounds: identification and mechanism of generation" *Journal of Chemical Physics*, 85 (4).

Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D. et Miller J.A (1985) "A FORTRAN Program for Modelling Steady-State Laminar One Dimensional Premixed Flames." *Sandia National Laboratories Report, SAND85-8240*.

Kee R.J., Rupley F.M. et Miller J.A. (1989) "CHEMKIN II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics." *Sandia National Laboratories Report, SAND89-8009.*

Kent J.H. (1970) "Noncatalytic Coating for Platinum-Rhodium Thermocouples." *Combustion and Flame, Vol. 14, p. 279.*

Le Bras G., Hajal I., Combourieu J. et Laffite P. (1967) *Journal de Chimie Physique, Vol. 64, p. 1153.*

Lee W-J., Cicek B. et Senkan S.M. (1993) "Chemical Structure of Fuel-Rich and Fuel-Lean Flames of $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4$ Mixtures." *Environmental Science and Technology, Vol. 27, N° 5, 949.*

Lide D.R. 1990 "Handbook of Chemistry and Physics", *71st Edition.*

Lucas D., Koshland C.P, McEnally C.S. et Sawyer R.F. (1992) "The detection of Ethyl Chloride Using Photofragmentation" *Combustion Science and Technology, Vol. 85, p. 271.*

Lindeman F.A. (1922) *Trans. Faraday Soc., 17, 598.*

Marcus R.A. (1952) *Journal of Chemical Physics, 20, 359.*

Mahmud K., Marshall P. et Fontjin A. (1987) "A High Temperature Photochemistry Kinetics Study of the Reaction of O (3P) Atoms with Ethylene from 290 to 1510 K." *Journal of Physical Chemistry, 91, 1568.*

Melen F., Houbrechts F., Dubois I. et Bredohl H. (1983) "The Electronic Spectrum of CCl^* " *J. Phys At. Mol. Phys. 16, 2523-2530.*

McDonald J.R., Baronavski A.P. et Donnelly V.M. (1978) "Multiphoton-Vacuum-Ultraviolet Laser Photodissociation of Acetylene: Emission from Electronically Excited Fragments" *Chemical Physics, 33, 161-170.*

Miller D.L., Senser D.W., Cundy V.A. et Matula R.A. (1984) "Chemical Consideration in the Incineration of Chlorinated Methanes: I. Methyl Chloride." *Hazardous Waste, Vol. 1, Number 1, 1.*

- Miller G.P. (1995)** "The Structure of a Stoichiometric $\text{CCl}_4\text{-CH}_4\text{-Air}$ Flat Flame" *Combustion and Flame*, Vol. 101, p. 112.
- Millet C.N. (1997)** "Etude de la Combustion du Dichlorométhane : Application à l'incinération de Déchets Chlorés" *Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris*.
- Molina M.J. et Rowland F.S. (1974)** *Nature*, 249, 810.
- Moore C.E. et Broida H.P. (1959)** "CH in the solar Spectrum" *J. Res. Nat. Bur. Stand. U.S. Sec., A63*, 19.
- Morse J.S. (1988)** *PhD, LSUAM, Order Number 8917841*.
- Morse J.S., Cundy V.A. et Lester T.W. (1989)** "Chemical Species, Temperature and Net reaction Rate Profiles of Laminar Carbon Tetrachloride/Methane/Air Flames." *Combustion Science and Technology*, Vol. 66, p. 59.
- NIST (National Institute of Standard and Technology) (1994)** *Chemical Kinetics Data Base, Version 6.0*.
- Olsson J.M. et Andersson I.I. (1987)** "Sensitivity Analysis Based on an Efficient Brute-Force Method, Applied to an Experimental CH_4/O_2 Premixed Laminar Flame." *Combustion and Flame*, Vol. 67, p. 99.
- Palmer H.P et Seery D.J. (1960)** *Combustion and Flame*, Vol. 4, p. 213.
- Pauwels J.F., Carlier M. et Sochet L.R. (1982)** "Analysis by Gas-Phase Electron Spin Resonance of H, O, OH and Halogen Atoms in Flames." *Journal of Physical Chemistry*, 86, 4330.
- Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P. et Sochet L.R. (1986)** "An ESR Study of Labile Species in Methanol-Air Flames Doped with Hydrogen Sulfide." *Journal of Physical Chemistry*, 90, 4377.
- Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P. et Sochet L.R. (1989)** "Experimental and Numerical Analysis of a Low Pressure Stoichiometric Methanol-Air Flame." *Combustion Science and Technology*, Vol. 64, p. 583.

Pauwels J.F., Carlier M. et Sochet L.R. (1990) "Modélisation de Flamme de Prémélange Unidimensionnelle. Analyse de Sensibilité et Réduction de Mécanismes." *Journal de Chimie Physique*, Vol. 87, p. 583.

Pauwels J.F. (1990) "Etude Expérimentale et Modélisation de Flamme de Prémélange CH₃OH-Air. Influence de H₂S." *Thèse d'Etat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois*.

Pauwels J.P., Volponi J.V. et Miller J.A. (1996) "The Oxidation of Allene in a Low-Pressure H₂/O₂/Ar-C₃H₄ Flame" *Combustion Science and Technology*, Vol. 110-111, p. 249.

Qun Miao et Senkan S.M. (1990) "Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of CH₂Cl₂ and CH₄." *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 7, N° 1.

Rice O.K. et Rampserger H.C. (1927a) *Journal of American Chemical Society*, 49, 1617.

Rice O.K. et Rampserger H.C. (1927b) *Journal of American Chemical Society*, 50, 617.

Richter H. (1993) "La Dégradation des Dérivés Halogénés du Méthane dans les Flamme Hydrogène/Oxygène/Argon." *Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain (Belgique)*.

Ritter E. et Bozzelli J.W. (1991) "THERM: Thermodynamic Property Estimation of gas Phase Radicals and Molecules." *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, 727.

Ritter E., Bozzelli J.W. et Dean A.M. (1991) "CHEMACT" *Journal of Physical Chemistry*, 94, 2493.

Roesler J.F., Yetter R.A. et Dryer F.L. (1995) "Inhibition and Oxidation Characteristics of Chloromethanes in Reacting CO/H₂O/O₂ Mixtures" *Combustion Science and Technology* Vol. 120, n°1-6, p. 11.

Satyapal.S., Wrener J.H. et Cool T.A. (1995) "An Extended Flame Zone in the Combustion of CH₃Cl" *Combustion Science and Technology*, Vol. 106, p. 229.

Senkan S.M., Robinson J.M. et Gupta A.K. (1983) "Sooting Limits of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Premixed Flames." *Combustion and Flame*, Vol. 49, p. 305.

Senser D.W., Morse J.S. et Cundy V.A. (1985a) "Construction and Novel Application of a Flat Flame Burner Facility to Study Hazardous Waste Combustion." *Review of Scientific Instruments*, 56(6), 1279.

Senser D.W., Morse J.S. et Cundy V.A. (1985b) "PICs - A Consequence of Stable Intermediate Formation during Hazardous Waste Incineration (Dichloromethane)." *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 2, N° 4, 473.

Senser D.W. et Cundy V.A. (1986) "The Combustion Characteristics of Selected Chlorinated Methanes in Flat Flame Environment." *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 40, 153.

Senser D.W. et Cundy V.A. (1987) "Gas Chromatographic Determination of C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbon Species in Combustion Products." *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 4, N° 1, 99.

Senser D.W., Cundy V.A. et Morse J.S. (1987) "Chemical Species and Temperature Profiles of Laminar Dichloromethane-Methane-Air Flames I. Variation of Chlorine/Hydrogen Loading." *Combustion Science and Technology*, Vol. 51, p. 209.

Sepehrad A., Marshall R.M. et Purnell H. (1979) "A Simple Preparation of Stable, Nonreactive Surfaces of Gas Kinetic Studies of Reactions of Hydrogen Atoms." *International Journal of Chemical Kinetics*, 11, 411.

Smith O.I. et Chandler D.W. (1986) "An Experimental Study of Probe Distortions to the Structure of One-Dimensional Flames." *Combustion and Flame*, Vol. 63, p. 19.

Sochet L-R. (1971) "La Cinétique des Réactions en Chaîne. Fondement de la Chimie Moderne." *Dunod*.

Stepowski D., Puechberty D. et Cottureau M.J. (1981) "Use of Laser-Induced Fluorescence of OH to Study the Perturbation of a Flame by a Probe." *Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, p. 1567.

Storlaski R.S. et Cicerone R.J. (1974) *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 1610-15.

Surdyk D. (1994) "Etude Expérimentale et Modélisation de la Dégradation Thermique du Dichlorométhane dans une Flamme de Laminaire de prémélange CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂." *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille*.

Surdyk D., Crunelle B., Desgroux P. et Pauwels J.F. (1994) "Electron Spin Resonance and Laser Induced Fluorescence Study of Labile Species in CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ Flames" *Eurotherm Seminar N° 35 and Fourteenth Journées d'Etudes of the Combustion Institute Belgium Section.*

Surdyk D., Devynck P., Crunelle B., Turbiez A., Desgroux P., Pauwels J.F. et Sochet L.R. (1996) "The Effects of CH₃Cl and CH₂Cl₂ Addition on a Low-Pressure Stoichiometric CH₄/O₂/N₂ Premixed Laminar Flat Flame: Experimental and Modeling Studies." *Book Series "Energy, Combustion and the Environment" Gordon and Breach Publishers.*

Surdyk D., Desgroux P. et Pauwels J.F. (1994) "Etude de la Physicochimie de la dégradation Thermique de Molécules Halogénées: Partie A: Cas d'un liquide le Dichlorométhane." *Rapport Final. Association RECORD, N° 90-203/3A.*

Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., Bachman J.S. et Carlier P. (1994) "Natural Gas and Blends Oxidation and Ignition: Experiment and Modeling" *Twenty-fifth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p. 1563.*

Thomson M.J., Lucas D., Koshland C.P., Sawyer R.F., Wu Y-P et Bozzelli J.W.(1994) "An Experimental and Numerical Study of the High-Temperature Oxidation of 1,1,1-C₂H₃Cl₃" *Combustion and Flame, Vol. 98, p. 155.*

Tiernan T.O., Wagel D.J., Van Ness G.F., Garrett J.H., Solch J.G. et Rogers C. (1989) "Dechlorination of Organic Compounds Contained in Hazardous Wastes" *A.C.S Symp. Ser., 422, Chap. 14, 236.*

Tsang W. et Hampson R.F. (1986), *Journal of Physical Chemistry Reference Data 15, 1087-1279.*

Tsang W. (1988) "Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3. Propane." *Journal of Physical Chemistry Reference Data, 17, 887.*

Troe J. (1974) *Ber. Bunsenges Phys. Chem., 78, 478.*

Valeiras H., Gupta A.K. et Senkan S.M. (1984) "Laminar Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Flames." *Combustion Science and Technology, Vol. 36, p. 123.*

Wagner H.W., Bonne U. et Grewer T. (1960) "Zeitschrift für Physicalische Chemie." *Frankfurt/Main*, 26, 93.

Wang H., Hahn T.O., Sung C.J. et Law C.K. (1996) "Detailed Oxidation Kinetics and Flame Inhibition Effects of Chloromethane" *Combustion and Flame*, Vol. 105, p. 291.

Westenberg A.A. et De Haas N. (1964) "Quantitative Measurements of Gas Phase O and N Atom Concentration by ESR." *Journal of Chemical Physics*, 40, 10, 3087.

Westenberg A.A. (1965) "Intensity Relations for Determining Gas Phase OH, Cl, Br, I and Free-Electron Concentrations by Quantitative ESR." *Journal of Chemistry*, 43, 5, 1544.

Wilson W.E., O'Donovan J.T. et Fristrom R.M. (1969) *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, p. 929.

Annexe

Le dichlorométhane et le trichlorométhane sont liquides à température ambiante. Ils sont vaporisés dans une enceinte en acier inoxydable (Figure A.1.) aux températures respectives de 323 K et 343 K.

I. ETALONNAGE DES REGULATEUR DE DEBIT MASSIQUE FC 260.

L'étalonnage des régulateurs de débit massique (TYLAN FC 260) est réalisé à l'aide d'un compteur à gaz. Un exemple de courbe d'étalonnage obtenue dans le cas de N₂ est donné sur la Figure A.2a..

II. ETALONNAGE DU REGULATEUR DE DEBIT MASSIQUE FC 2910.

Le régulateur de débit massique est étalonné à l'aide du montage expérimental représenté sur la Figure A.1.. Les débits du dichlorométhane et trichlorométhane sont obtenus à l'aide du régulateur de débit massique (4) (TYLAN FC 2910) chauffé aux températures respectives de 323 K et 343 K. Le régulateur est étalonné en mesurant, en fonction du temps et au moyen d'une jauge de pression capacitive (TYLAN CDLD-11 (0.1000 Torr)), la variation de pression lors de la détente du gaz correspondant dans le volume étalon V₁.

1. Détermination du volume V₁.

Le volume V₁ est déterminé par détente du volume étalon V₂, initialement à la pression atmosphérique p_{atm}, dans le volume V₁+V₂ ce qui conduit à la pression p dans l'ensemble du dispositif. Un vide poussé (p₁) est préalablement réalisé dans le volume V₁ à l'aide d'une pompe à palettes. Le volume V₁ est alors donné par la relation suivante:

$$V_1 = \frac{p_{atm} - p_1}{p - p_1} \times V_2$$

2. Courbe d'étalonnage.

Le régulateur de débit massique est étalonné en mesurant, en fonction du temps et au moyen d'une jauge de pression capacitive, la variation de la pression dans le volume V₁. On peut alors tracer la courbe de la variation de pression en fonction du temps et déterminer la pente $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ nécessaire pour obtenir le débit massique.

3. Détermination du débit massique.

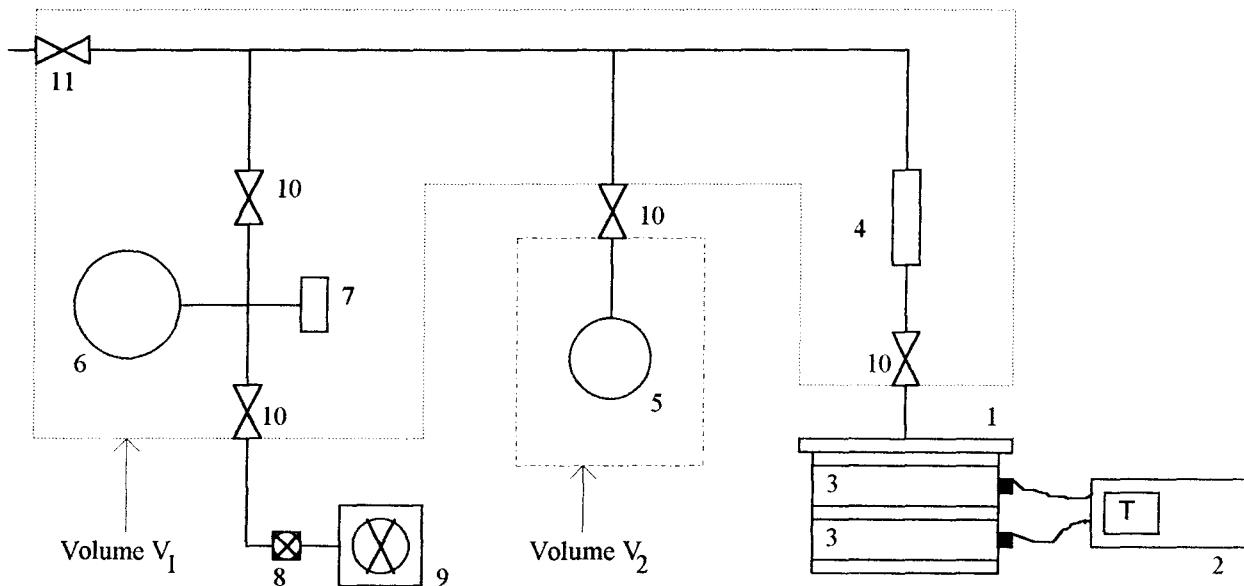
Dans ce cas le débit massique est donné par la relation suivante:

$$D_M = \frac{V_I}{P_{\text{atm}}} \times \left(\frac{\Delta p}{\Delta t} \right)$$

$$\text{ou } D_V = \frac{V_I}{RT} \times \left(\frac{\Delta p}{\Delta t} \right)$$

avec D_M : débit massique en g/h,
 D_V : débit volumique en l/h.

Un exemple de courbe d'étalonnage dans le cas de CHCl_3 est donné Figure A.2b..



1. Enceinte en acier inoxydable chauffée et thermostatée

7. Jauge de pression capacitive

2. Régulateur de température

8. Vanne réglable

3. Colliers de chauffage en mica blindé

9. Pompe à palettes

4. Régulateur de débit massique chauffé

10. Vanne à boisseau sphérique

5. Ballon en verre étalonné

11. Vanne de remise à pression atmosphérique

6. Ballon en verre

Figure A.1: Dispositif d'étalonnage d'un régulateur de débit massique de liquide vaporisé.

Figure a

Régulateur de débit massique (TYLAN FC 260, N°Série: 5031F643, gamme 2 SLPM).

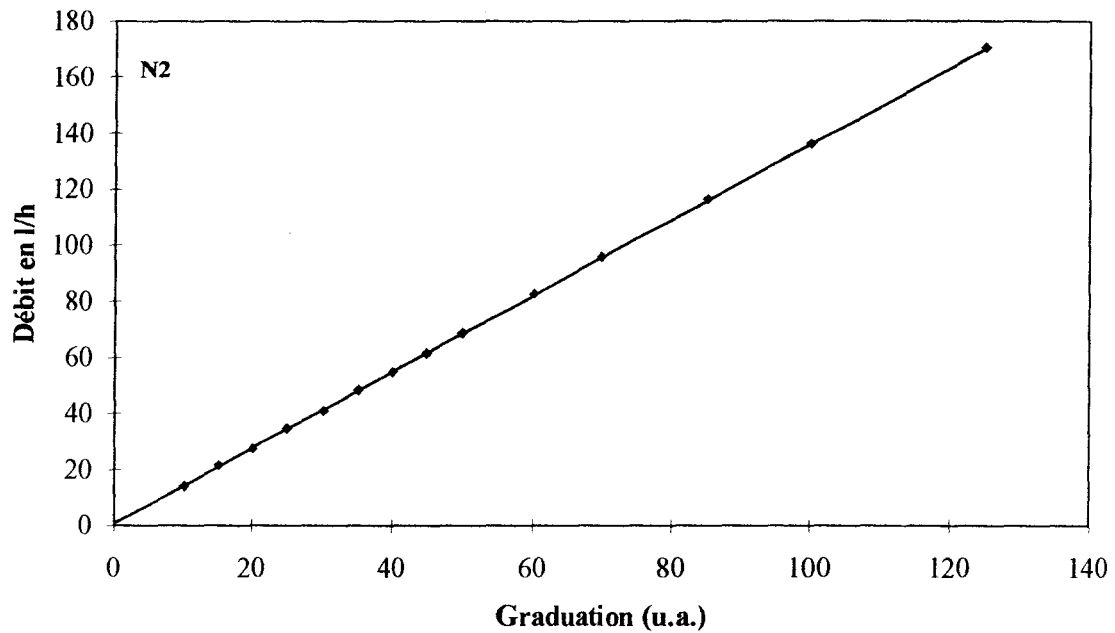


Figure b

Régulateur de débit massique (TYLAN FC 2910, N°Série: AB0060194, gamme 2 SLPM).

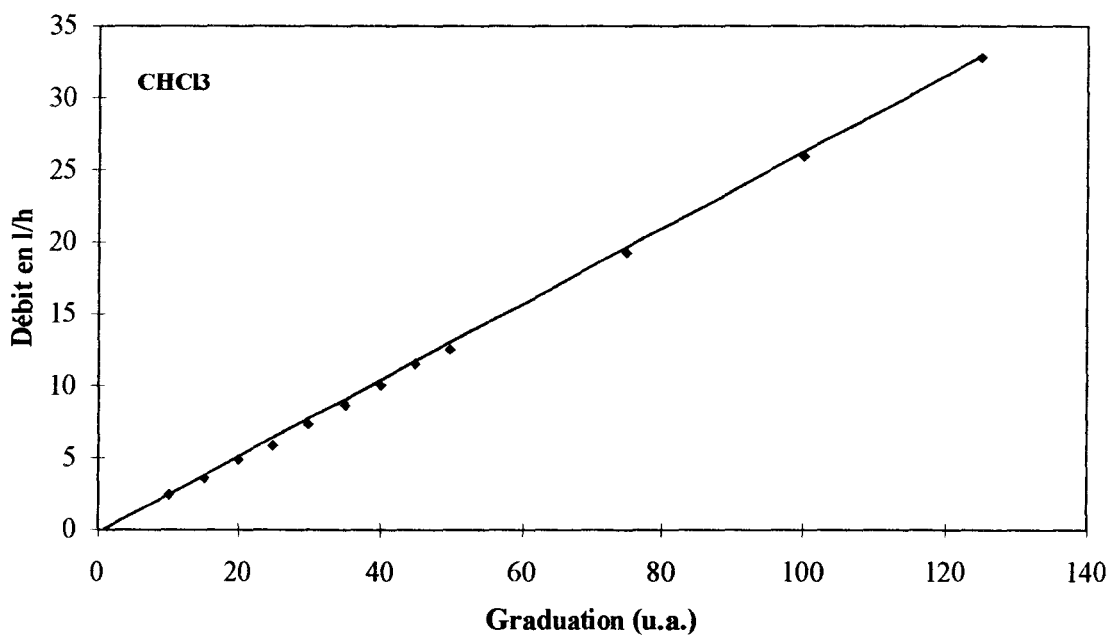
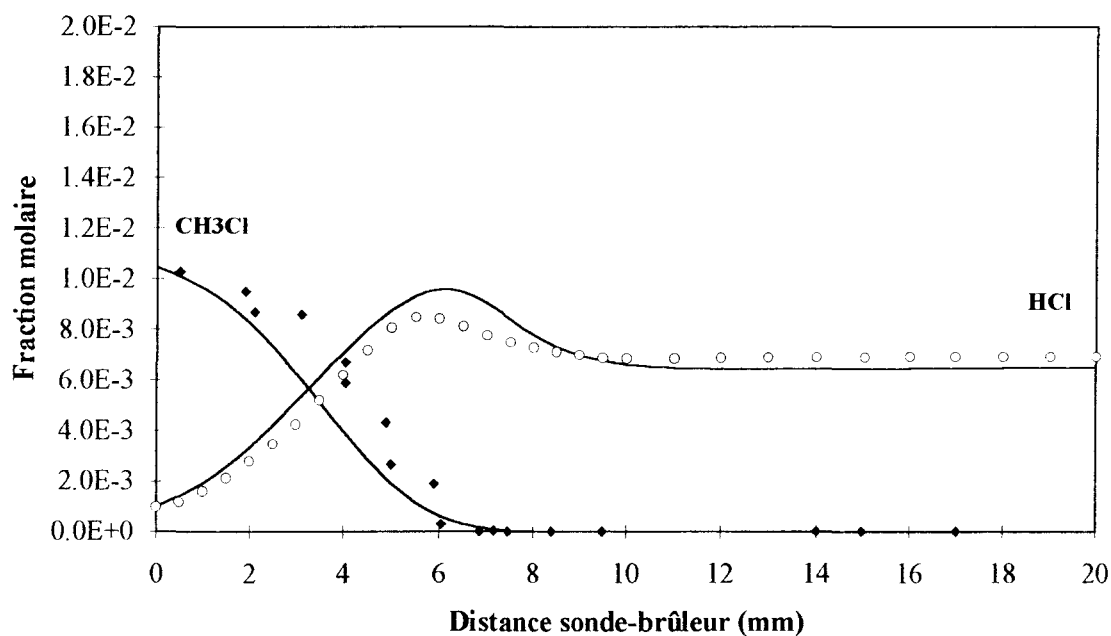


Figure A.2: Exemple de courbe d'étalonnage de régulateur de débit massique.



Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$



Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

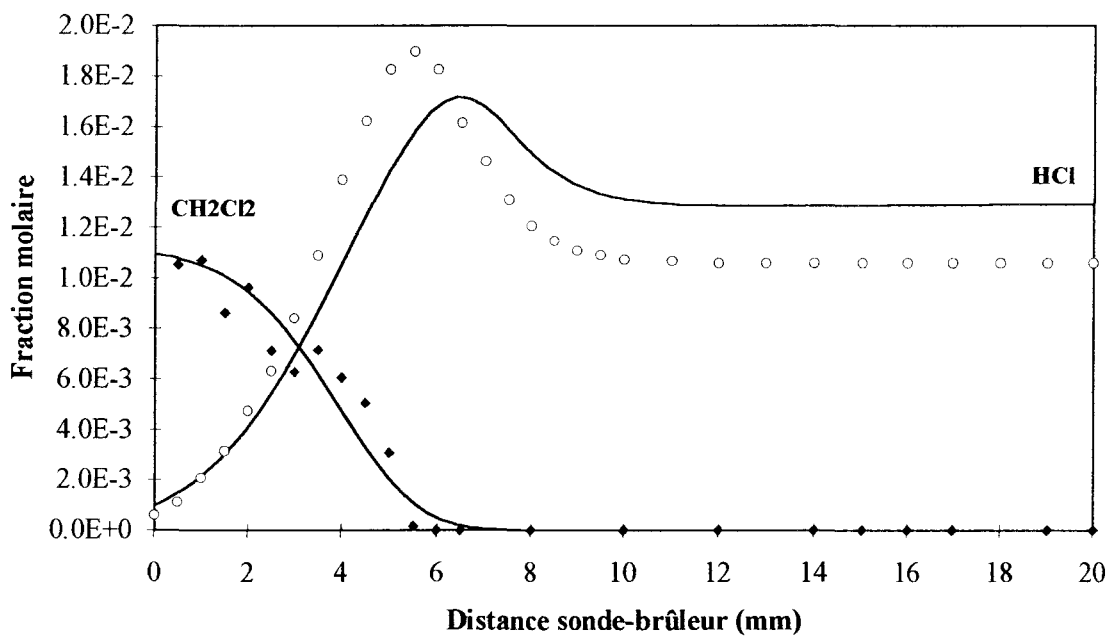


Figure IV.12.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas des espèces CH_3Cl , CH_2Cl_2 et HCl dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

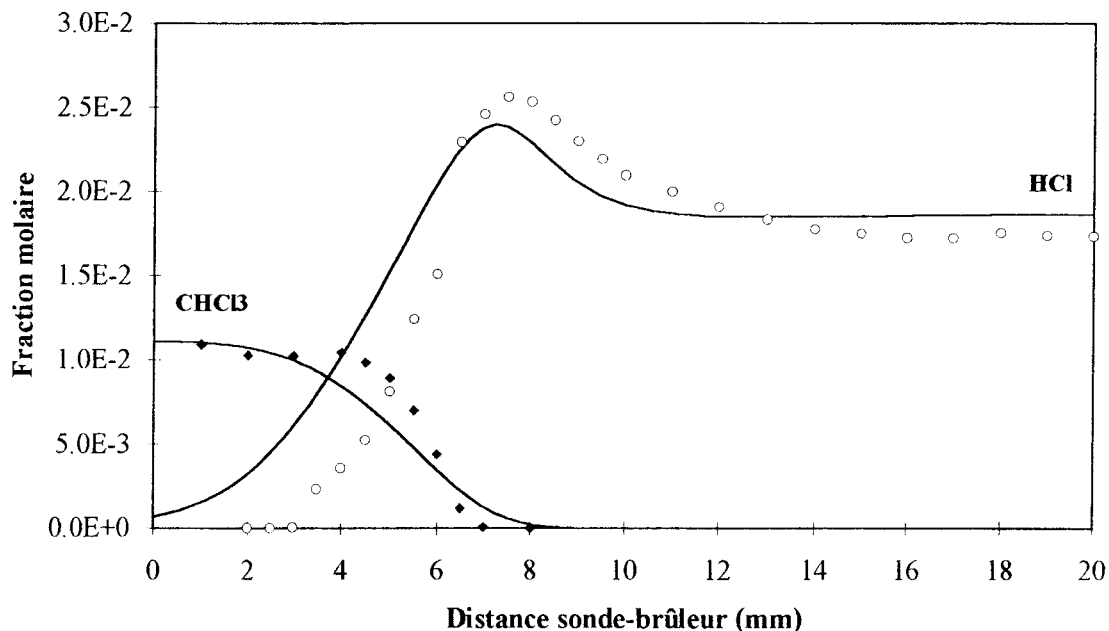
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure IV.13.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas des espèces CHCl_3 et HCl dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

2. Cas des intermédiaires hydrocarbonés.

2.1. Espèces en C2.

Les prédictions du modèle sont comparées avec nos résultats expérimentaux dans le cas des espèces intermédiaires C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 sur les Figures IV.14. à IV.17. (traits pleins pour le modèle).

Dans le cas de la flamme de méthane, nous observons un excellent accord entre les résultats expérimentaux et modélisés en ce qui concerne la localisation des profils et les valeurs maximales des fractions molaires. Toutefois, au brûleur, nous observons expérimentalement une fraction molaire importante de C_2H_4 et C_2H_6 ; ce phénomène n'est pas reproduit par le modèle surtout dans le cas de C_2H_6 dont la chimie de formation présente encore à l'heure actuelle un certain nombre d'incertitudes (Crunelle et col., 1996). La formation de C_2H_4 et C_2H_6 est cinétiquement bien reproduite par la modélisation, alors qu'une consommation plus rapide est prédite.

Dans les flammesensemencées par CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 , nous observons un bon accord expérience-modélisation dans le cas des fractions molaires maximales de C_2H_4 , C_2H_6 et C_2H_2 . Un décalage important (≈ 1 mm) est mis en évidence entre modélisation et expérience pour la position des valeurs maximales de C_2H_4 et C_2H_6 . Ce décalage peut notamment s'expliquer par l'incertitude des constantes de vitesse des réactions de formation de C_2H_4 et C_2H_6 à partir des composés chlorés et peut être dû aussi à une mauvaise prise en compte de l'évolution de la température.

Le modèle reproduit correctement les observations expérimentales faites dans le chapitre III, à savoir diminution de la fraction molaire de C_2H_6 et augmentation des fractions molaires de C_2H_4 et C_2H_2 lorsque le nombre d'atomes de chlore du composé organochloré ajouté augmente.

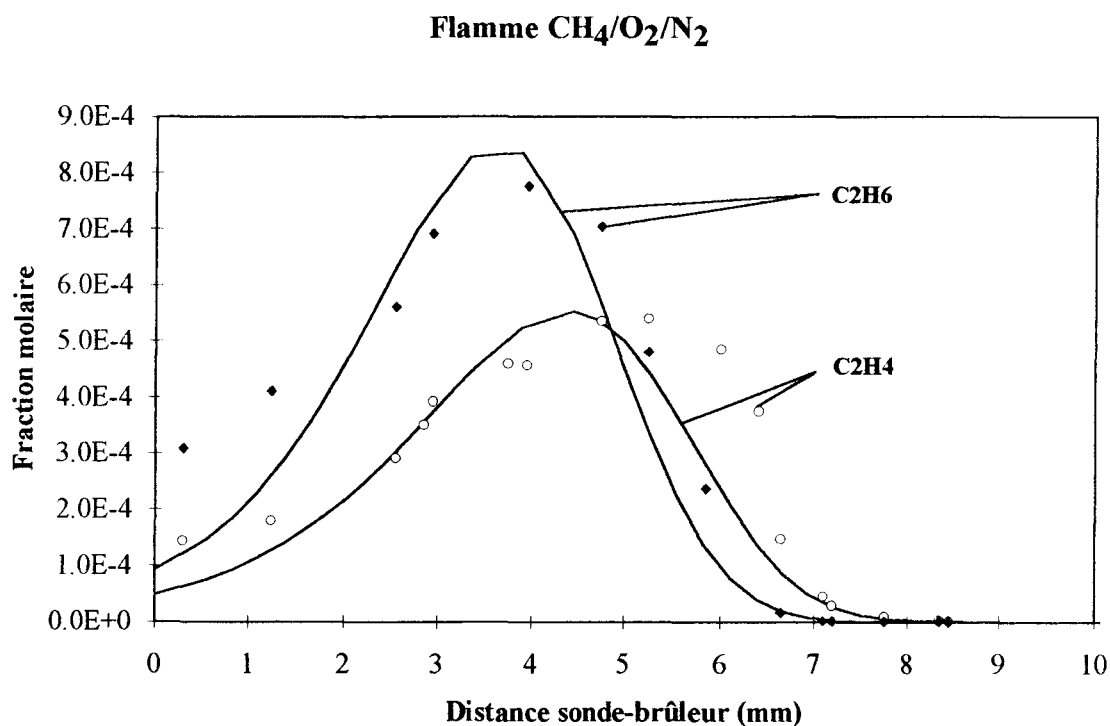


Figure IV.14.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de C_2H_6 et C_2H_4 dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

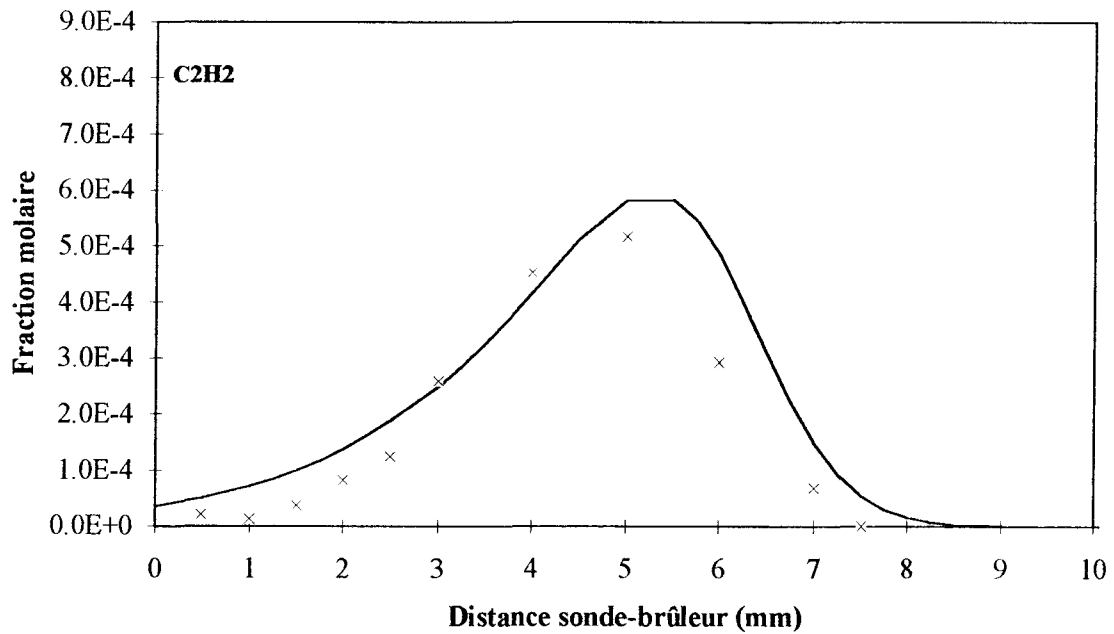
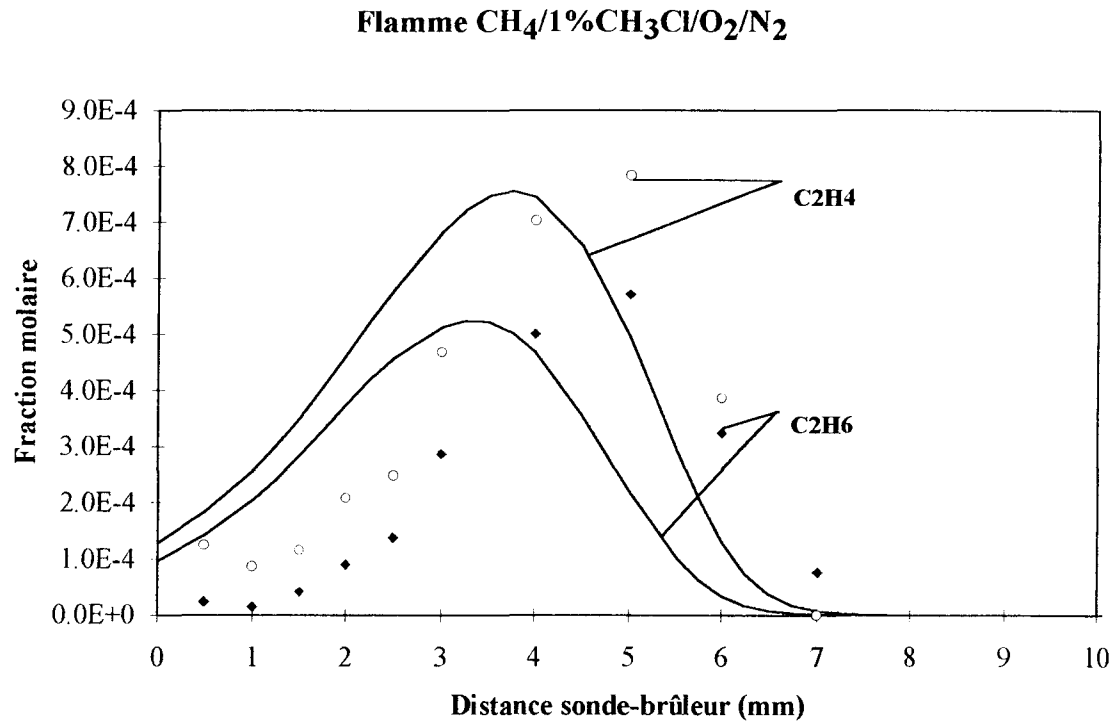


Figure IV.15.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

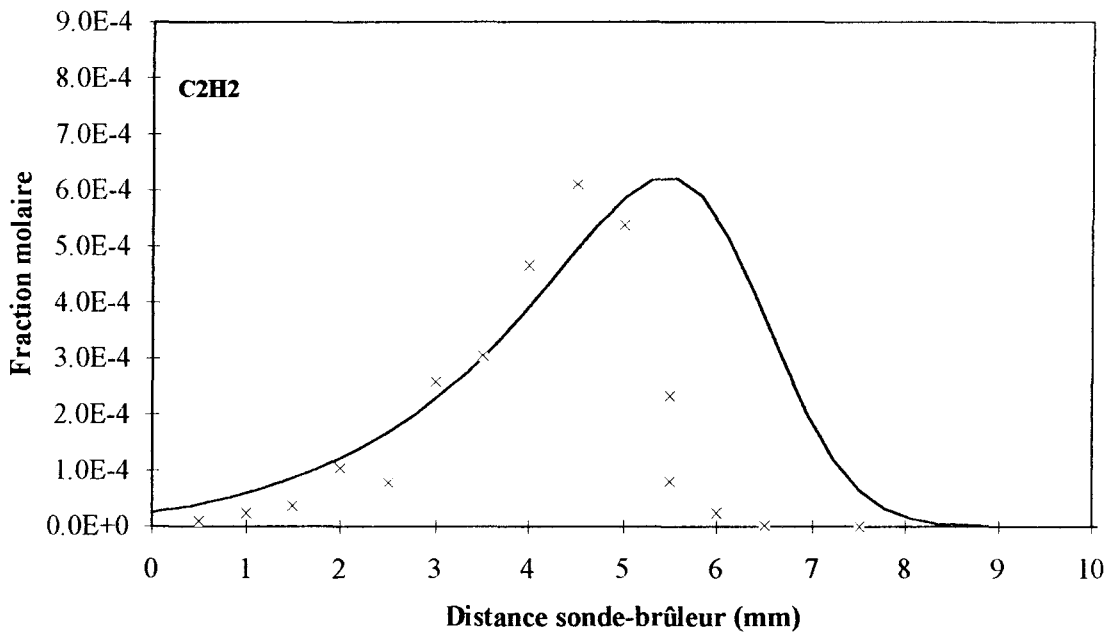
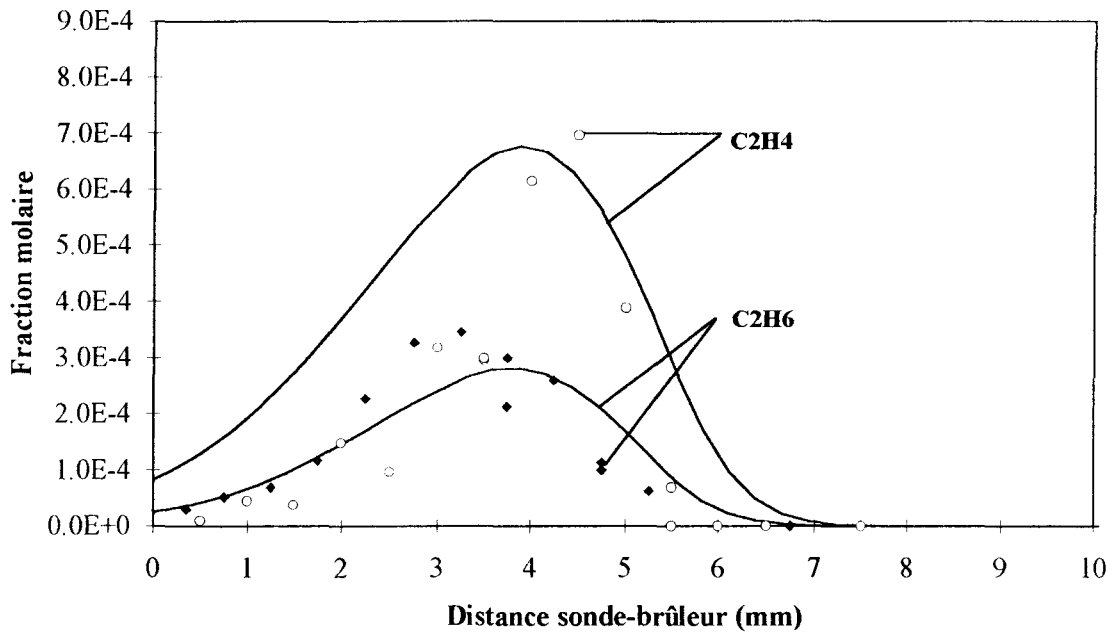


Figure IV.16.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de C₂H₆, C₂H₄ et C₂H₂ dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

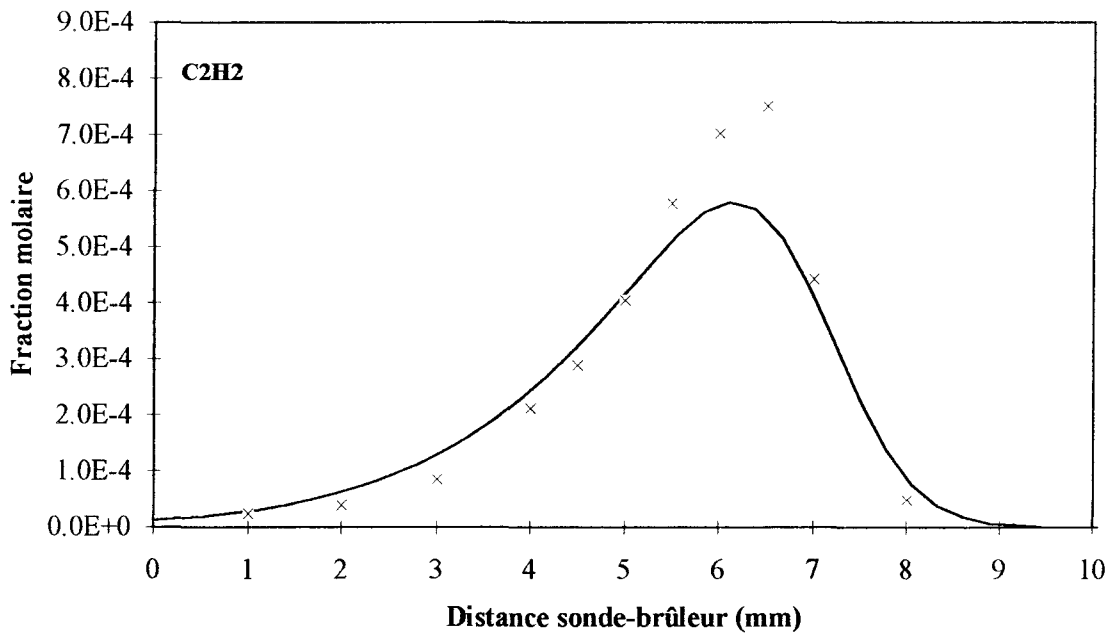
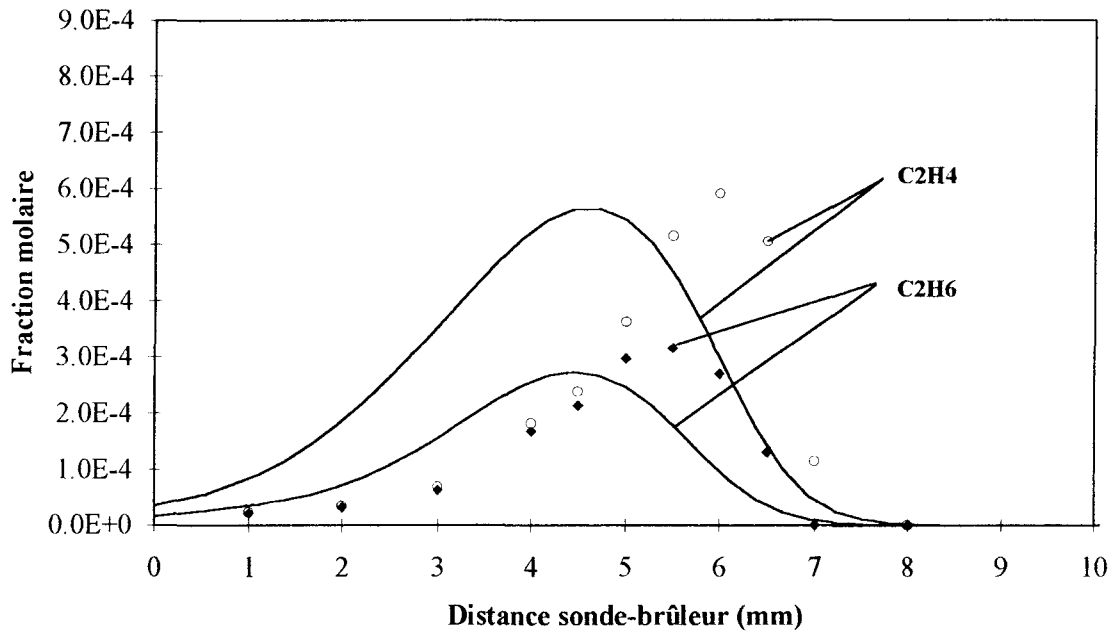
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure IV.17.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

2.2. Espèces en C3.

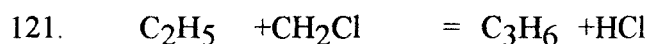
Les prédictions du modèle sont comparées avec nos résultats expérimentaux dans le cas du propène C_3H_6 et du propane C_3H_8 sur les Figures IV.18. à IV.19. (traits pleins pour la modélisation).

L'évolution expérimentale de la fraction molaire de C_3H_8 est bien reproduite par le modèle dans toutes les flammes. Dans le cas de C_3H_6 , un bon accord est observé dans les flammesensemencées par CH_3Cl et CH_2Cl_2 . Dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$, le modèle sous estime d'un facteur deux la fraction molaire maximale de C_3H_6 .

D'autre part l'augmentation des fractions molaires de C_3H_6 et de C_3H_8 , observée expérimentalement lorsque l'on ajoute un additif chloré à la flamme de méthane, est en très bon accord avec la modélisation.

Il faut noter que le propène et le propane n'ont pas été mis en évidence dans les flammes étudiées par Bouhria (1994), par Senser et col. (1985) et par Senkan et col. (1988). Dans le cas des travaux précédents effectués au laboratoire par Surdyk (1994), on observait un bon accord expérience-modélisation dans le cas des fractions molaires maximales de C_3H_6 et C_3H_8 mais par contre un décalage important (1,5 mm) dans le cas de C_3H_6 dans la flamme $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$ stabilisée à 80 Torr.

L'estimation par analyse de sensibilité brute de la constante de vitesse de formation de C_3H_6



montre l'importance de l'interaction de la chimie des organochlorés avec celle des hydrocarbures comportant plus de deux atomes de carbone. A notre connaissance, aucun mécanisme n'a été élaboré pour représenter cette interaction.

Pour modéliser l'évolution des composés hydrocarbonés plus lourds tels que PC_3H_4 , AC_3H_4 , C_4H_4 et C_4H_2 , détectés expérimentalement dans la flamme de $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$, il est nécessaire de compléter notre modèle avec la chimie des hydrocarbures en C3 et plus, et d'inclure la chimie des organochlorés lourds à plus de trois atomes de carbone.

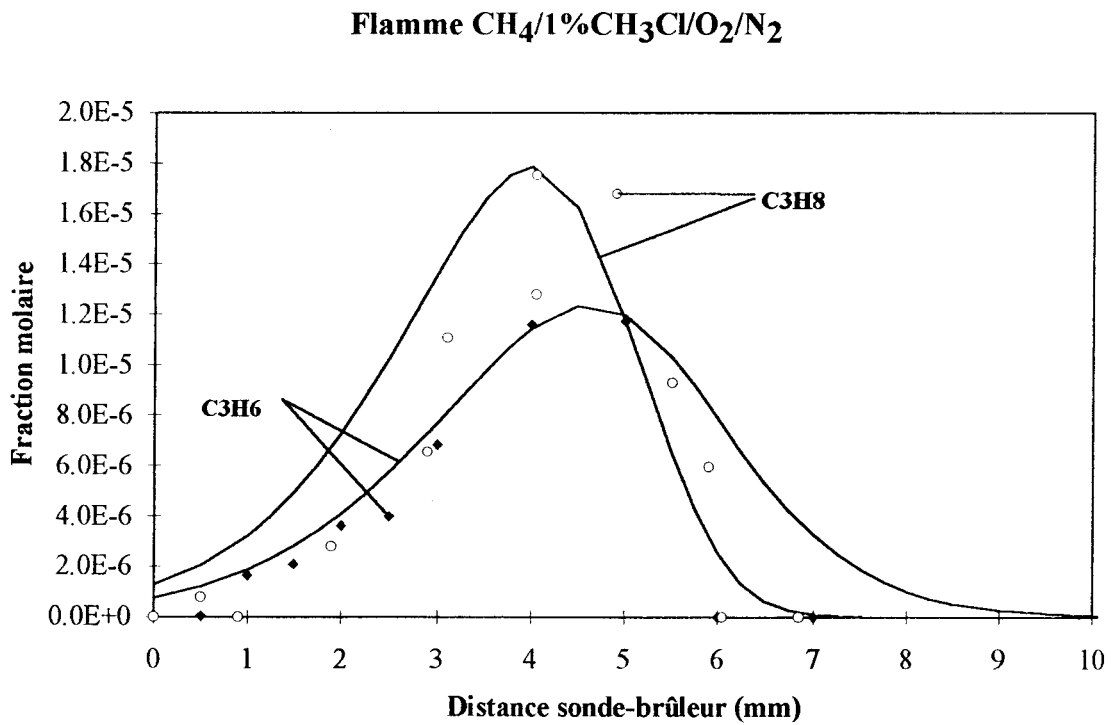
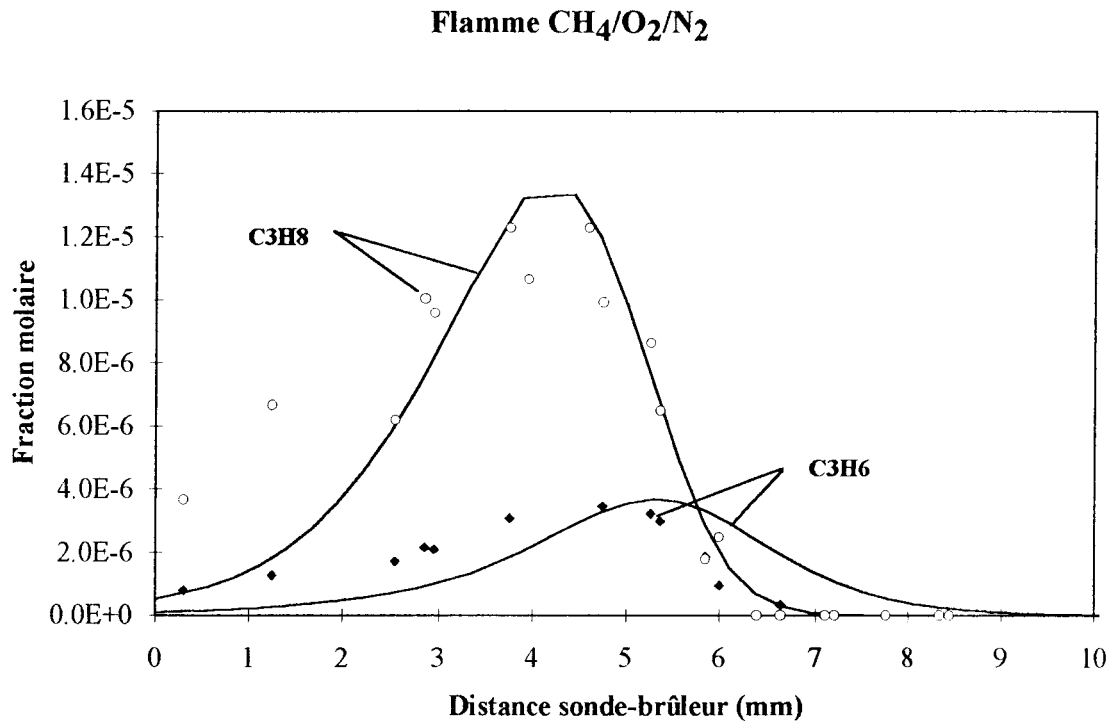


Figure IV.18.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas des espèces C_3H_6 et C_3H_8 dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

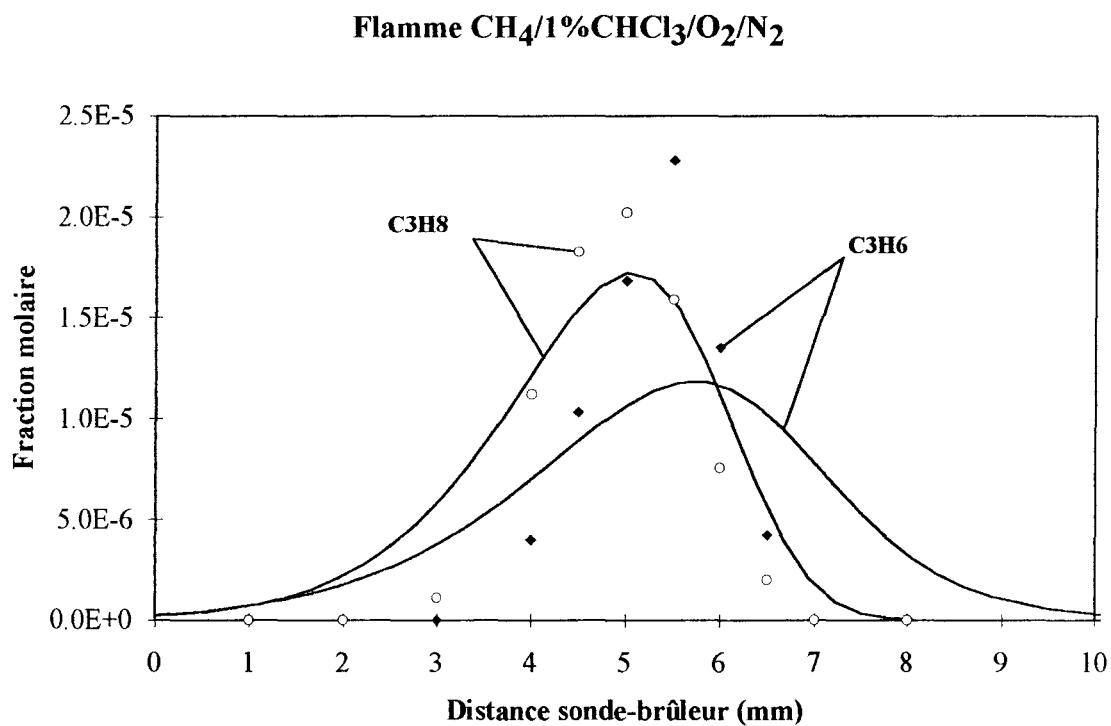
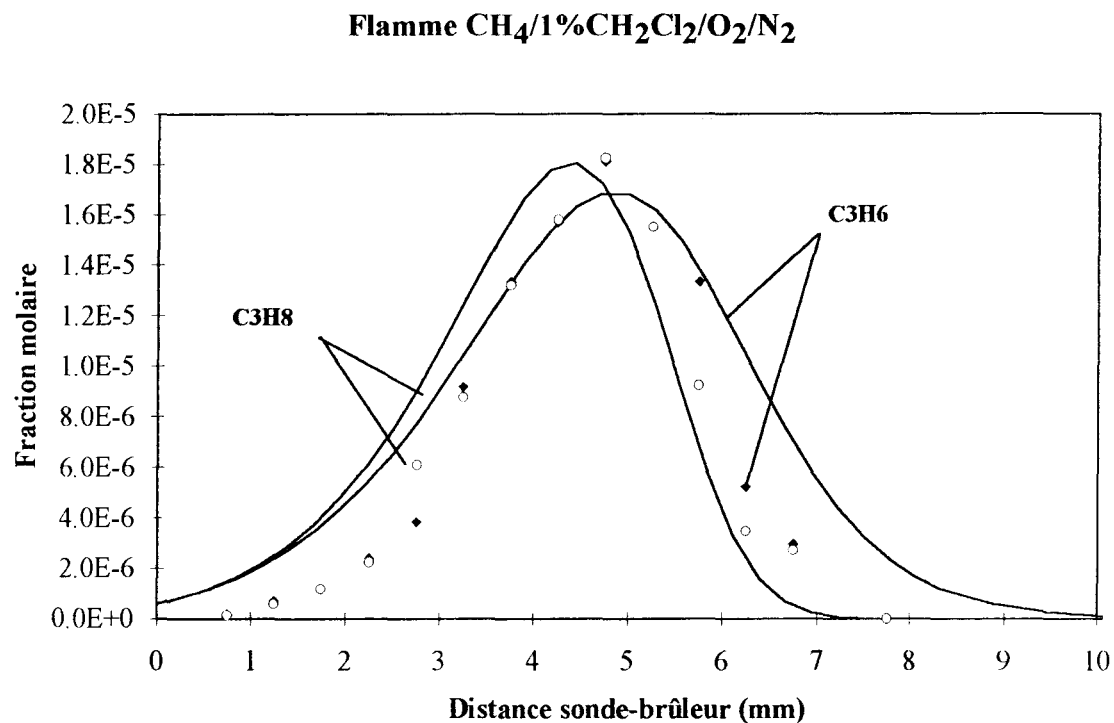


Figure IV.19.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas des espèces C_3H_6 et C_3H_8 dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

3. Cas des intermédiaires organochlorés.

3.1. Espèces organochlorées en Cl.

Les prédictions du modèle sont comparées sur les Figures IV.20. et IV.21. avec nos résultats expérimentaux dans le cas du monochlorométhane CH_3Cl et du dichlorométhane CH_2Cl_2 espèces organochlorées intermédiaires formées respectivement dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$.

Avec le modèle développé initialement au laboratoire par Surdyk (1994) on observait, dans la flamme de méthane dopée par CH_2Cl_2 , une différence d'un facteur 45 entre l'expérience et la modélisation dans le cas du monochlorométhane.

Les fractions molaires maximales expérimentales de CH_3Cl et CH_2Cl_2 sont très bien simulées par le modèle; par contre des décalages importants entre les profils sont observés vers les gaz brûlés ($\approx 2,5$ mm dans le cas de CH_3Cl dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$). Expérimentalement et par modélisation on constate que les produits intermédiaires se caractérisent par une formation rapide et exponentielle dans la flamme, suivie d'une consommation brutale. La majorité des produits intermédiaires de combustion suit ce type de comportement (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $1,1\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl , C_2HCl_3). Dans nos conditions expérimentales, ces composés sont détruits avant d'atteindre les gaz brûlés ce qui ne fait pas d'eux des polluants potentiels. Ce type de comportement est similaire à celui observé par Senser et col. (1985) dans une flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 1,15$; $\text{Cl}/\text{H} = 0,33$; $P = 760$ Torr).

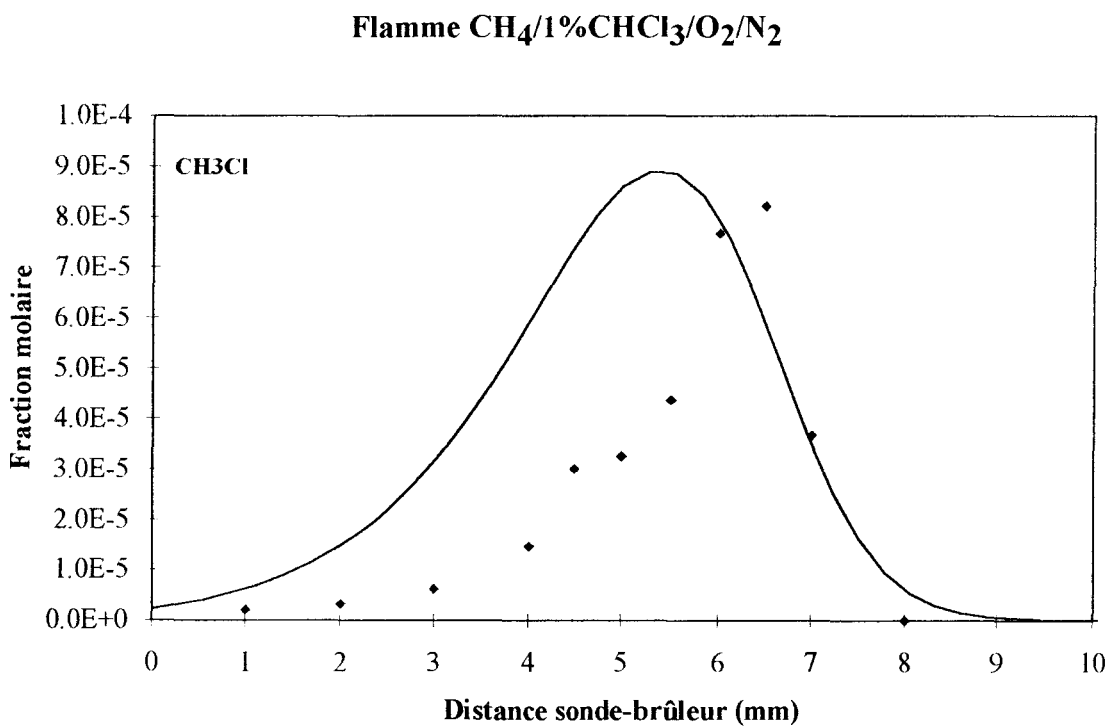
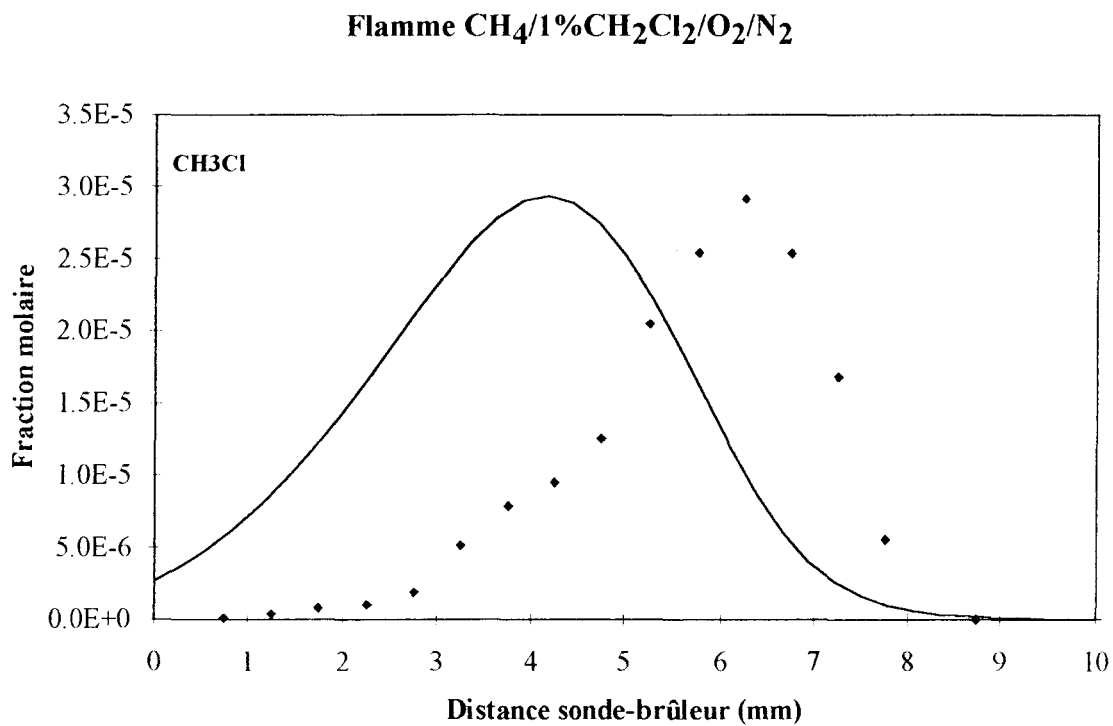


Figure IV.20.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de CH_3Cl dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

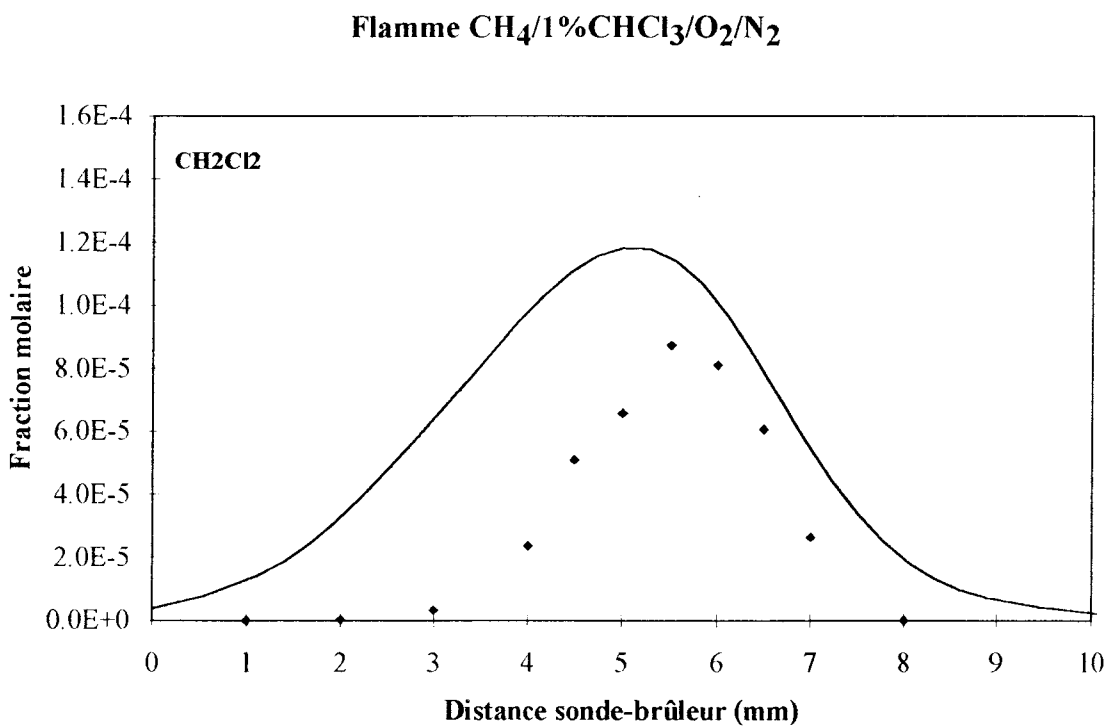
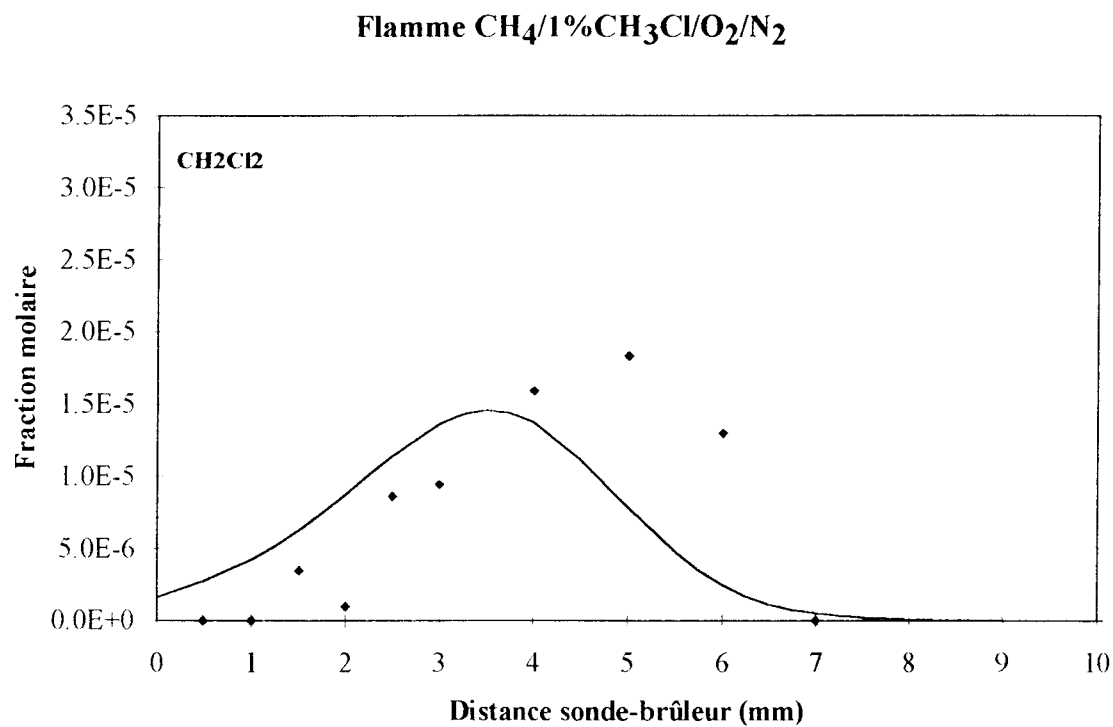


Figure IV.21.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de CH_2Cl_2 dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

3.2. Espèces organochlorés en C2.

Les prédictions du modèle sont comparées avec nos résultats expérimentaux dans le cas des espèces intermédiaires C_2H_3Cl , $1,1-C_2H_2Cl_2$, C_2HCl et C_2HCl_3 sur les Figures IV.22. à IV.24. (traits pleins pour la modélisation).

Dans le modèle développé par Surdyk (1994) on observe une différence d'un facteur 90 entre expérience et modélisation dans le cas de C_2H_3Cl dans la flamme $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$ stabilisée à 80 Torr.

Nous observons un bon accord entre les fractions molaires maximales expérimentales et modélisées pour C_2H_3Cl et $1,1-C_2H_2Cl_2$. Un décalage des profils expérimentaux et modélisés de C_2H_3Cl et $1,1-C_2H_2Cl_2$ est observé dans le cas des flammes $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$ et $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$. L'augmentation des fractions molaires expérimentales de C_2H_3Cl et $1,1-C_2H_2Cl_2$ lorsque le nombre d'atomes de chlore de l'espèce chlorée augmente est bien reproduite par le modèle.

Dans le cas du monochloroéthyne C_2HCl , nous observons un bon accord expérience-modélisation dans le cas de la flamme $CH_4/1\%CH_2Cl_2/O_2/N_2$. Toutefois dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$, un désaccord et un décalage important entre les profils est observé. Cependant, l'augmentation expérimentale de C_2HCl lorsque le nombre d'atomes de chlore augmente dans le composé organochloré ajouté est très bien reproduite par le modèle.

Dans le cas du trichloroéthène C_2HCl_3 , nous observons un bon accord entre l'expérience et la modélisation. Toutefois un élargissement important du profil modélisé est observé.

On peut cependant conclure que, compte tenu des estimations et des incertitudes importantes liées aux paramètres cinétiques des constantes de vitesse mettant en jeu les espèces chlorées telles que C_2H_3Cl , $1,1-C_2H_2Cl_2$, C_2HCl et C_2HCl_3 , notre modèle reproduit de façon satisfaisante l'évolution expérimentale des intermédiaires organochlorés en C2.

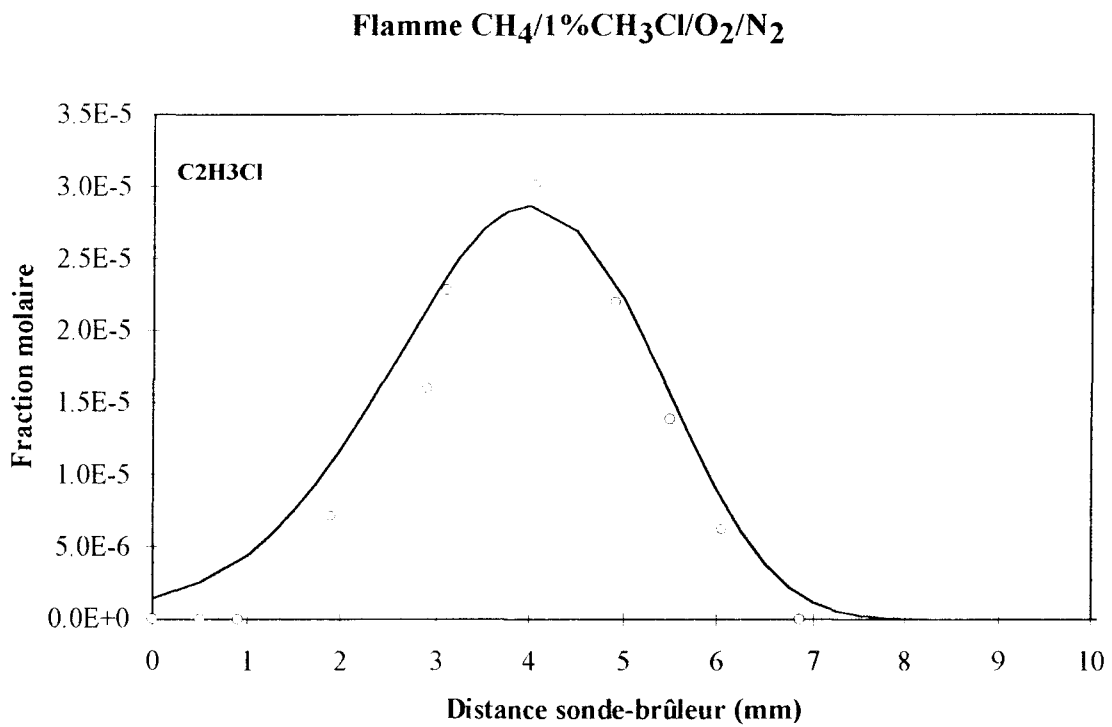
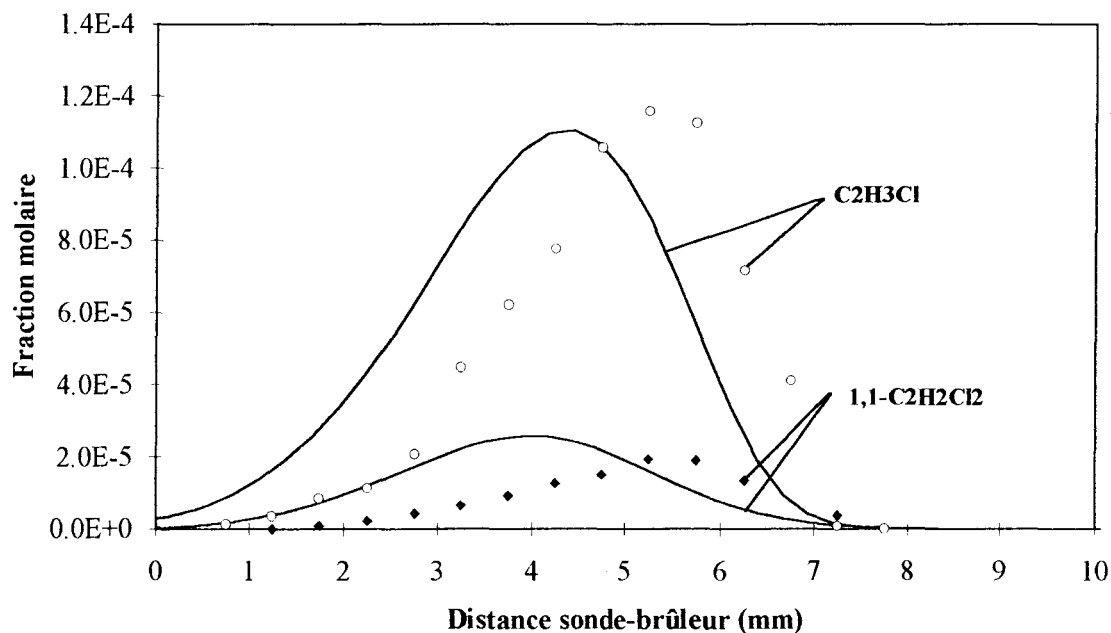


Figure IV.22.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$



Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$

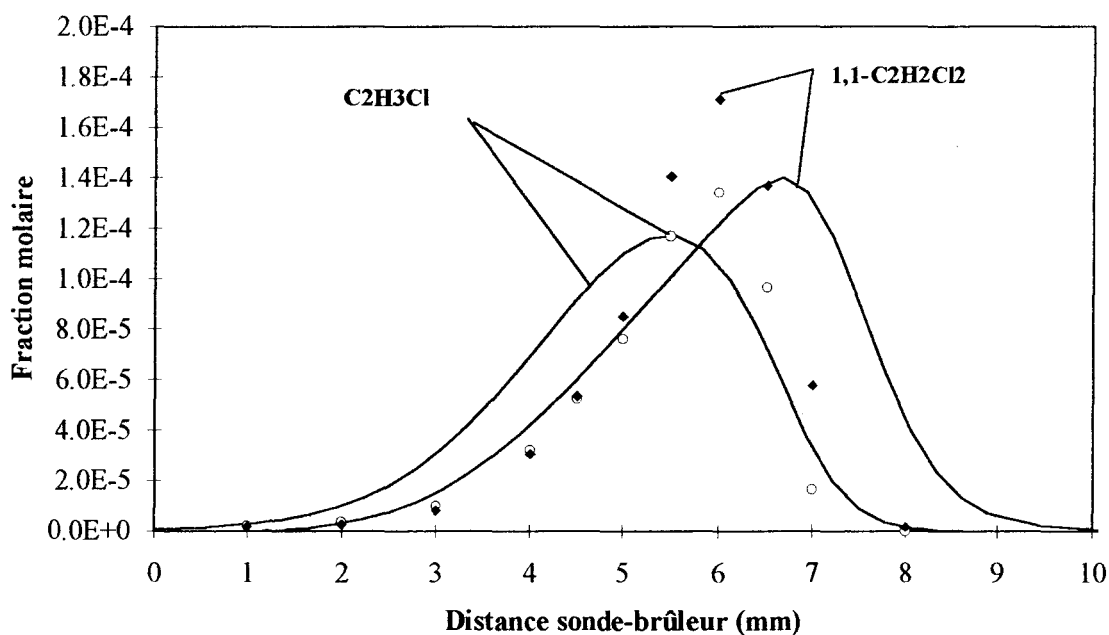


Figure IV.23.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

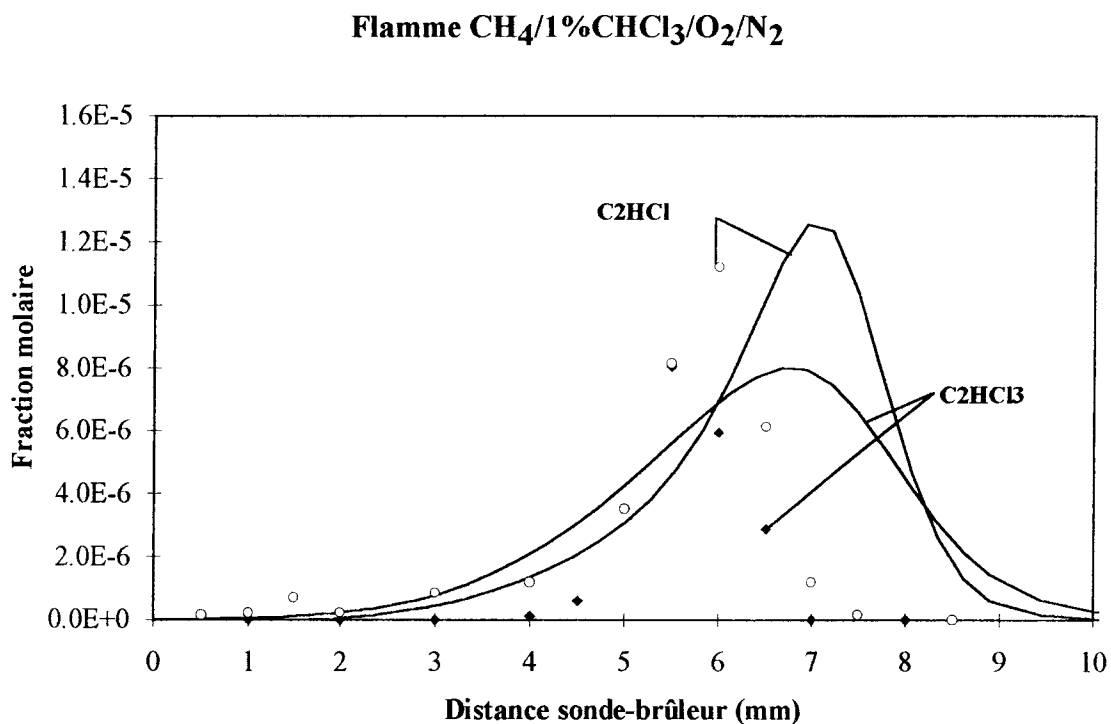
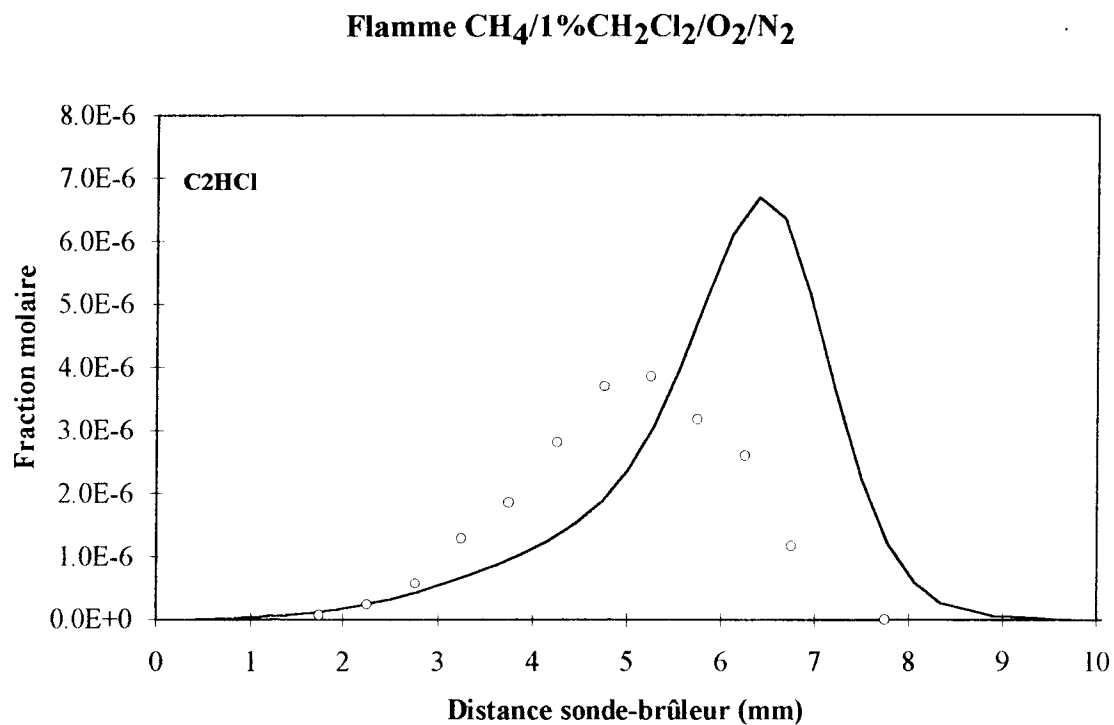


Figure IV.24.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de C_2HCl et C_2HCl_3 dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

4. Cas des espèces réactives Cl, H, O et OH.

Dans les gaz brûlés, nous obtenons un bon accord entre l'expérience et la modélisation dans le cas des atomes H, O, Cl et du radical OH (Figure IV.25. à IV.27.). La diminution expérimentale de H, l'augmentation expérimentale de Cl et le peu d'effet sur O et OH observé lorsqu'on ajoute les dérivés chlorés à la flamme de méthane sont bien reproduits par le modèle.

Toutefois, la position des gradients de H, O, OH et Cl n'est pas reproduite par le modèle dans les flammesensemencées par les composés organochlorés (décalage de 1,5 mm pour OH et de 2 mm pour O dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$). Ce décalage peut s'expliquer d'une part par la perturbation liée à la sonde de prélèvement qui est plus importante dans le cas des espèces réactives et notamment lorsqu'un composé chloré est présent dans la flamme. D'autre part dans le cas des flammes dopées par un composé organochloré, les incertitudes liées aux constantes de vitesse des réactions spécifiques à la chimie des chlorés peuvent avoir un impact important sur la localisation des profils simulés. Ces types de décalage avaient déjà été mis en évidence par Pauwels et col. (1989 et 1990) et par Surdyk et col. (1996).

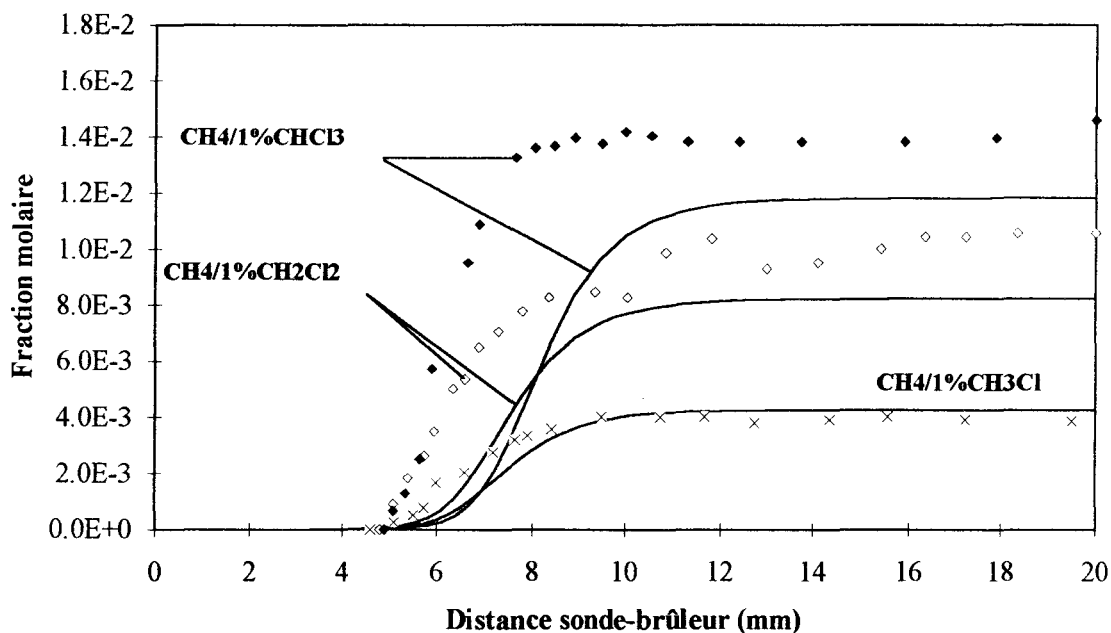


Figure IV.25.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de Cl dans les différentes flammes étudiées.

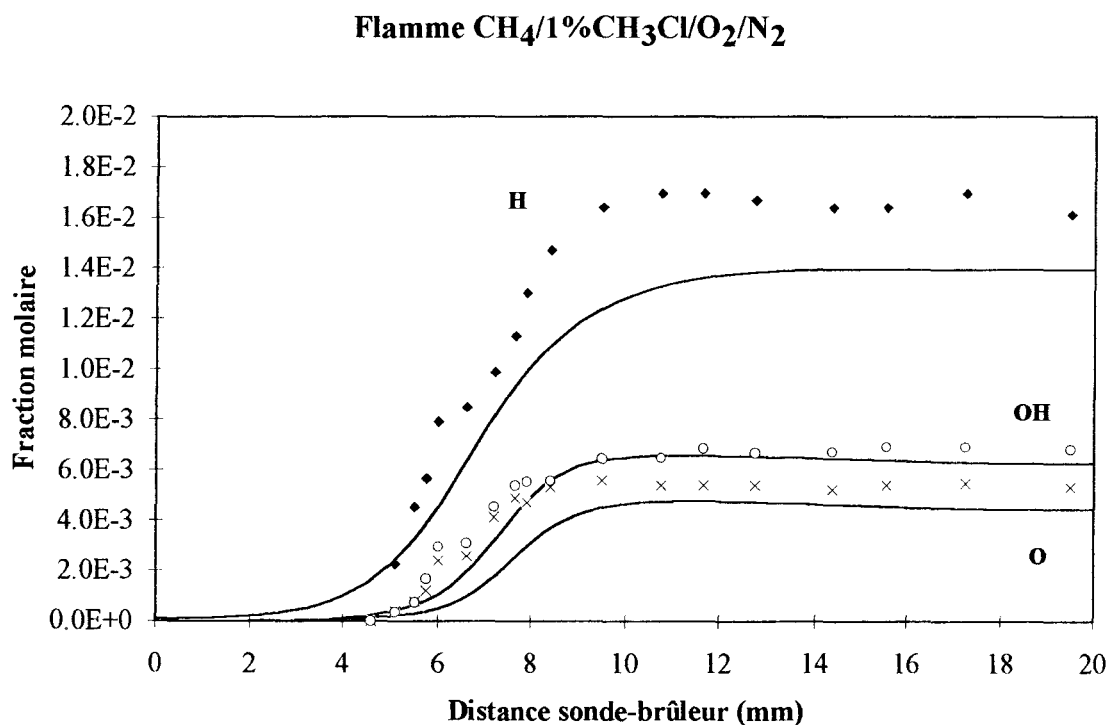
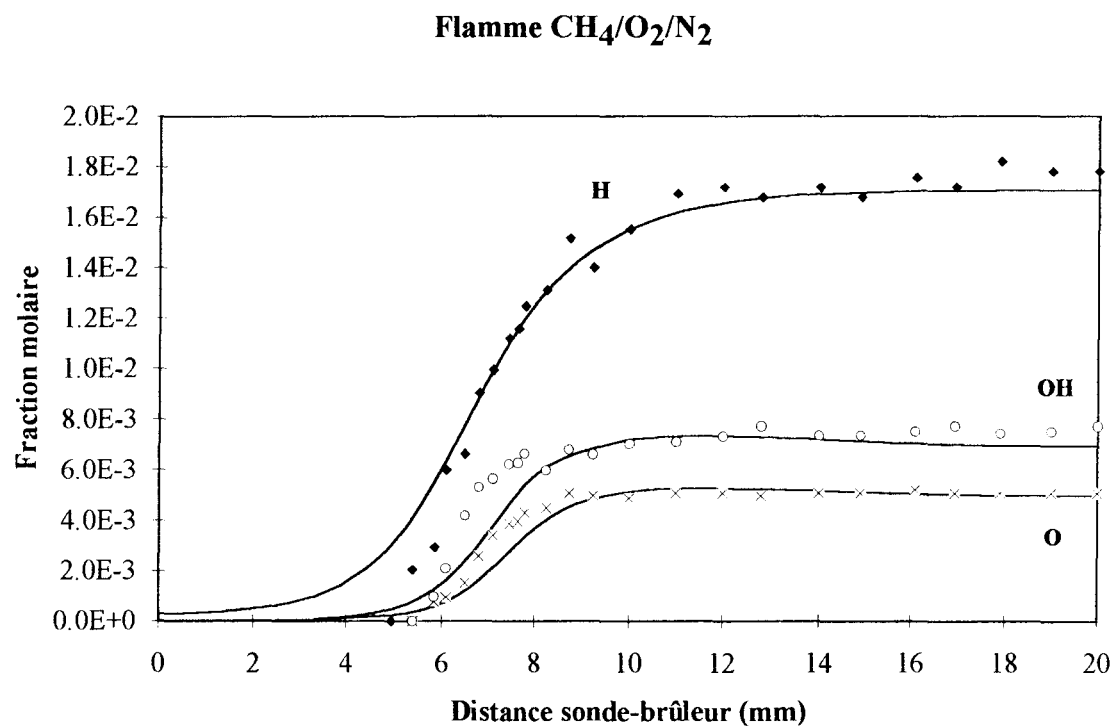


Figure IV.26.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de H, O, OH dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

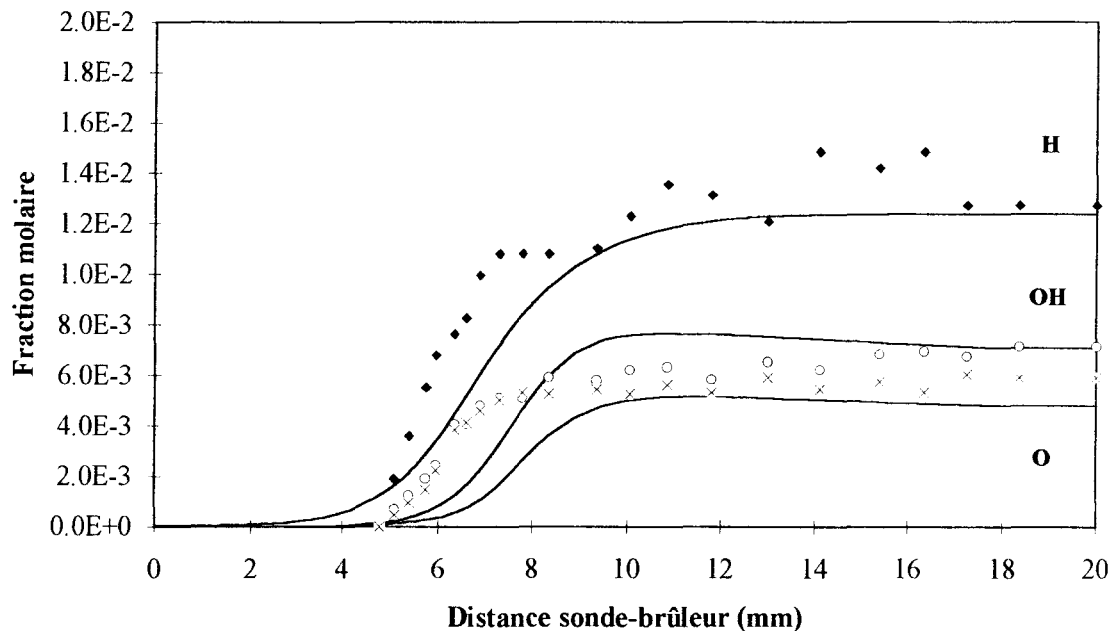
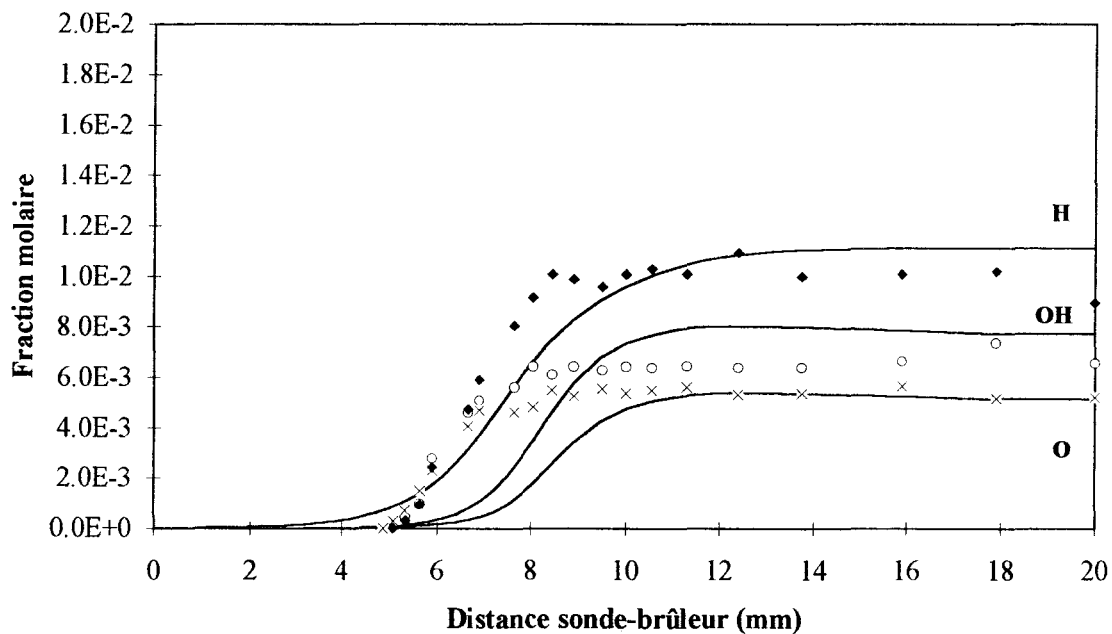
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure IV.27.: Comparaison expérience-modélisation dans le cas de H, O, OH dans les flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

CONCLUSION.

Les profils de fractions molaire expérimentaux des espèces détectées ont été comparés avec ceux obtenus par modélisation cinétique à partir d'un mécanisme réactionnel.

Le mécanisme chimique détaillé que nous avons mis au point comporte 50 espèces impliquées dans 179 réactions réversibles. Il est basé sur des schémas cinétiques récents disponibles dans la littérature. Les réactions qui dépendent de la pression ont été adaptées à nos conditions d'étude en tenant compte de leurs paramètres de fall-off. Quelques constantes de vitesse ont dû être ajustées ou estimées.

Les observations expérimentales sont bien reproduites par le modèle pour la majorité des espèces analysées. Toutefois des décalages entre les profils expérimentaux et modélisés sont observés dans le cas des espèces H, O, OH et Cl, des intermédiaires hydrocarbonés tels que C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 (dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$) et des intermédiaires organochlorés. Ces différences peuvent s'expliquer par une mauvaise prise en compte des gradients de température liés à la perturbation de la sonde mais aussi par les incertitudes, souvent importantes, liées aux constantes de vitesse des réactions impliquant des composés chlorés.

Aucune tentative n'a été faite pour reproduire l'évolution des intermédiaires hydrocarbonés en C4, présents dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$.

**Mécanisme chimique détaillé proposé pour décrire la dégradation thermique de
CH₃Cl, CH₂Cl₂ et CHCl₃ dans une flamme de méthane**

50 espèces, dont 21 espèces chlorées, impliquées dans 179 réactions

Espèces

1. CH ₄	2. O ₂	3. N ₂	4. CO ₂	5. CO	6. H ₂
7. H ₂ O	8. C ₂ H ₂	9. C ₂ H ₄	10. C ₂ H ₆	11. C ₃ H ₆	12. C ₃ H ₈
13. H	14. O	15. OH	16. HO ₂	17. HCO	18. HCCO
19. CH ₂ O	20. CH ₃ O	21. CH ₂ CO	22. CH	23. CH ₂	24. ¹ CH ₂
25. CH ₃	26. C ₂ H ₃	27. C ₂ H ₅	28. C ₃ H ₅	29. NC ₃ H ₇	
30. CCl ₄	31. CHCl ₃	32. CH ₂ Cl ₂	33. CH ₃ Cl	34. C ₂ HCl	35. C ₂ H ₃ Cl
36. CH ₂ CCl ₂	37. CHClCHCl	38. C ₂ HCl ₃	39. CCl ₃	40. CHCl ₂	41. CH ₂ Cl
42. CH ₂ CCl	43. CCl ₂ CH	44. HCl	45. Cl	46. Cl ₂	47. HOCl
48. COCl ₂	49. CClO	50. ClO			

M=N₂

Constantes de vitesse directes exprimées sous la forme

$$k_{di} = A_i T^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \text{ (mol., cm}^3, \text{K, cal.)}$$

Sous-mécanisme relatif à la combustion du méthane.

n°	Réactions			A _i	n _i	E _i	Réf.
1.	O ₂	+H	= OH +O	1.20E+17	-0.91	16504.0	a.
2.	O ₂	+H +M	= HO ₂ +M	7.00E+17	-0.80	0.0	a.
3.	H ₂	+O	= OH +H	1.50E+07	2.00	7547.0	a.
4.	H ₂	+OH	= H ₂ O +H	1.00E+08	1.60	3296.0	a.
5.	H ₂ O	+O	= OH +OH	1.50E+10	1.10	17244.0	a.
6.	H	+OH +M	= H ₂ O +M	1.41E+23	-2.00	0.0	a.
7.	O	+H +M	= OH +M	3.00E+19	-1.00	0.0	a.
8.	O	+OH +M	= HO ₂ +M	1.00E+17	0.00	0.0	a.
9.	HO ₂	+H	= OH +OH	1.50E+14	0.00	1003.0	a.

10.	HO ₂	+H	= H ₂ +O ₂	2.50E+13	0.00	693.0	a.
11.	CO	+OH	= CO ₂ +H	4.40E+06	1.50	-740.0	a.
12.	HCO	+M	= CO +H +M	7.10E+14	0.00	16802.0	a.
13.	HCO	+H	= CO +H ₂	2.00E+14	0.00	0.0	a.
14.	HCO	+O	= CO +OH	3.00E+13	0.00	0.0	a.
15.	HCO	+OH	= CO +H ₂ O	5.00E+13	0.00	0.0	a.
16.	HCO	+O ₂	= CO +HO ₂	3.00E+12	0.00	0.0	a.
17.	CH ₂ O	+H	= HCO +H ₂	2.50E+09	1.30	11000.0	a.
18.	CH ₂ O	+O	= HCO +OH	1.70E+06	2.30	6200.0	a.
19.	CH ₂ O	+OH	= HCO +H ₂ O	6.90E+04	2.70	-8000.0	a.
20.	HCCO	+H	= CH ₂ +CO	1.50E+14	0.00	0.0	a.
21.	HCCO	+O	= CO +CO +H	1.00E+14	0.00	0.0	a.
22.	CH ₂ CO	+H	= CH ₃ +CO	2.00E+13	0.00	0.0	a.
23.	CH ₂ CO	+H	= HCCO +H ₂	3.00E+13	0.00	1434.0	a.
24.	CH ₂	+O ₂	= CO ₂ +H +H	1.30E+13	0.00	0.0	a.
25.	CH ₂	+O ₂	= CH ₂ O +O	5.00E+13	0.00	9000.0	a.
26.	CH ₂	+O ₂	= HCO +OH	1.00E+14	0.00	3700.0	a.
27.	CH ₂	+H	= CH +H ₂	8.40E+09	1.50	334.9	b.
28.	¹ CH ₂	+O ₂	= CO +H ₂ O	2.41E+11	0.00	0.0	g.
29.	¹ CH ₂	+H ₂	= CH ₄	3.82E+25	-4.50	3770.0	g.
30.	¹ CH ₂	+H ₂	= CH ₃ +H	1.27E+14	-0.10	130.0	g.
31.	¹ CH ₂	+CH ₄	= C ₂ H ₆	5.78E+46	-10.30	12830.0	g.
32.	¹ CH ₂	+CH ₄	= CH ₃ +CH ₃	3.45E+22	-2.50	7560.0	g.
33.	CH ₃	+O	= CH ₂ O +H	8.43E+13	0.00	0.0	a.
34.	CH ₃	+CH ₃	= C ₂ H ₄ +H ₂	1.00E+16	0.00	31792.0	a.
35.	CH ₃	+OH(+M)	= CH ₂ O +H ₂ (+M)	7.39E+14	-1.10	14551.0	e.
			LOW/7.80E+16 -0.03 8786.0/				
36.	CH ₃	+H(+M)	= CH ₄ (+M)	1.27E+16	-0.60	383.0	e.
			LOW/2.47E+33 -4.76 2440.0/				
			TROE/0.783 74.0 2941.0 6964.0/				
37.	CH ₄	+O ₂	= CH ₃ +HO ₂	7.94E+13	0.00	18000.0	a.
38.	CH ₄	+H	= H ₂ +CH ₃	5.50E+07	2.00	11207.0	a.
39.	CH ₄	+O	= OH +CH ₃	1.20E+07	2.10	7624.0	a.
40.	CH ₄	+OH	= H ₂ O +CH ₃	1.60E+06	2.10	2462.0	a.
41.	CH ₄	+CH	= C ₂ H ₄ +H	3.00E+13	0.00	-406.7	b.
42.	C ₂ H ₂	+O	= CH ₂ +CO	4.10E+08	1.50	1697.0	a.
43.	C ₂ H ₂	+O	= HCCO +H	4.00E+14	0.00	10660.0	a.
44.	C ₂ H ₂	+OH	= CH ₂ CO +H	3.00E+12	0.00	1100.0	a.
45.	C ₂ H ₂	+OH	= CH ₃ +CO	1.10E+14	0.00	13700.0	a.

46.	C ₂ H ₂	+H	(+M) = C ₂ H ₃ (+M)	5.60E+12	0.00	2400.0	e.
			LOW/3.80E+40 -7.27 7220.0/				
			TROE/0.75 98.5 1302.0 4167.0/				
47.	C ₂ H ₃	+H	= H ₂ +C ₂ H ₂	3.50E+14	0.00	0.0	aj.
48.	C ₂ H ₃	+O	= CH ₂ CO +H	9.64E+13	0.00	0.0	a.
49.	C ₂ H ₃	+O ₂	= CH ₂ O +HCO	5.42E+12	0.00	0.0	a.
50.	C ₂ H ₃	+O ₂	= C ₂ H ₂ +HO ₂	1.60E+13	0.00	10400.0	a.
51.	C ₂ H ₃	+CH ₃	= C ₃ H ₆	2.66E+08	1.00	0.0	aj.
52.	C ₂ H ₄	+H	= C ₂ H ₃ +H ₂	7.00E+14	0.00	14500.0	a.
53.	C ₂ H ₄	+OH	= C ₂ H ₃ +H ₂ O	3.00E+13	0.00	3012.0	a.
54.	C ₂ H ₄	+OH	= CH ₃ +CH ₂ O	1.30E+12	0.00	-765.0	a.
55.	C ₂ H ₄	+O	= CH ₃ +HCO	1.60E+09	1.20	741.0	a.
56.	C ₂ H ₄	+O	= C ₂ H ₃ +OH	1.51E+07	1.90	3740.0	a.
57.	C ₂ H ₄	+H(+M)	= C ₂ H ₅ (+M)	1.08E+12	0.50	1820.0	e.
			LOW/1.20E+42 -7.62 6970.0/				
			TROE/0.97 210.0 984.0 4374.0/				
58.	CH ₃	+CH ₃	= C ₂ H ₅ +H	7.80E+11	0.00	13039.0	a.
59.	C ₂ H ₅	+H	= C ₂ H ₄ +H ₂	1.90E+12	0.00	0.0	a.
60.	C ₂ H ₅	+CH ₃	= C ₃ H ₈	9.33E+11	0.00	0.0	aj.
61.	C ₂ H ₅	+O ₂	= HO ₂ +C ₂ H ₄	2.00E+12	0.00	5000.0	a.
62.	CH ₃	+CH ₃ (+M)	= C ₂ H ₆ (+M)	2.12E+16	-1.00	620.0	e.
			LOW/1.77E+50 -9.67 6220.0/				
			TROE/0.53 151.0 1038.0 4970.0/				
63.	C ₂ H ₆	+H	= H ₂ +C ₂ H ₅	5.40E+02	3.50	5210.0	a.
64.	C ₂ H ₆	+O	= OH +C ₂ H ₅	3.00E+07	2.00	5115.0	a.
65.	C ₂ H ₆	+OH	= H ₂ O +C ₂ H ₅	6.30E+06	2.00	645.0	a.
66.	C ₂ H ₆	+CH ₃	= C ₂ H ₅ +CH ₄	5.50E+01	4.00	8294.0	a.
67.	C ₂ H ₆	+CH	= C ₃ H ₆ +H	1.10E+14	0.00	-263.1	a.
68.	C ₃ H ₆	+OH	= C ₃ H ₅ +H ₂ O	4.99E+12	0.00	3060.0	b.
69.	C ₃ H ₆	+O	= C ₂ H ₅ +HCO	6.83E+06	1.60	-628.0	b.
70.	C ₃ H ₆	+H	= C ₃ H ₅ +H ₂	3.25E+11	0.00	4450.0	b.
71.	C ₃ H ₈	+OH	= NC ₃ H ₇ +H ₂ O	3.16E+07	1.80	934.0	b.
72.	C ₃ H ₈	+O	= NC ₃ H ₇ +OH	3.72E+06	2.40	5510.0	b.
73.	C ₃ H ₈	+H	= NC ₃ H ₇ +H ₂	1.34E+06	2.50	6760.0	b.
74.	NC ₃ H ₇		= C ₂ H ₄ +CH ₃	1.26E+13	0.00	30400.0	b.
75.	NC ₃ H ₇	+O ₂	= C ₃ H ₆ +HO ₂	9.04E+10	0.00	0.0	c.
76.	NC ₃ H ₇		= C ₃ H ₆ +H	1.00E+13	0.00	37330.0	d.

Sous mécanisme relatif à la combustion du monochlorométhane CH₃Cl, du dichlorométhane CH₂Cl₂ et du trichlorométhane CHCl₃

77.	CCl ₄	=	CCl ₃ +Cl	7.41E+35	-6.50	75400.0	j.
78.	CCl ₄ +O	=	CCl ₃ +ClO	3.00E+11	0.00	4400.0	j.
79.	CCl ₄ +H	=	CCl ₃ +HCl	1.00E+14	0.00	11207.0	j.
80.	CCl ₄ +OH	=	CCl ₃ +HOCl	6.00E+11	0.00	4610.0	k.
81.	CHCl ₃	=	CHCl ₂ +Cl	2.51E+27	-4.00	79700.0	j.
82.	CHCl ₃ +O	=	CCl ₃ +OH	2.88E+12	0.00	5000.0	j.
83.	CHCl ₃ +Cl	=	CHCl ₂ +Cl ₂	1.00E+14	0.00	21000.0	j.
84.	CHCl ₃ +Cl	=	CCl ₃ +HCl	6.92E+12	0.00	3300.0	j.
85.	CHCl ₃ +CCl ₃	=	CCl ₄ +CHCl ₂	5.00E+12	0.00	10000.0	j.
86.	CHCl ₃ +H	=	CHCl ₂ +HCl	1.50E+13	0.00	6200.0	k.
87.	CHCl ₃ +OH	=	CCl ₃ +H ₂ O	1.02E+04	2.10	200.0	k.
88.	CHCl ₃ +CH ₃	=	CH ₃ Cl +CHCl ₂	2.50E+12	0.00	10000.0	k.
89.	CCl ₃ +CH ₃	=	CH ₂ CCl ₂ +HCl	1.00E+13	0.00	0.0	j.
90.	CCl ₃ +CH ₂ Cl	=	C ₂ HCl ₃ +HCl	1.25E+14	0.00	8000.0	est.
91.	CCl ₃ +CH ₃	=	C ₂ H ₃ Cl +Cl ₂	1.75E+30	-5.00	11550.0	j.
92.	CCl ₃ +OH	=	COCl ₂ +HCl	1.62E+13	0.00	-300.0	m.
93.	CCl ₃ +O ₂	=	COCl ₂ +ClO	1.00E+13	0.00	28000.0	j.
94.	CCl ₃ +O	=	COCl ₂ +Cl	1.00E+14	0.00	0.0	j.
95.	CCl ₃ +Cl ₂	=	CCl ₄ +Cl	2.51E+12	0.00	6000.0	j.
96.	CH ₂ Cl ₂ (+M)	=	CH ₂ Cl +Cl(+M)	1.02E+16	0.00	76800.0	cal.
			LOW/5.12E+42 -7.83E+01 80460.0/				
97.	CH ₂ Cl ₂ +H	=	CH ₂ Cl +HCl	1.00E+13	0.00	7270.0	a.
98.	CH ₂ Cl ₂ +Cl	=	CHCl ₂ +HCl	2.51E+13	0.00	3100.0	i.
99.	CH ₂ Cl ₂ +CH ₃	=	CH ₄ +CHCl ₂	6.76E+10	0.00	7200.0	h.
100.	CH ₂ Cl ₂ +CH ₃	=	CH ₃ Cl +CH ₂ Cl	8.50E+10	0.00	4900.0	h.
101.	CH ₂ Cl ₂ +OH	=	CHCl ₂ +H ₂ O	2.83E+12	0.00	2090.0	h.
102.	CH ₂ Cl ₂ +O	=	CHCl ₂ +OH	6.00E+12	0.00	5760.0	h
103.	CH ₃ Cl +Cl	=	CH ₂ Cl +HCl	3.16E+13	0.00	3300.0	n.
104.	CH ₃ Cl +OH	=	CH ₂ Cl +H ₂ O	2.45E+12	0.00	2700.0	n.
105.	CH ₃ Cl +O	=	CH ₂ Cl +OH	1.70E+13	0.00	7300.0	n.
106.	CH ₃ Cl +CH ₃	=	CH ₄ +CH ₂ Cl	3.30E+11	0.00	9400.0	n.
107.	CH ₃ Cl +O ₂	=	CH ₂ Cl +HO ₂	2.02E+13	0.00	54000.0	n.
108.	CH ₃ Cl(+M)	=	CH ₃ +Cl(+M)	2.60E+34	-6.30	86172.0	cal.
			LOW/4.17E+38 -7.13 87137.0/				
109.	CH ₃ Cl +H	=	CH ₃ +HCl	7.00E+12	0.00	5000.0	n.

110.	CH ₂ Cl	+H ₂	= CH ₃ Cl +H	9.75E+09	0.00	13060.0	aj.
111.	CH ₂ Cl	+O ₂ (+M)	= CH ₂ O +ClO(+M)	1.91E+15	-1.30	3810.0	cal.
			LOW/2.12E+17	0.16	6721.0/		
112.	CH ₂ Cl	+O(+M)	= CH ₂ O +Cl(+M)	5.59E+13	-0.10	710.0	cal.
			LOW/3.26E+22	-1.04	914.0/		
113.	CH ₂ Cl	+OH(+M)	= CH ₂ O +HCl(+M)	1.24E+22	-2.70	3860.0	cal.
			LOW/3.12E+20	-0.50	440.0/		
114.	CH ₂ Cl	+OH(+M)	= CH ₃ O +Cl(+M)	2.00E+12	0.30	3270.0	cal.
			LOW/6.73E+11	1.98	-391.0/		
115.	CH ₂ Cl	+CH ₂ O	= CH ₃ Cl +HCO	3.56E+11	0.00	6200.0	cal.
116.	CH ₂ Cl	+CH ₂ Cl(+M)	= C ₂ H ₃ Cl+HCl(+M)	7.00E+35	-6.70	13160.0	cal.
			LOW/1.41E+28	-2.93	2342.0/		
117.	CH ₂ Cl	+CH ₃ (+M)	= C ₂ H ₄ +HCl(+M)	3.50E+29	-4.50	9180.0	cal.
			LOW/1.49E+26	-2.31	1824.0/		
118.	CH ₂ Cl	+CH ₃ (+M)	= C ₂ H ₅ +Cl(+M)	9.27E+19	-2.10	10130.0	cal.
			LOW/7.68E+15	0.74	-334.0/		
119.	CH ₂ Cl	+H	= CH ₃ Cl	3.04E+25	-4.50	3490.0	n.
120.	CH ₂ Cl	+H	= CH ₃ +Cl	5.12E+13	-0.20	310.0	n.
121.	C ₂ H ₅	+CH ₂ Cl	= C ₃ H ₆ +HCl	1.75E+12	0.00	0.0	est.
122.	CHCl ₂	+CH ₃ (+M)	= C ₂ H ₃ Cl+HCl(+M)	3.38E+28	-5.00	11550.0	cal.
123.	CHCl ₂	+H	= CH ₂ Cl ₂	4.81E+26	-4.80	3810.0	h.
124.	CHCl ₂	+H(+M)	= CH ₂ Cl +Cl(+M)	1.25E+14	0.00	570.0	cal.
			LOW/5.88E+18	-0.03	33.0/		
125.	CHCl ₂	+H ₂	= CH ₂ Cl ₂ +H	4.30E+12	0.00	15300.0	h.
126.	C ₂ HCl ₃	+H	= CH ₂ CCl ₂ +Cl	1.45E+13	0.00	5830.0	h.
127.	C ₂ HCl ₃	+H	= CHClCHCl +Cl	7.37E+12	0.00	9220.0	h.
128.	C ₂ HCl ₃		= C ₂ HCl +Cl ₂	2.75E+37	-7.10	83500.0	j.
129.	CHClCHCl(+M)		= C ₂ HCl +HCl(+M)	1.33E+27	-4.00	75640.0	cal.
			LOW/2.38E+45	-8.13	77258.0/		
130.	CH ₂ CCl ₂	+H	= C ₂ H ₃ Cl +Cl	7.21E+12	0.00	7510.0	j.
131.	CH ₂ CCl ₂ (+M)		= C ₂ HCl +HCl(+M)	3.78E+30	-4.90	77160.0	cal.
			LOW/1.99E+48	-8.73	79258.0/		
132.	CH ₂ Cl	+CHCl ₂ (+M)	= CH ₂ CCl ₂ +HCl(+M)	3.75E+36	-7.20	13636.0	cal.
			LOW/7.48E+27	-3.26	2927.0/		
133.	CH ₂ CCl ₂ (+M)		= CH ₂ CCl+Cl(+M)	1.40E+14	0.00	81700.0	cal.
			LOW/4.06E+54	-10.84	93473.0/		
134.	CH ₂ CCl ₂	+H	= CH ₂ CCl+HCl	1.20E+13	0.00	5500.0	m.
135.	CH ₂ CCl ₂	+H	= CCl ₂ CH +H ₂	1.58E+13	0.00	6000.0	m.
136.	CH ₂ CCl ₂	+OH	= CH ₃ +COCl ₂	4.23E+03	1.80	11690.0	m.

137.	CH ₂ CCl ₂	+OH	=	CHCl ₂ +CH ₂ O	1.72E+10	0.00	12100.0	m.
138.	CH ₂ CCL ₂	+OH	=	CCL ₂ CH+H ₂ O	3.65E+12	0.00	6000.0	m.
139.	CH ₂ CCl ₂	+O ₂	=	CCl ₂ CH+HO ₂	1.06E+13	0.00	61600.0	m.
140.	CH ₂ CCl ₂	+O	=	CH ₂ +COCl ₂	5.04E+11	0.00	2000.0	m.
141.	CH ₂ CCl ₂	+O	=	CCl ₂ CH+OH	7.59E+12	0.00	6000.0	m.
142.	CH ₂ CCl ₂	+CH ₃	=	CH ₂ CCl+CH ₃ Cl	6.00E+12	0.00	10300.0	m.
143.	CH ₂ CCl ₂	+Cl	=	CCl ₂ CH+HCl	2.00E+12	0.00	7000.0	m.
144.	CCl ₂ CH		=	C ₂ HCl +Cl	1.00E+10	0.00	14400.0	m.
145.	CCl ₂ CH	+O ₂ (+M)	=	COCl ₂ +HCO (+M)	2.11E+12	0.00	-600.0	cal.
				LOW/2.11E+12	0.00	-600.0/		
146.	CH ₂ CCl	+OH	=	C ₂ HCl +H ₂ O	1.50E+13	0.00	0.0	m.
147.	CH ₂ CCl	+H	=	C ₂ H ₃ +Cl	1.02E+14	0.00	76.2	m.
148.	CH ₂ CCl	+O ₂ (+M)	=	CClO +CH ₂ O(+M)	1.82E+23	-3.30	4930.0	cal.
				LOW/1.82E+23	-3.27	4930.0/		
149.	C ₂ H ₃ Cl(+M)		=	C ₂ H ₂ +HCl(+M)	1.62E+29	-4.30	75765.0	cal.
				LOW/1.74E+49	-9.46	74627.0/		
150.	C ₂ H ₃ Cl+H		=	C ₂ H ₄ +Cl	1.55E+13	0.00	5840.0	h.
151.	C ₂ H ₃ Cl	+H	=	C ₂ H ₃ +HCl	1.20E+12	0.00	15000.0	j.
152.	C ₂ H ₃ Cl(+M)		=	C ₂ H ₃ +Cl(+M)	8.00E+15	0.00	91788.0	cal.
				LOW/1.28E+48	-9.45	98871.0/		
153.	C ₂ HCl	+ClO	=	CHCl ₂ +CO	1.00E+14	0.00	0.0	j.
154.	C ₂ HCl	+OH	=	CH ₂ Cl +CO	2.50E+14	0.00	0.0	j.
155.	C ₂ HCl	+H	=	C ₂ H ₂ +Cl	2.00E+13	0.00	2100.0	j.
156.	C ₂ HCl	+OH	=	CH ₂ CO+Cl	1.10E-04	4.50	-1000.0	j.
157.	C ₂ HCl	+O	=	HCCO +Cl	5.10E+07	2.00	1900.0	j.
158.	CH ₄	+Cl	=	CH ₃ +HCl	3.09E+13	0.00	3600.0	h.
159.	CH ₃	+ClO	=	CH ₂ O +HCl	3.47E+18	-1.80	2070.0	h.
160.	CH ₃	+ClO	=	CH ₃ O +Cl	3.33E+11	0.50	30.0	h.
161.	C ₂ H ₆	+Cl	=	C ₂ H ₅ +HCl	5.00E+14	0.00	180.0	aj.
162.	C ₂ H ₄	+Cl	=	C ₂ H ₃ +HCl	2.50E+15	0.00	7000.0	aj.
163.	O	+HCl	=	OH +Cl	5.24E+12	0.00	6400.0	h.
164.	OH	+HCl	=	Cl +H ₂ O	2.45E+12	0.00	1100.0	h.
165.	Cl	+Cl +M	=	Cl ₂ +M	2.34E+14	0.00	-1800.0	h.
166.	H	+Cl +M	=	HCl +M	1.00E+17	0.00	0.0	h.
167.	H	+HCl	=	Cl +H ₂	2.30E+13	0.00	3402.9	h.
168.	H	+Cl ₂	=	HCl +Cl	8.51E+13	0.00	1000.0	h.
169.	Cl	+HO ₂	=	HCl +O ₂	1.08E+13	0.00	100.0	h.
170.	Cl	+HO ₂	=	ClO +OH	2.42E+13	0.00	2300.0	h.
171.	HOCl	+OH	=	ClO +H ₂ O	1.81E+12	0.00	990.0	h.

172.	HOCl	+H	= HCl	+OH	9.55E+13	0.00	7620.0	h.
173.	HOCl	+Cl	= HCl	+ClO	7.28E+12	0.00	100.0	h.
174.	HOCl		= Cl	+OH	2.85E+15	0.00	54200.0	h.
175.	COCl ₂	+M	= CClO	+Cl+M	1.20E+16	0.00	75500.0	j.
176.	COCl ₂	+Cl	= CClO	+Cl ₂	3.20E+14	0.00	23500.0	j.
177.	COCl ₂	+H	= CClO	+HCl	5.00E+13	0.00	6300.0	j.
178.	COCl ₂	+O	= CClO	+ClO	2.00E+13	0.00	17000.0	j.
179.	COCl ₂	+OH	= CClO	+HOCl	8.12E+14	-2.10	93690.0	j.

a. Karra et col. (1988)

b. Tan et col. (1994)

c. Tsang et col. (1988)

d. Dean (1985)

h. Ho et col. (1992)

i. Bouhria (1994)

j. Miller (1995)

k. Roesler et col. (1996)

m. Thomson et col. (1994)

n. Wang et col. (1996)

o. Frenklach et col. (1994)

cal. : Constante de vitesse calculée avec le code de calcul CHEMACT (Ritter et col., 1991).

est. : Constante de vitesse estimée par analyse de sensibilité brute.

aj. : Constante de vitesse ajustée par analyse de sensibilité brute.

CHAPITRE V

Etude cinétique

CHAPITRE V
ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE
DE CH₃Cl, CH₂Cl₂ ET CHCl₃ DANS LA FLAMME DE METHANE

I. CHEMINS REACTIONNELS DE CONSOMMATION DES REACTIFS.

1. Consommation du méthane CH ₄ .	173
2. Consommation des réactifs organochlorés.	
2.1. Cas du monochlorométhane CH ₃ Cl.	175
2.2. Cas du dichlorométhane CH ₂ Cl ₂ .	176
2.3. Cas du trichlorométhane CHCl ₃ .	177

II. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMÉDIAIRES A UN ATOME DE CARBONE.

1. Cas du monochlorométhane CH ₃ Cl.	
1.1. Dans la flamme CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂ .	178
1.2. Dans la flamme CH ₄ /1%CHCl ₃ /O ₂ /N ₂ .	179
2. Cas du dichlorométhane CH ₂ Cl ₂ .	
2.1. Dans la flamme CH ₄ /1%CH ₃ Cl/O ₂ /N ₂ .	180
2.2. Dans la flamme CH ₄ /1%CHCl ₃ /O ₂ /N ₂ .	181

III. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMÉDIAIRES A DEUX ATOMES DE CARBONE.

1. Cas des intermédiaires hydrocarbonés.	
1.1. Cas de l'éthane C ₂ H ₆ .	182
1.2. Cas de l'éthène C ₂ H ₄ .	184
1.3. Cas de l'acétylène C ₂ H ₂ .	186
2. Cas des intermédiaires chlorohydrocarbonés.	
2.1. Cas du chlorure de vinyle C ₂ H ₃ Cl.	188
2.1. Cas du 1,1-dichloroéthène 1,1-C ₂ H ₂ Cl ₂ .	190
2.3. Cas du monochloroéthène C ₂ HCl.	192
2.4. Cas du trichloroéthène C ₂ HCl ₃ .	193

IV. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMEDIAIRES A TROIS ATOMES DE CARBONE.

- | | |
|------------------------------|-----|
| 1. Cas du propane C_3H_8 . | 194 |
| 2. Cas du propène C_3H_6 . | 196 |

V. CHEMINS REACTIONNELS DU CHLORURE D'HYDROGENE HCl. 198**VI. CHEMINS REACTIONNELS DES ESPECES REACTIVES H, O, OH et Cl.**

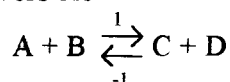
- | | |
|----------------------------------|-----|
| 1. Cas de l'atome d'hydrogène H. | 200 |
| 2. Cas de l'atome d'oxygène O. | 202 |
| 3. Cas du radical hydroxyle OH. | 204 |
| 4. Cas de l'atome de chlore Cl. | 206 |

CONCLUSION. 208

Lorsque le modèle cinétique postulé à priori est validé suite à un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par modélisation, une analyse cinétique peut être effectuée.

L'identification des chemins réactionnels principaux est réalisée à partir des vitesses V_i des i réactions impliquant chacune des espèces exerçant une influence significative sur la combustion dans les flammes étudiées.

La vitesse V_i de la réaction réversible



est définie par la relation $V_i = k_1[A] \times [B] - k_{-1}[C] \times [D] = V_f - V_r$ avec V_f , vitesse de la réaction élémentaire directe (sens 1) et V_r , vitesse de la réaction élémentaire inverse (sens -1).

• $V_i > 0$, si $V_1 > V_{-1}$; C et D sont formés, A et B sont consommés; la réaction est prépondérante vers la droite.

• $V_i < 0$, si $V_1 < V_{-1}$; C et D sont consommés, A et B sont formés; la réaction est prépondérante vers la gauche.

V_i est donc la vitesse globale de la réaction i réversible considérée, contribuant à l'évolution d'une espèce donnée. L'importance des différentes réactions mettant en jeu l'espèce considérée est pondérée suivant la contribution des vitesses des réactions à la vitesse globale d'évolution (vitesse nette) de cette même espèce. Nous ne présenterons que les principales réactions qui exercent un rôle significatif dans la chimie des espèces appartenant aux sous-systèmes C1/C2/C3 des composés hydrocarbonés et organochlorés; les systèmes H_2/O_2 et CO/CO_2 étant relativement bien connus. Les numéros des réactions font référence au mécanisme développé et présenté au chapitre IV.

A l'aide des chemins réactionnels principaux, nous avons établi les schémas réactionnels relatifs aux espèces analysées dans les différentes flammes étudiées. Nous avons également mis en évidence les deux étapes (formation des composés intermédiaires en C2 et plus, et consommation des espèces réactives H, O, OH par HCl) impliquées dans l'inhibition de la combustion du méthane par les composés organochlorés.

Les résultats sont présentés sous forme de figure(s) dans le cas de la (ou des) flamme(s) la plus représentative, et de tableaux pour comparer l'importance des voies réactionnelles dans les différentes flammes. Les schémas réactionnels déduits de l'étude cinétique et relatifs à chaque flamme sont présentés à la fin du chapitre.

I. CHEMINS REACTIONNELS DE CONSOMMATION DES REACTIFS.

1. Consommation du méthane (Figure V.1. et Tableau V.1.).

L'analyse des vitesses V_i des différentes réactions élémentaires mettant en jeu CH_4 dans le mécanisme proposé montre le rôle prépondérant joué par les atomes H, O, Cl et le radical OH sur la consommation du méthane.

Dans le cas de la flamme de CH_4 , la consommation du méthane a lieu principalement suivant les réactions



La réaction (38) d'abstraction par l'atome d'hydrogène H est la voie principale de consommation de CH_4 .

Dans les flammesensemencées par CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 , les vitesses de ces réactions sont beaucoup plus faibles et diminuent d'environ 40%. La réaction prépondérante de consommation de CH_4 devient alors la réaction



et son importance augmente avec le rapport Cl/H.

De plus, on constate un décalage vers les gaz brûlés des valeurs maximales des vitesses des réactions (38), (39), (40) et (158) lorsque les composés organochlorés sont ajoutés. Ces décalages sont liés à l'inhibition des flammes par les composés chlorés qui décalent les profils vers les gaz brûlés à cause d'une diminution de la vitesse de combustion.

Ces quatre voies d'oxydation du méthane conduisent à la formation du radical méthyle CH_3 . Son rôle important est présenté dans la suite du chapitre.

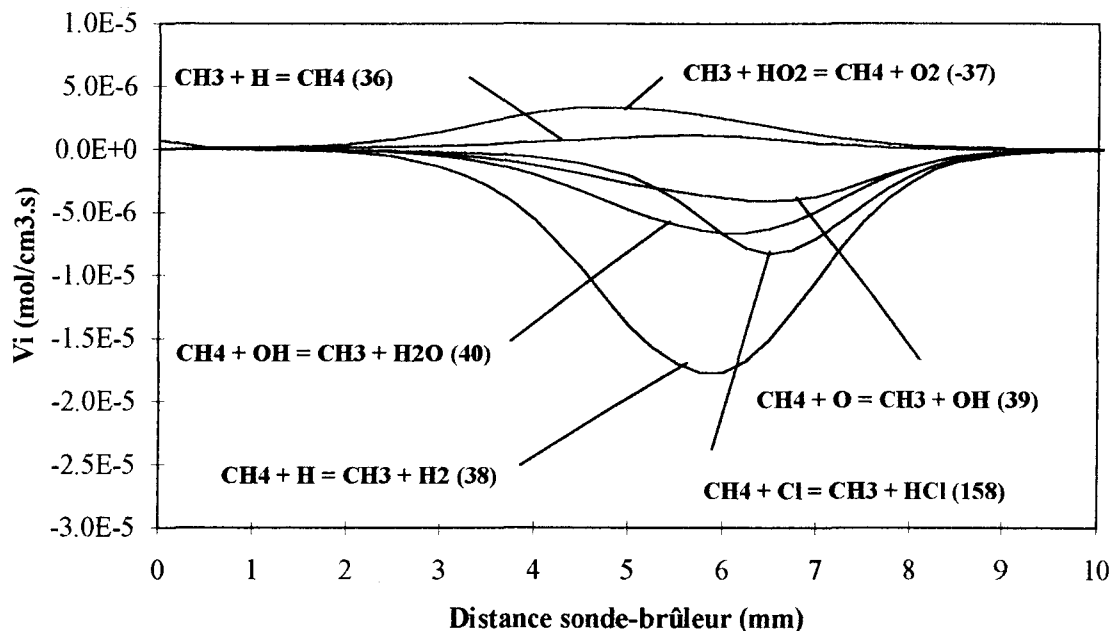
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.1.: Evolution des V_i relatives à CH_4 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Consommation de CH_4

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(38) $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	2.69×10^{-5}	1.77×10^{-5}	1.57×10^{-5}	1.46×10^{-5}
(39) $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	6.27×10^{-6}	4.10×10^{-6}	3.78×10^{-6}	3.50×10^{-6}
(40) $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.00×10^{-5}	6.69×10^{-6}	6.28×10^{-6}	5.90×10^{-6}
(158) $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$	-	8.33×10^{-6}	1.55×10^{-5}	2.00×10^{-5}

Formation de CH_4

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(36) $\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$	1.46×10^{-6}	1.13×10^{-6}	1.00×10^{-6}	8.60×10^{-7}
(37) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	-3.86×10^{-6}	-3.32×10^{-6}	-3.31×10^{-6}	-3.20×10^{-6}

Tableau V.1.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de CH_4 dans les différentes flammes.

2. Consommation des réactifs organochlorés.

2.1. Cas du monochlorométhane CH₃Cl (Figure V.2.).

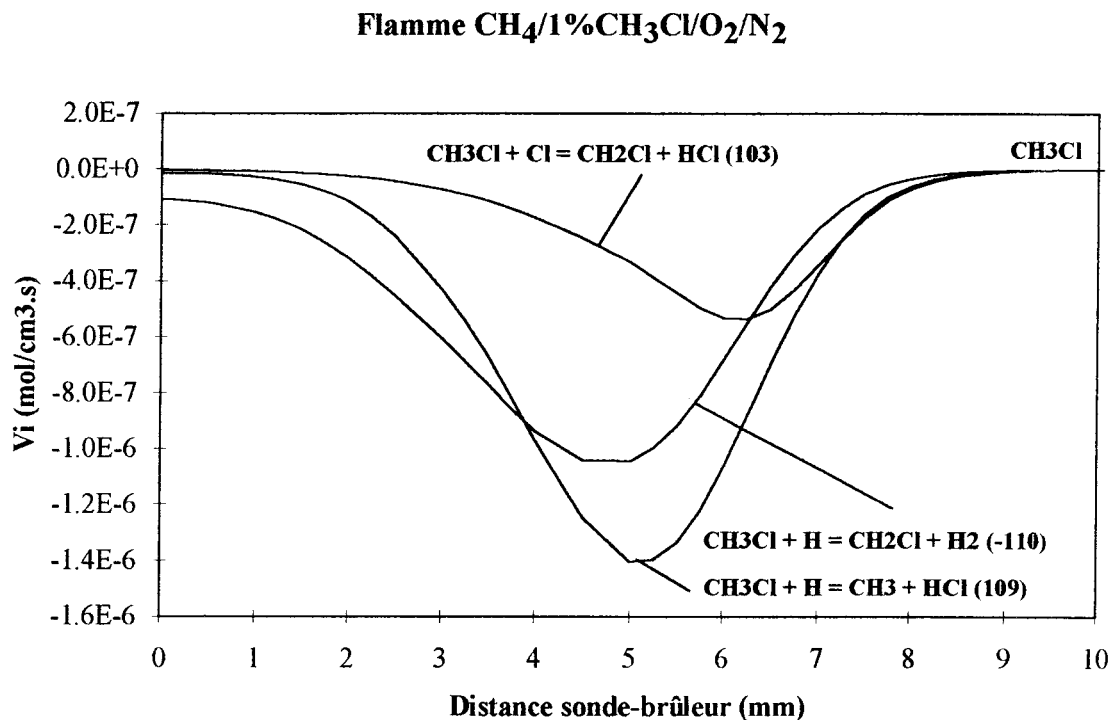
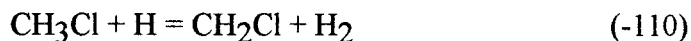
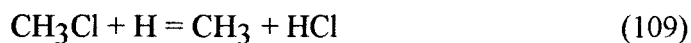


Figure V.2.: Evolution des V_i relatives à CH₃Cl en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂.

Le chlorure de méthyle est consommé principalement par abstraction d'un atome d'hydrogène ou de chlore par les espèces réactives H et Cl selon les réactions



Toutes ces réactions conduisent à la formation des radicaux monochlorométhyle CH₂Cl et méthyle CH₃.

2.2. Cas du dichlorométhane CH_2Cl_2 (Figure V.3.).

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

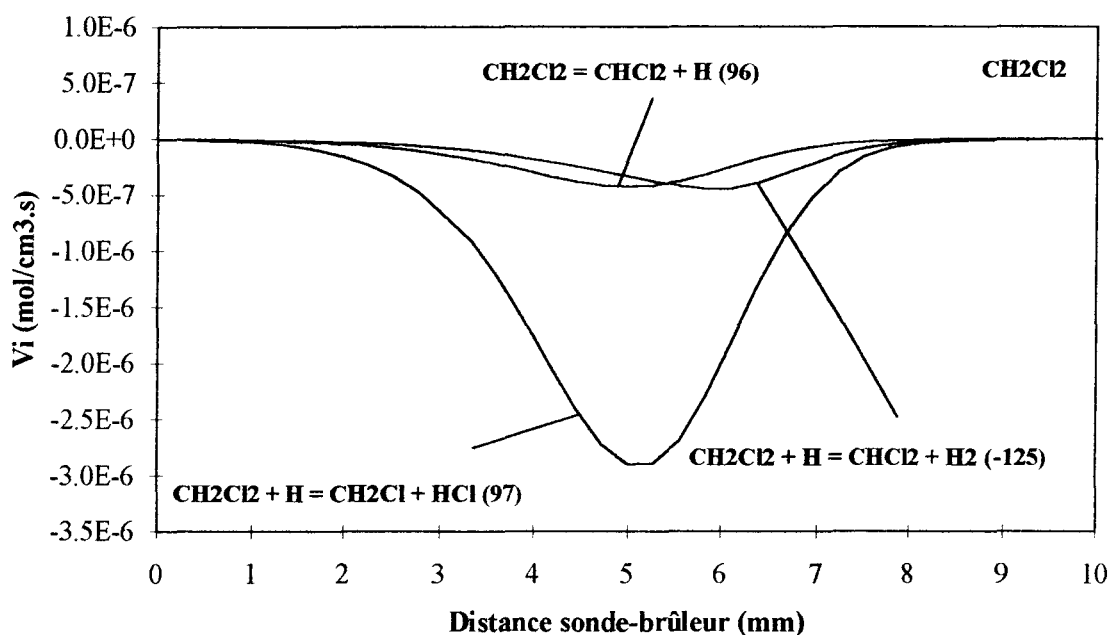
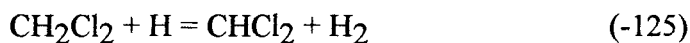


Figure V.3.: Evolution des V_i relatives à CH_2Cl_2 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

La consommation du dichlorométhane a lieu suivant les réactions



On constate que la principale voie de consommation de CH_2Cl_2 est celle d'abstraction d'un atome de chlore (réaction 97) puisqu'elle intervient pratiquement pour 80% dans la disparition de CH_2Cl_2 .

Ces réactions conduisent principalement à la formation du radical monochlorométhyle CH_2Cl et dans une moindre mesure à la formation du radical dichlorométhyle CHCl_2 .

2.3. Cas du trichlorométhane CHCl_3 (Figure V.4.).

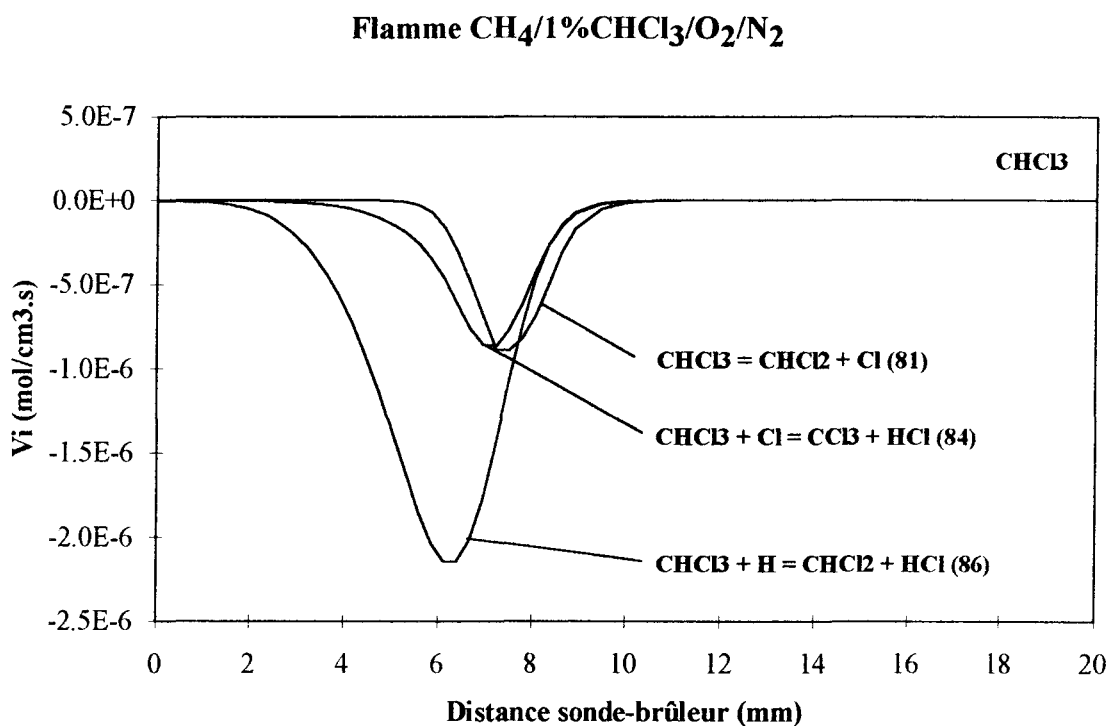


Figure V.4.: Evolution des V_i relatives à CHCl_3 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

La consommation du trichlorométhane a lieu suivant les réactions



La réaction (86) constitue la voie principale de consommation du trichlorométhane dans le front de flamme. Les réactions d'abstraction d'un atome de chlore (84) et de décomposition thermique (81) jouent un rôle significatif en aval du front de flamme, à température plus élevée (à environ 7 mm du brûleur); les contributions de chacune des trois réactions à la dégradation de CHCl_3 sont alors équivalentes.

Ces réactions conduisent principalement à la formation du radical dichlorométhyle CHCl_2 et dans une moindre mesure à la formation du radical trichlorométhyle CCl_3 .

II. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMÉDIAIRES A UN ATOME DE CARBONE.

1. Cas du monochlorométhane CH₃Cl.

Dans les flammes dopées par CH₂Cl₂ et CHCl₃, le monochlorométhane CH₃Cl est un intermédiaire réactionnel.

1.1. Dans la flamme CH₄/1%CH₂Cl₂ (Figure V.5.).

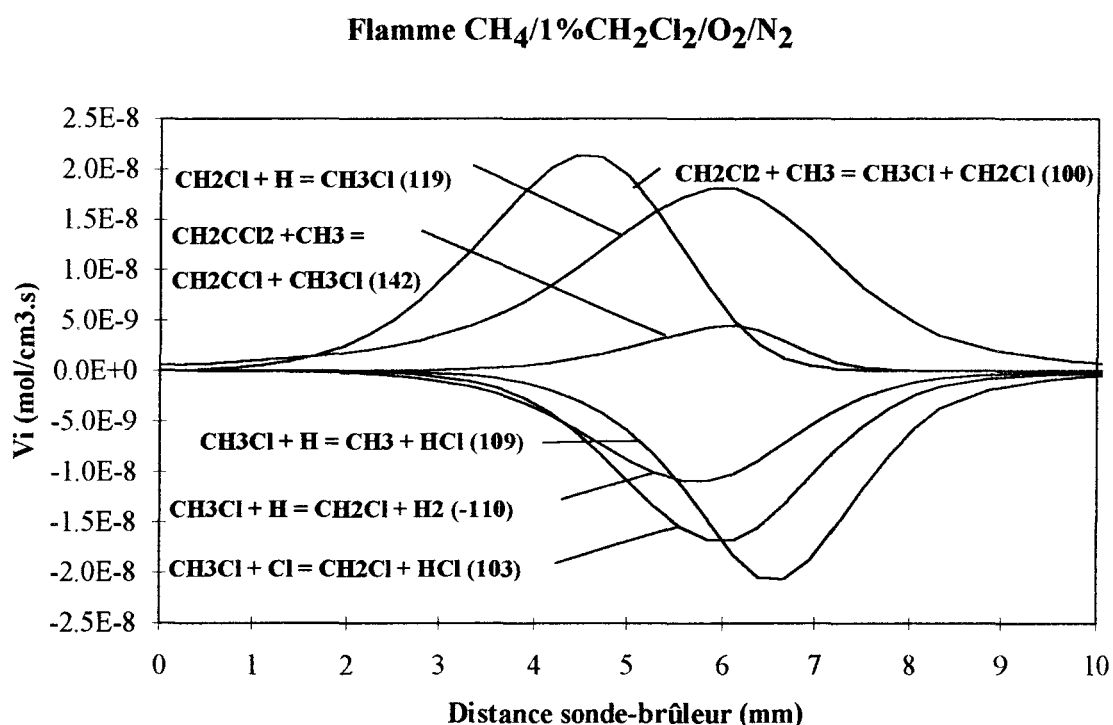
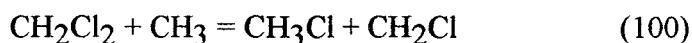


Figure V.5.: Evolution des V_i relatives à CH₃Cl en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂.

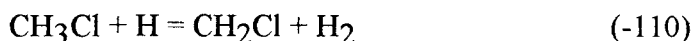
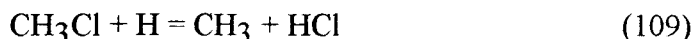
Dans le front de flamme, le monochlorométhane se forme par abstraction d'un atome de Cl sur le dichlorométhane suite à une attaque du radical méthyle selon la réaction



alors qu'à la limite chaude du front de flamme les atomes d'hydrogène, présents en grande quantité, jouent un rôle important sur son évolution. En effet, c'est la réaction de recombinaison des radicaux H et CH₂Cl (CH₂Cl + H = CH₃Cl (119)) qui conduit à sa

formation. L'abstraction d'un atome de chlore sur le 1,1-dichloroéthène par le radical méthyle ($\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{CCl}$ (142)) est peu significative.

Le schéma cinétique suivant



est responsable de la consommation de CH_3Cl ; aucune des réactions n'est vraiment prépondérante.

2.2. Dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Figure V.6.).

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$

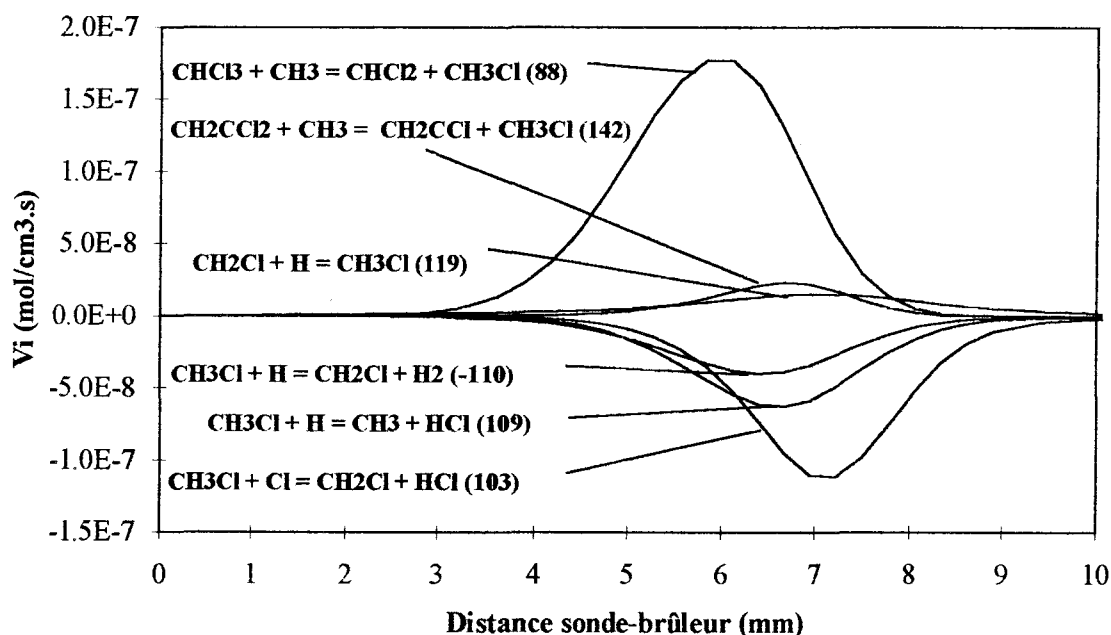
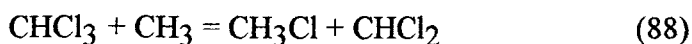
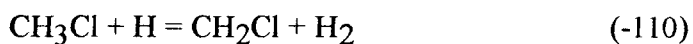
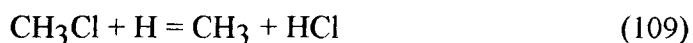


Figure V.6.: Evolution des V_i relatives à CH_3Cl en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

La voie de formation du monochlorométhane CH_3Cl par abstraction d'un atome de Cl sur le trichlorométhane par attaque du radical méthyle est nettement prépondérante dans le front de flamme.



Le schéma cinétique de consommation du monochlorométhane



montre qu'initialement ($d = 6,5$ mm) chacune des réactions joue un rôle significatif. Au delà de cette position, la réaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ (103) devient prépondérante.

2. Cas du dichlorométhane CH_2Cl_2 .

Dans les flammes dopées par CH_3Cl et CHCl_3 , le dichlorométhane CH_2Cl_2 est un intermédiaire réactionnel.

2.1. Dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Figure V.7.).

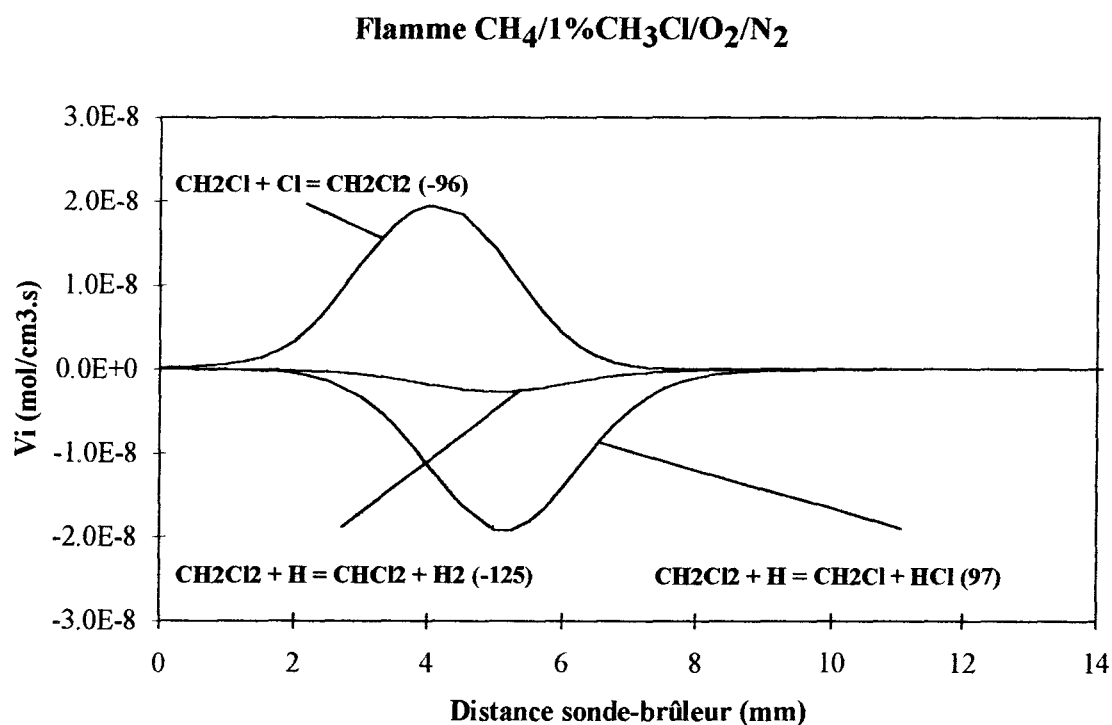


Figure V.7.: Evolution des V_i relatives à CH_2Cl_2 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Dans ce cas, le dichlorométhane CH_2Cl_2 est formé dans le front de flamme par recombinaison radicalaire entre Cl et CH_2Cl



Sa consommation est principalement due à des réactions d'abstraction par un atome d'hydrogène; la réaction (97) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ est prépondérante.

2.2. Dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$ (Figure V.8.).

Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$

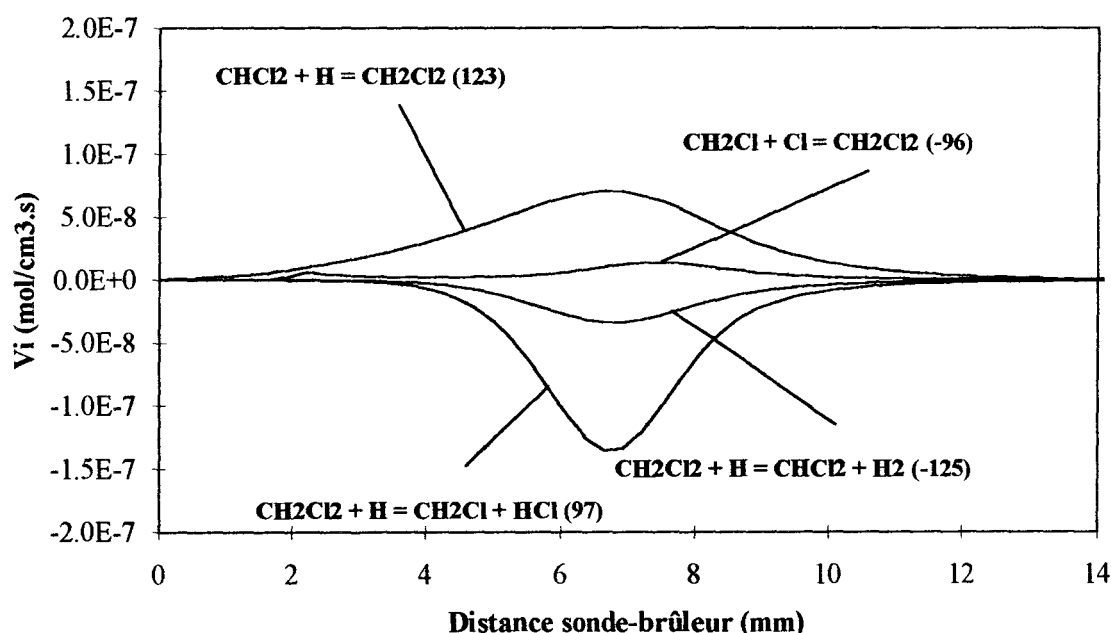


Figure V.8.: Evolution des V_i relatives à CH_2Cl_2 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$, on constate que les vitesses de formation et de consommation de CH_2Cl_2 sont beaucoup plus grandes que dans la flamme dopée par CH_3Cl . La réaction (123) $\text{CHCl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ joue un rôle très important dans la formation du dichlorométhane CH_2Cl_2 dans le front de flamme, alors que la réaction (-96) $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ n'est plus significative bien que sa vitesse soit peu modifiée par rapport à la flamme dopée par CH_3Cl .

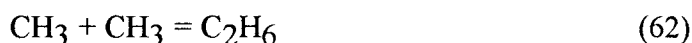
La vitesse de la réaction (97) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ devient très grande (multipliée par 7) et conduit également à la consommation de CH_2Cl_2 ; cependant on verra plus loin qu'elle ne joue pas un rôle déterminant sur la formation de HCl.

II. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMEDIAIRES A DEUX ATOMES DE CARBONE.

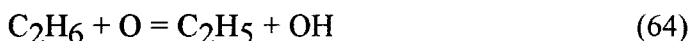
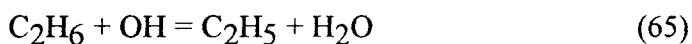
1. Cas des intermédiaires hydrocarbonés.

1.1. Cas de l'éthane C_2H_6 (Figure V.9. et Tableau V.2.).

Dans les différentes flammes, la recombinaison des radicaux méthyle est la voie principale de formation de l'éthane



Dans la flamme de méthane, l'éthane est principalement consommé par abstraction d'hydrogène par attaque de H, O et OH suivant les réactions



La réaction (63) est largement prépondérante.

La présence d'additifs chlorés n'affecte pas la formation de C_2H_6 par recombinaison des radicaux CH_3 . Par contre, les vitesses des réactions de consommation de C_2H_6 par H (réaction 63), O (réaction 64) et OH (réaction 65) diminuent fortement. L'éthane est consommé alors par réaction d'abstraction d'hydrogène H par un atome de chlore Cl pour former le chlorure d'hydrogène et le radical éthyle suivant la réaction



La valeur maximale de cette vitesse de réaction augmente avec le rapport Cl/H.

Flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂

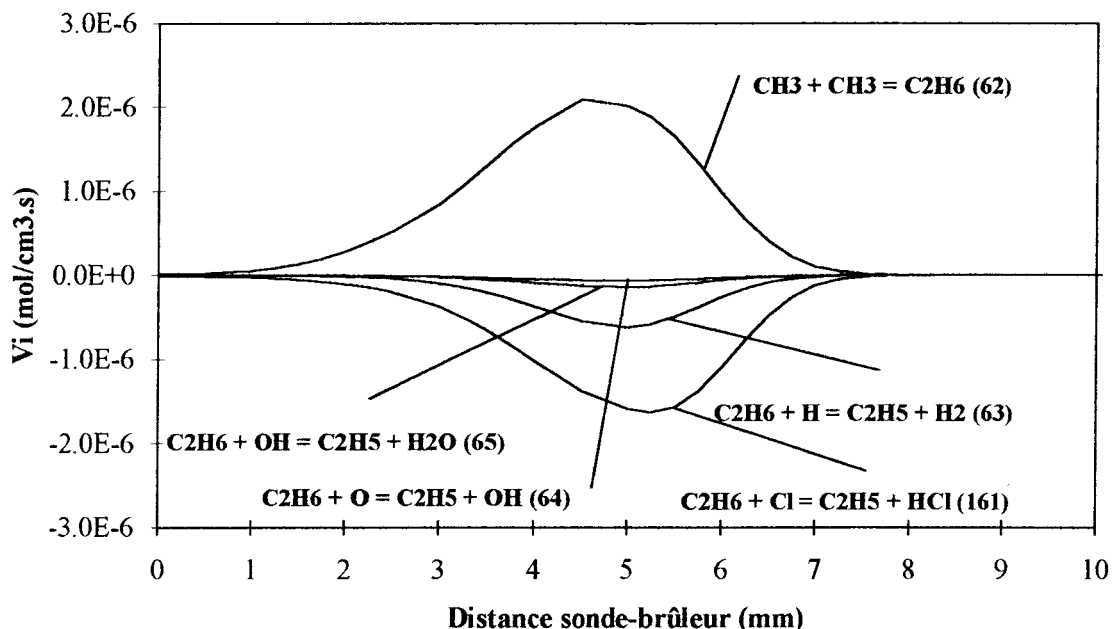


Figure V.9.: Evolution des V_i relatives à C₂H₆ en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂.

Formation de C₂H₆

Réactions	CH ₄	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(62) CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₆	2.53×10^{-6}	2.09×10^{-6}	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}

Consommation de C₂H₆

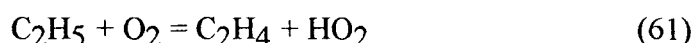
Réactions	CH ₄	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(63) C ₂ H ₆ + H = C ₂ H ₅ + H ₂	1.46×10^{-6}	6.24×10^{-7}	2.95×10^{-7}	2.50×10^{-7}
(64) C ₂ H ₆ + O = C ₂ H ₅ + OH	2.08×10^{-7}	6.50×10^{-8}	3.17×10^{-8}	2.80×10^{-8}
(65) C ₂ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + H ₂ O	4.67×10^{-7}	1.40×10^{-7}	6.70×10^{-8}	5.90×10^{-8}
(161) C ₂ H ₆ + Cl = C ₂ H ₅ + HCl	-	1.63×10^{-6}	2.00×10^{-6}	2.10×10^{-6}

Tableau V.2.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de C₂H₆ dans les différentes flammes.

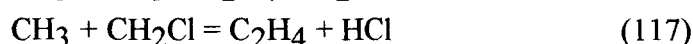
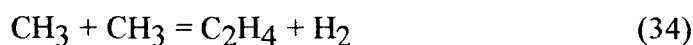
1.2. Cas de l'éthène C₂H₄ (Figure V.10. et Tableau V.3.).

Le radical éthyle C₂H₅ formé par consommation de l'éthane ouvre la voie à la formation des hydrocarbures intermédiaires insaturés en C₂ et C₃.

Dans la flamme de méthane, les processus de décomposition thermique et d'oxydation de C₂H₅ conduisent à la formation de l'éthylène

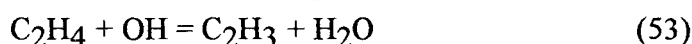


Dans les flammes avec additifs organochlorés, deux nouvelles voies de formation de C₂H₄ apparaissent. En effet, la recombinaison du radical méthyle avec d'une part un autre radical méthyle et d'autre part avec le radical monochlorométhyle CH₂Cl conduit à la formation de l'éthylène



La réaction (117) est impliquée dans la première étape d'inhibition de la combustion du méthane. La formation des radicaux organochlorés tel que CH₂Cl qui se recombinent avec le radical méthyle a alors pour effet de favoriser la formation de composés hydrocarbonés ou chlorohydrocarbonés en C₂ et d'inhiber la voie d'oxydation en C₁ bien connue de CH₄.

Dans la flamme de méthane, la disparition de l'éthylène intervient principalement par réaction avec H et du radical hydroxyle OH



Dans les flammes dopées, les réactions 52 et 53 prennent moins d'importance au profit de la réaction avec Cl



Toutes ces réactions de disparition de C₂H₄ conduisent à la formation du radical vinyle C₂H₃.

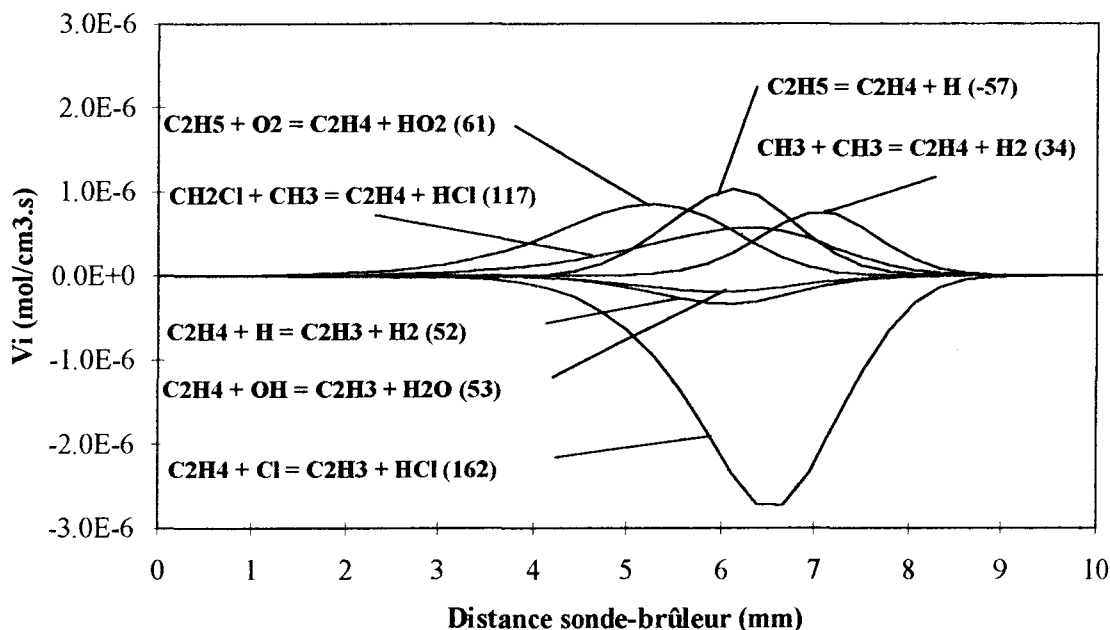
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.10.: Evolution des V_i relatives à C_2H_4 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Formation de C_2H_4

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(34) $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	3.38×10^{-7}	4.49×10^{-7}	5.51×10^{-7}	7.43×10^{-7}
(57) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5$	-1.39×10^{-7}	-1.13×10^{-6}	-1.01×10^{-6}	-1.03×10^{-6}
(61) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	9.01×10^{-7}	8.77×10^{-7}	8.57×10^{-7}	8.50×10^{-7}
(117) $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	-	4.57×10^{-7}	7.04×10^{-7}	5.70×10^{-7}

Consommation de C_2H_4

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(52) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.35×10^{-6}	6.90×10^{-7}	4.20×10^{-7}	3.40×10^{-7}
(53) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	7.32×10^{-7}	3.79×10^{-7}	2.37×10^{-7}	1.97×10^{-7}
(162) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$	-	1.95×10^{-6}	2.68×10^{-6}	2.73×10^{-6}

Tableau V.3.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de C_2H_4 dans les différentes flammes.

1.3. Cas de l'acétylène C₂H₂ (Figure V.11. et Tableau V.4.).

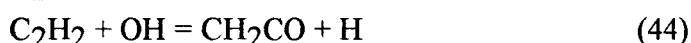
Dans la flamme de méthane, seules des traces non mesurables d'acétylène ont été mises en évidence expérimentalement. L'analyse des vitesses montre que C₂H₂ est essentiellement formé à partir de la décomposition thermique du radical vinyle C₂H₃



L'analyse montre que la présence du chlore dans la flamme n'introduit pas de voies supplémentaires de formation de C₂H₂. Par exemple, la réaction (149) de décomposition de C₂H₃Cl, C₂H₃Cl(+M) = C₂H₂ + HCl(+M) (dont la constante de vitesse dépendante de la pression a été calculée) ne participe pas à l'augmentation de C₂H₂, alors que dans le mécanisme développé par Bouhria (1994) elle participait pour plus de 50% à l'augmentation de C₂H₂.

L'augmentation de la concentration de l'acétylène C₂H₂, observée expérimentalement et par modélisation, à cause de la présence de CH₃Cl, CH₂Cl₂ et CHCl₃ est donc liée exclusivement à l'augmentation des concentrations de C₂H₅, C₂H₄ et C₂H₃.

Alors que dans la flamme de méthane, l'acétylène disparaît par attaque de l'atome d'oxygène et du radical OH suivant les réactions



dans les flammes avec additifs chlorés, la voie supplémentaire de disparition de C₂H₂ est la réaction de substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore qui forme le chlorure d'acétylène C₂HCl



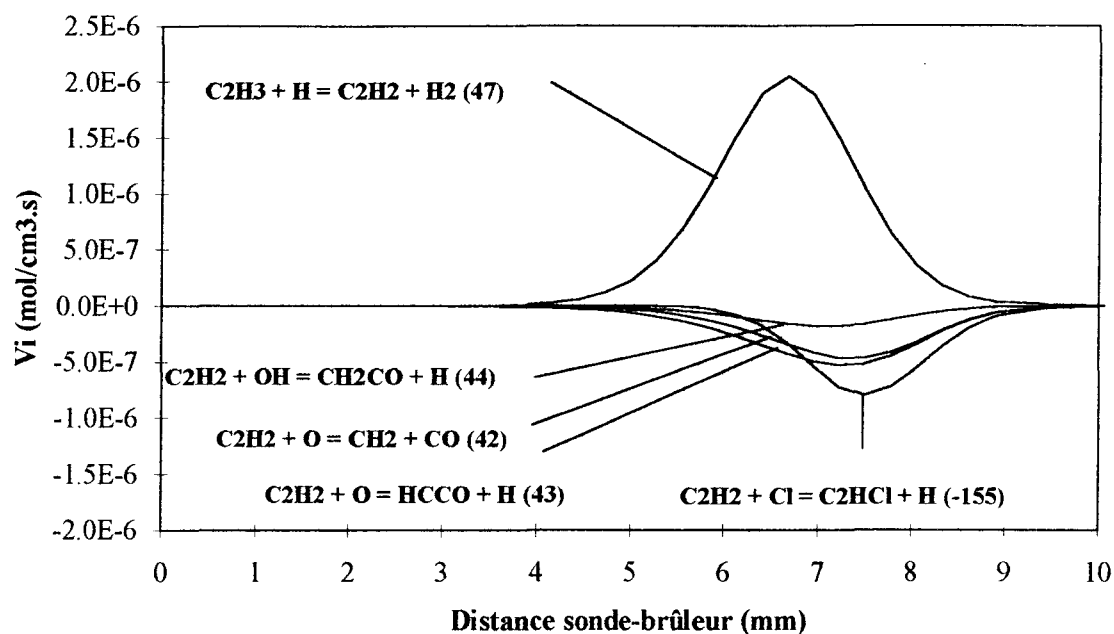
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.11.: Evolution des V_i relatives à C_2H_2 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Formation de C_2H_2

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(47) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	5.90×10^{-7}	2.00×10^{-6}	2.07×10^{-6}	2.05×10^{-6}

Consommation de C_2H_2

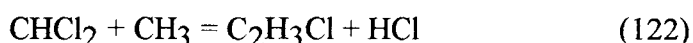
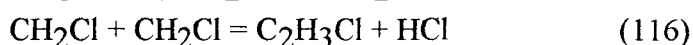
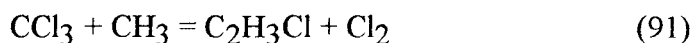
Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(42) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}$	2.02×10^{-7}	6.59×10^{-7}	5.96×10^{-7}	5.32×10^{-7}
(43) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{HCCO} + \text{H}$	2.73×10^{-7}	5.46×10^{-7}	5.14×10^{-7}	4.66×10^{-7}
(44) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	1.82×10^{-7}	2.21×10^{-7}	2.04×10^{-7}	1.82×10^{-7}
(155) $\text{C}_2\text{HCl} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl}$	-	-2.51×10^{-7}	-5.55×10^{-7}	-8.00×10^{-7}

Tableau V.4.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de C_2H_2 dans les différentes flammes.

2. Cas des intermédiaires chlorohydrocarbonés.

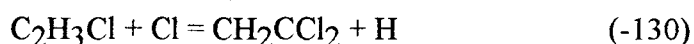
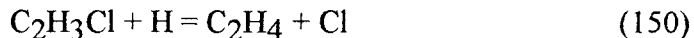
2.1. Cas du chlorure de vinyle C₂H₃Cl (Figure V.12. et Tableau V.5.).

Dans les trois flammes avec additif chloré, la formation de C₂H₃Cl s'explique par les trois voies principales



l'importance de chacune d'elles dépend du dérivé chloré. La réaction (116) de recombinaison des radicaux monochlorométhyle CH₂Cl est prépondérante dans les flammes dopées par CH₃Cl et CH₂Cl₂, alors que dans la flamme avec CHCl₃ c'est la réaction (91) qui joue le rôle le plus significatif.

Dans les trois flammesensemencées, les réactions de substitution de Cl par H (formation de C₂H₄) et de H par Cl pour former 1,1-C₂H₂Cl₂ permettent d'expliquer la consommation du chlorure de vinyle



Leur rôle est de plus en plus important lorsque le degré de substitution de H par Cl augmente dans le dérivé chloré ajouté. La réaction 130 est toujours prépondérante.

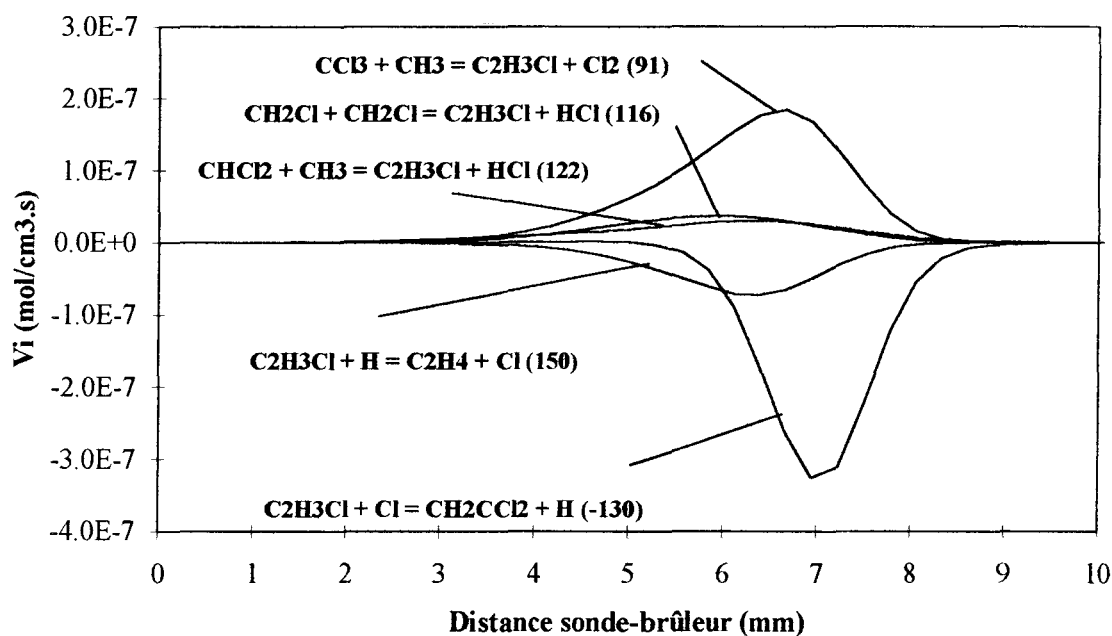
Flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂

Figure V.12.: Evolution des V_i relatives à C_2H_3Cl en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$.

Formation de C_2H_3Cl

Réactions	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(91) $CCl_3 + CH_3 = C_2H_3Cl + Cl_2$	1.40×10^{-16}	7.40×10^{-14}	1.84×10^{-7}
(116) $CH_2Cl + CH_2Cl = C_2H_3Cl + HCl$	2.68×10^{-8}	5.57×10^{-8}	3.08×10^{-8}
(122) $CHCl_2 + CH_3 = C_2H_3Cl + HCl$	2.53×10^{-10}	5.12×10^{-8}	1.84×10^{-8}

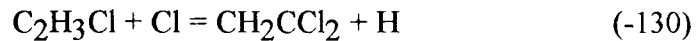
Consommation de C_2H_3Cl

Réactions	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(130) $CH_2CCl_2 + H = C_2H_3Cl + Cl$	-2.04×10^{-8}	-1.35×10^{-7}	-3.26×10^{-7}
(150) $C_2H_3Cl + H = C_2H_4 + Cl$	1.83×10^{-8}	5.53×10^{-8}	7.29×10^{-8}

Tableau V.5.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de C_2H_3Cl dans les différentes flammes.

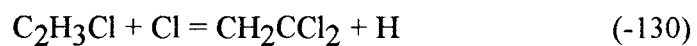
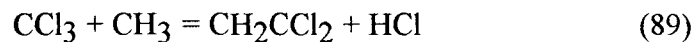
2.1 Cas du 1,1-dichloroéthène 1,1-C₂H₂Cl₂ (Figure V.13. et Tableau V.6.).

Dans le cas de la flamme CH₄/1%CH₃Cl/O₂/N₂, seules des traces non mesurables de 1,1-C₂H₂Cl₂ ont été mises en évidence expérimentalement. L'analyse cinétique montre que le dichloroéthène est essentiellement formé par substitution de H par Cl

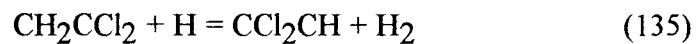
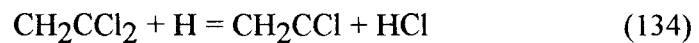


A la limite chaude du front de flamme CH₄/1%CH₂Cl₂/O₂/N₂, cette réaction permet d'expliquer la formation du 1,1-dichloroéthène 1,1-C₂H₂Cl₂.

Dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂, la recombinaison des radicaux monochlorométhyle CH₂Cl et dichlorométhyle CHCl₂ ainsi que la réaction de substitution de H par Cl permettent d'expliquer la formation du 1,1-dichloroéthène.



Dans les trois flammesensemencées, le 1,1-dichloroéthène disparaît selon les réactions



Les radicaux CH₂CCl et CCl₂CH formés sont consommés par décomposition thermique et forment le monochloroéthène C₂HCl.

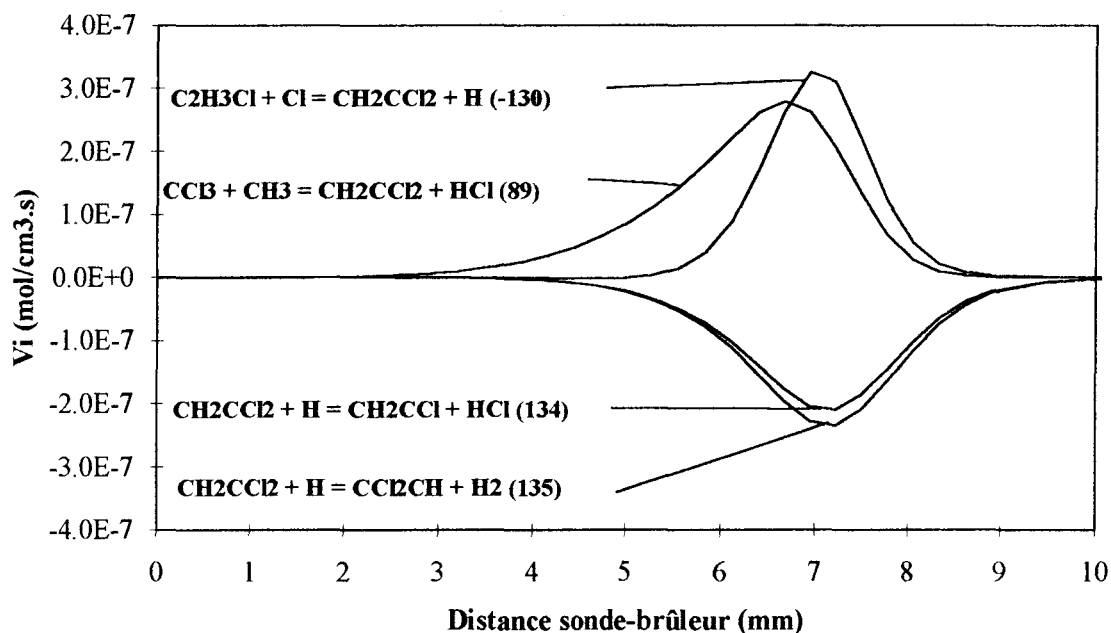
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.13.: Evolution des V_i relative à CH_2CCl_2 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Formation de 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

Réactions	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(89) $\text{CCl}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{HCl}$	2.18×10^{-16}	1.16×10^{-13}	2.80×10^{-7}
(130) $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	-2.04×10^{-8}	-1.35×10^{-7}	-3.26×10^{-7}

Consommation de 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

Réactions	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(134) $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{CCl} + \text{HCl}$	7.87×10^{-9}	5.05×10^{-8}	2.09×10^{-7}
(135) $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} = \text{CCl}_2\text{CH} + \text{HCl}$	8.76×10^{-9}	5.63×10^{-8}	2.35×10^{-7}

Tableau V.6.: Vitesses globales maximales des réactions principales de 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ dans les différentes flammes.

2.3. Cas du monochloroéthyne C₂HCl (Figure V.14. et Tableau V.7.).

Flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂

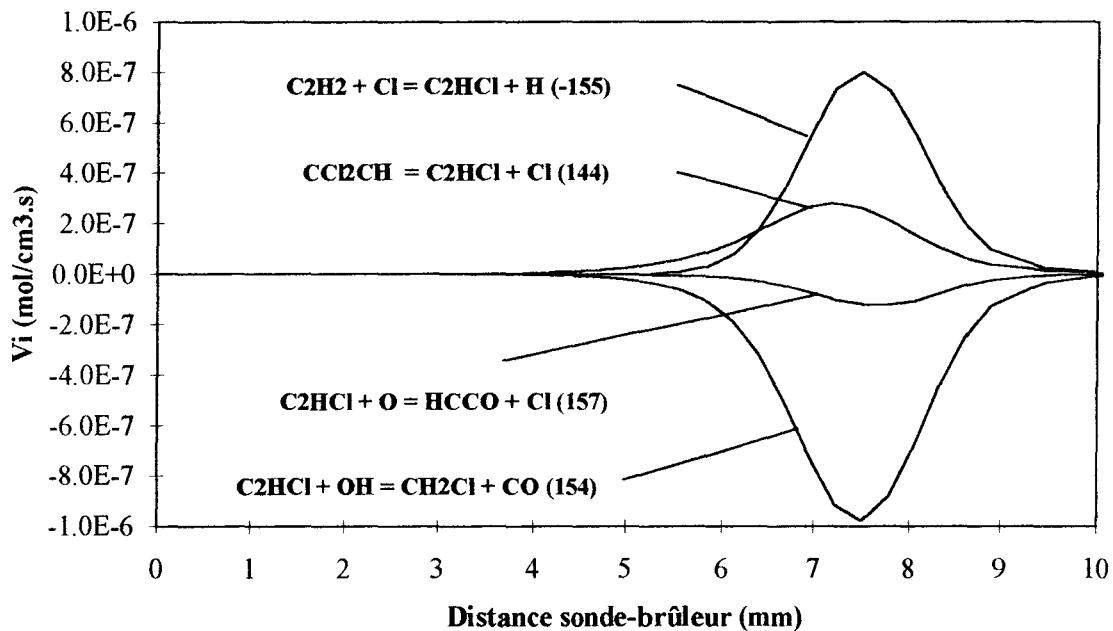


Figure V.14.: Evolution des V_i relatives à C_2HCl en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$.

Formation de C₂HCl

Réactions	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(155) $C_2HCl + H = C_2H_2 + Cl$	-5.50×10^{-7}	-8.00×10^{-7}
(144) $CCl_2CH = C_2HCl + Cl$	6.48×10^{-8}	2.80×10^{-7}

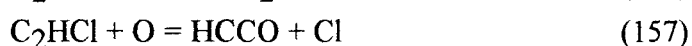
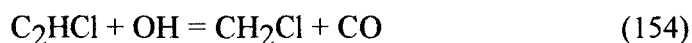
Consommation de C₂HCl

Réactions	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(154) $C_2HCl + OH = CH_2Cl + CO$	5.50×10^{-7}	9.78×10^{-7}
(157) $C_2HCl + O = HCCO + Cl$	7.15×10^{-8}	1.25×10^{-7}

Tableau V.7.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de C_2HCl dans les différentes flammes.

Dans le cas des flammes $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$, C_2HCl est formé principalement par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore Cl sur l'acétylène C_2H_2 ($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{HCl} + \text{H}$ (-155)). L'importance de la décomposition thermique du radical CCl_2CH ($\text{CCl}_2\text{CH} = \text{C}_2\text{HCl} + \text{Cl}$ (144)) dépend de l'additif chloré; en présence de dichlorométhane, elle est peu importante (elle intervient seulement pour 10% dans la formation de C_2HCl); en présence de trichlorométhane, elle est beaucoup plus significative puisqu'elle contribue pour environ 30% à la formation de C_2HCl .

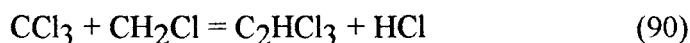
Dans les deux flammes, C_2HCl disparaît principalement par attaque du radical OH (réaction 154). La réaction (157) est peu significative



2.4. Cas du trichloroéthène C_2HCl_3 (Figure V.15.).

Le profil de l'espèce C_2HCl_3 a pu être mesuré uniquement dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

La principale voie de formation de C_2HCl_3 est la réaction de recombinaison des radicaux trichlorométhyle CCl_3 et monochlorométhyle CH_2Cl



Le trichloroéthène C_2HCl_3 disparaît dans le front de flamme par réaction de substitution d'un atome de chlore Cl par un atome d'hydrogène H selon la réaction $\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{H} = \text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{Cl}$ (126) puis, plus en aval dans la zone chaude, par décomposition thermique selon la réaction $\text{C}_2\text{HCl}_3 = \text{C}_2\text{HCl} + \text{Cl}_2$ (128).

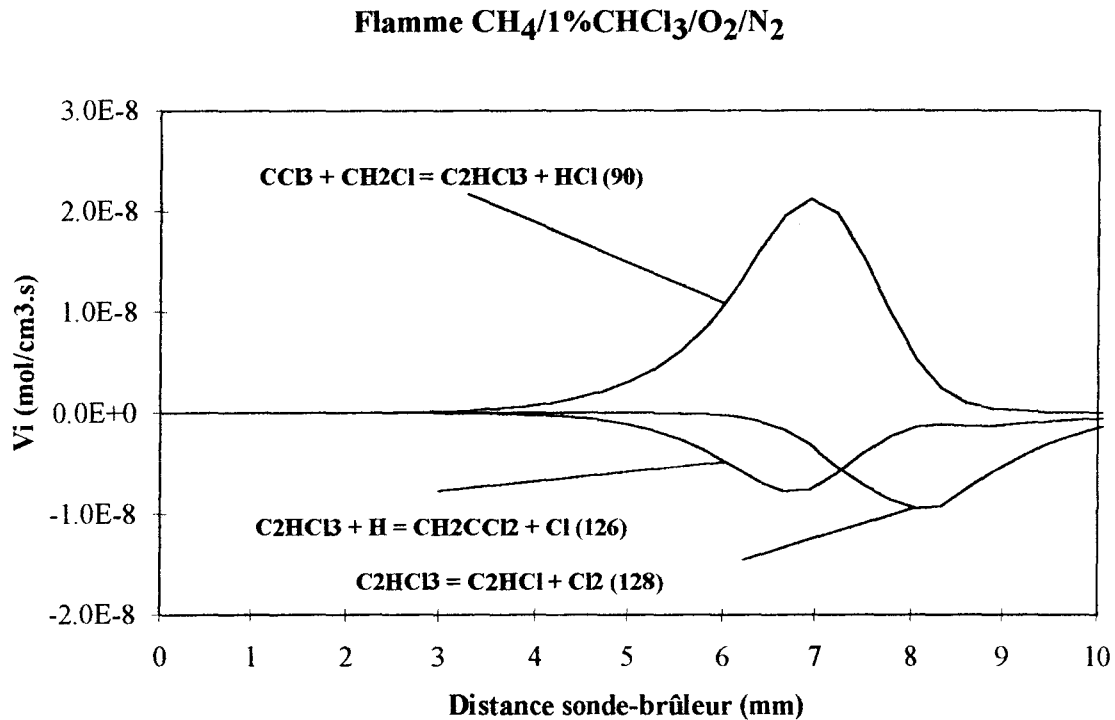
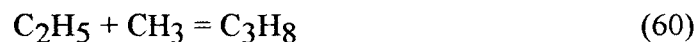


Figure V.15.: Evolution des V_i relatives à C_2HCl_3 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $CH_4/1\%CHCl_3/O_2/N_2$.

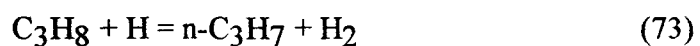
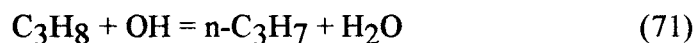
IV. CHEMINS REACTIONNELS DES INTERMEDIAIRES A TROIS ATOMES DE CARBONE.

1. Cas du propane C_3H_8 (Figure V.16. et Tableau V.8.).

La chimie du chlore n'influence pas directement la chimie du propane. Dans toutes les flammes, le propane est formé par réaction de recombinaison radicalaire entre les radicaux méthyle CH_3 et éthyle C_2H_5



Il est consommé selon le schéma cinétique suivant conduisant à la formation du radical propyle ($n-C_3H_7$)



C'est principalement la réaction avec l'atome d'hydrogène (73) qui explique la formation du radical propyle. Notre modèle cinétique ne fait pas la distinction entre les isomères de C_3H_7 : $i-C_3H_7$ et $n-C_3H_7$.

Flamme $CH_4/1\%CH_3Cl/O_2/N_2$

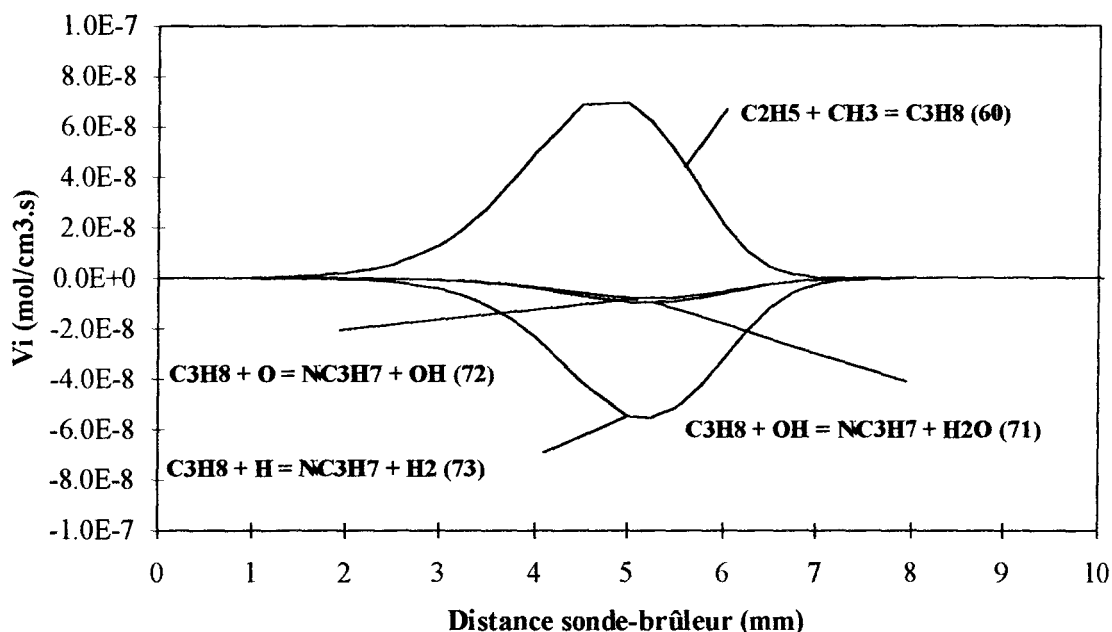


Figure V.16.: Evolution des V_i relatives à C_3H_8 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $CH_4/1\%CH_3Cl/O_2/N_2$.

Formation de C_3H_8

Réactions	CH_4	$CH_4/1\%CH_3Cl$	$CH_4/1\%CH_2Cl_2$	$CH_4/1\%CHCl_3$
(60) $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$	8.31×10^{-8}	6.94×10^{-8}	6.76×10^{-8}	6.45×10^{-8}

Consommation de C_3H_8

Réactions	CH_4	$CH_4/1\%CH_3Cl$	$CH_4/1\%CH_2Cl_2$	$CH_4/1\%CHCl_3$
(71) $C_3H_8 + OH = n-C_3H_7 + H_2O$	1.11×10^{-8}	6.68×10^{-9}	9.26×10^{-9}	8.86×10^{-9}
(72) $C_3H_8 + O = n-C_3H_7 + OH$	8.84×10^{-9}	7.85×10^{-9}	7.53×10^{-9}	7.24×10^{-9}
(73) $C_3H_8 + H = n-C_3H_7 + H_2$	6.32×10^{-8}	5.55×10^{-8}	5.21×10^{-8}	4.83×10^{-8}

Tableau V.8.: Vitesses globales maximales des réactions principales de C_3H_8 dans les différentes flammes.

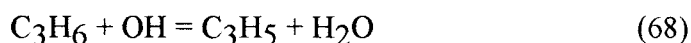
2. Cas du propène C₃H₆ (Figure V.17. et Tableau V.9.).

Dans la flamme de méthane, le propène est principalement formé par les réactions de recombinaison

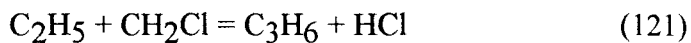


La réaction $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ (-76) consomme dans le front de flamme le propène.

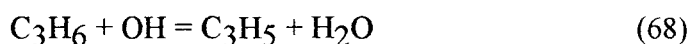
La consommation de C_3H_6 est aussi assurée par attaque radicalaire de C_3H_6 par le radical OH



Dans les flammesensemencées par les organochlorés, le propène est formé dans le front de flamme par recombinaison de CH_2Cl et C_2H_5 et de C_2H_3 et CH_3



Il est ensuite consommé par les réactions



Le radical propyle $\text{n-C}_3\text{H}_7$ se décompose thermiquement pour former l'éthylène C_2H_4 et le radical méthyle CH_3 .

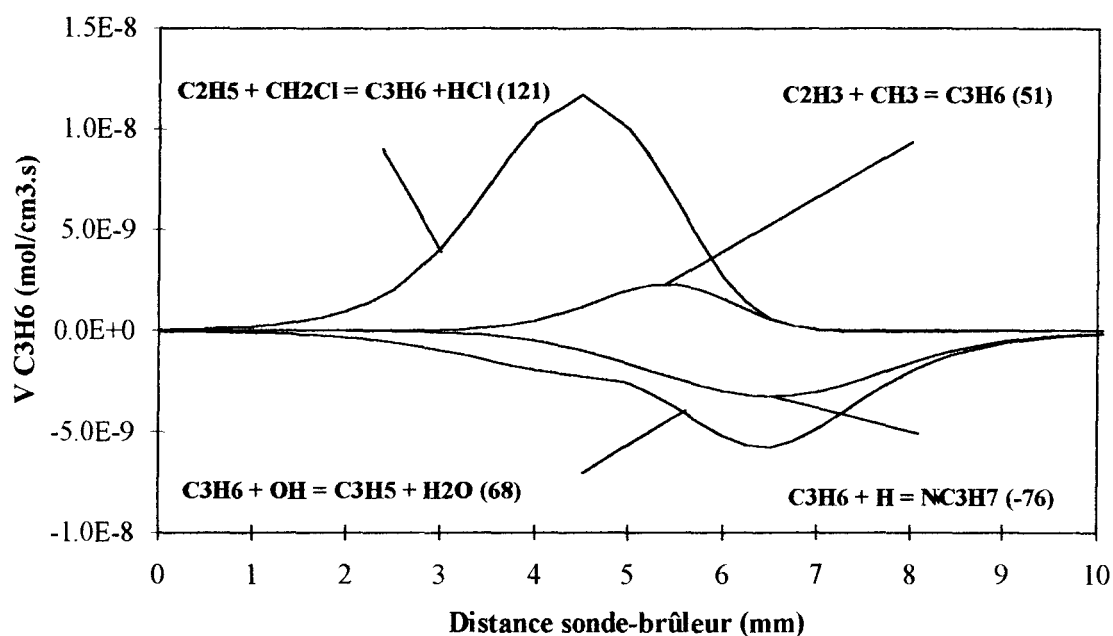
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.17.: Evolution des V_i relatives à C_3H_6 en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Formation de C_3H_6

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(51) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6$	1.39×10^{-9}	2.27×10^{-9}	2.96×10^{-9}	3.50×10^{-9}
(67) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	3.11×10^{-9}	9.37×10^{-10}	4.36×10^{-10}	3.10×10^{-10}
(121) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCl}$	-	1.17×10^{-8}	1.59×10^{-8}	1.02×10^{-8}

Consommation de C_3H_6

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(68) $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	1.68×10^{-9}	3.25×10^{-9}	4.47×10^{-9}	3.60×10^{-9}
(76) $n\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	-2.28×10^{-9}	-5.79×10^{-9}	-6.93×10^{-9}	-4.76×10^{-9}

Tableau V.9.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de C_3H_6 dans les différentes flammes.

V. CHEMINS REACTIONNELS DU CHLORURE D'HYDROGENE HCl.

Les vitesses globales des réactions principales de HCl sont présentées sur la Figure V.18. et le Tableau V.10..

HCl est produit rapidement dans les flammes; il participe ensuite à des réactions très rapides mais globalement équilibrées avec l'atome de chlore.

Dans toutes les flammes chlorées, le chlorure d'hydrogène est formé dans le front de flamme principalement selon la réaction



Son importance est de plus en plus prépondérante lorsque le nombre d'atomes de chlore présents dans le chlorohydrocarbure augmente. Les réactions $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$ (161) et $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ (162) constituent des voies secondaires peu significatives de formation de HCl.

Le type d'additif organochloré ne joue pas un rôle significatif sur la chimie de formation de HCl; les réactions (109) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ (cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$), (97) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ (cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$) et (86) $\text{CHCl}_3 + \text{H} = \text{CHCl}_2 + \text{HCl}$ (cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$) qui jouent un rôle spécifique dans chaque flamme ne sont pas prépondérantes.

La consommation de HCl est liée aux réactions avec H (167), O (163) et OH (164). Dans le front de flamme, après son maximum (Figure III.8.), sa consommation a lieu par abstraction d'un atome d'hydrogène selon la réaction



Dans les gaz brûlés, la réaction de consommation de HCl par le radical hydroxyle est prépondérante



Dans le front de flamme, les réactions de consommation de H, O, OH par HCl ont pour effet de priver le milieu réactionnel des espèces réactives nécessaires à l'oxydation du méthane suivant la voie en C1 ($\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{O}} \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO} \longrightarrow \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2$): elles constituent la seconde étape d'inhibition de la combustion du méthane.

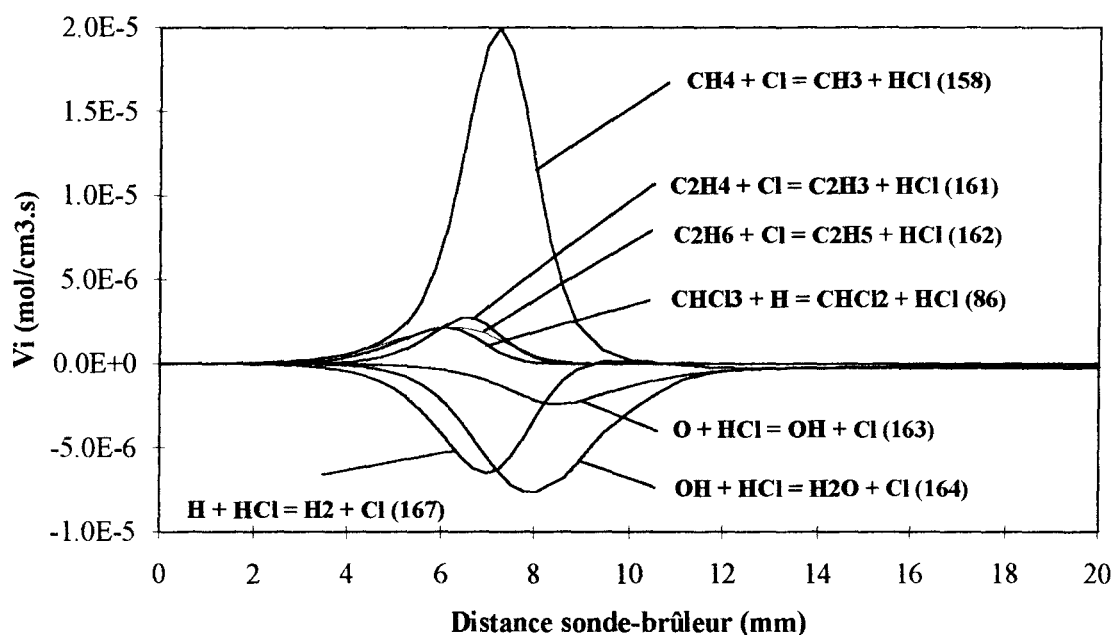
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.18.: Evolution des V_i relatives à HCl en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Formation de HCl

Réactions	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(86) $\text{CHCl}_3 + \text{H} = \text{CHCl}_2 + \text{HCl}$	7.72×10^{-15}	1.40×10^{-12}	2.10×10^{-6}
(97) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	2.69×10^{-9}	4.30×10^{-7}	3.40×10^{-8}
(109) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$	1.09×10^{-6}	1.09×10^{-8}	4.00×10^{-8}
(158) $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$	8.30×10^{-6}	1.55×10^{-5}	2.00×10^{-5}
(161) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$	1.61×10^{-6}	2.04×10^{-6}	2.10×10^{-6}
(162) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$	1.90×10^{-6}	2.68×10^{-6}	2.70×10^{-6}

Consommation de HCl

Réactions	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(163) $\text{O} + \text{HCl} = \text{OH} + \text{Cl}$	1.10×10^{-6}	1.78×10^{-6}	2.40×10^{-6}
(164) $\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	3.90×10^{-6}	6.06×10^{-6}	7.60×10^{-6}
(167) $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$	4.00×10^{-6}	5.38×10^{-6}	6.50×10^{-6}

Tableau V.10.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de HCl dans les différentes flammes.

VI. CHEMINS REACTIONNELS DES ESPECES REACTIVES H, O, Cl et OH.

1. Cas de l'atome d'hydrogène H (Figure V.19. et Tableau V.11.).

L'analyse des vitesses élémentaires montre que dans la flamme de méthane l'atome d'hydrogène est formé par les réactions



Sa consommation est due aux réactions



L'effet des composés organochlorés sur les vitesses globales de formation et de consommation de l'atome d'hydrogène H est peu important. La contribution de la réaction (167) $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$ à la consommation de H n'excède pas 10 % dans les flammes dopées. L'importance de cette réaction n'est pas suffisante pour expliquer la diminution importante observée expérimentalement et par modélisation de la fraction molaire de H dans les gaz brûlés dans les flammes dopées. Cette diminution peut également être due au fait que l'on substitue des atomes d'hydrogène H par des atomes de chlore Cl lorsqu'on introduit le composé organochloré dans le mélange réactif.

Flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂

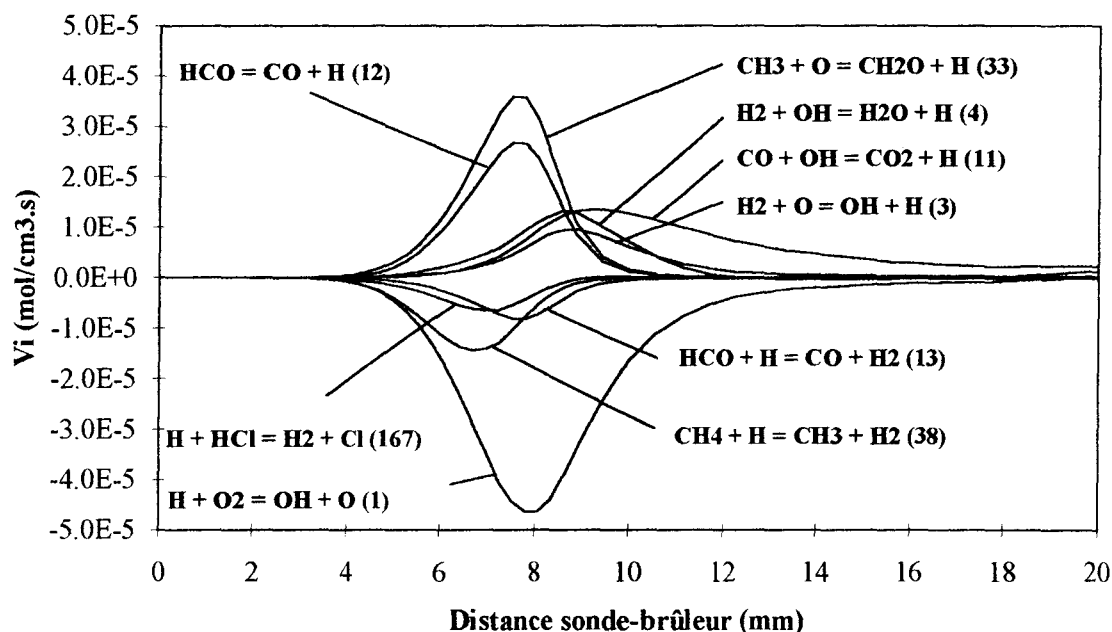


Figure V.19.: Evolution des V_i relatives à H en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂.

Formation de H

Réactions	CH ₄	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(3) H ₂ + O = OH + H	1.25×10^{-5}	1.07×10^{-5}	1.04×10^{-5}	9.53×10^{-6}
(4) H ₂ + OH = H ₂ O + H	2.09×10^{-5}	1.64×10^{-5}	1.53×10^{-5}	1.33×10^{-5}
(11) CO + OH = CO ₂ + H	1.42×10^{-5}	1.28×10^{-5}	1.33×10^{-5}	1.36×10^{-5}
(12) HCO = CO + H	2.32×10^{-5}	2.14×10^{-5}	2.53×10^{-5}	2.68×10^{-5}
(33) CH ₃ + O = CH ₂ O + H	3.77×10^{-5}	3.29×10^{-5}	3.58×10^{-5}	3.59×10^{-5}

Consommation de H

Réactions	CH ₄	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(1) H + O ₂ = OH + O	5.23×10^{-5}	4.48×10^{-5}	4.65×10^{-5}	4.64×10^{-5}
(13) HCO + H = CO + H ₂	1.30×10^{-5}	1.04×10^{-5}	9.38×10^{-6}	8.17×10^{-6}
(38) CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	2.69×10^{-5}	1.77×10^{-5}	1.57×10^{-5}	1.44×10^{-5}
(167) H + HCl = H ₂ + Cl	-	4.00×10^{-6}	5.38×10^{-6}	6.50×10^{-6}

Tableau V.11.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de l'atome d'hydrogène H dans les différentes flammes.

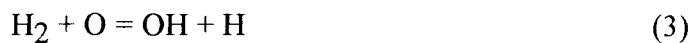
2. Cas de l'atome d'oxygène O (Figure V.20. et Tableau V.12.).

Le schéma cinétique de l'atome d'oxygène est relativement simple et il n'est pas modifié lors de l'ajout des composés organochlorés.

L'oxygène atomique est principalement formé par la réaction



et consommé selon le schéma suivant



On remarque une diminution d'un facteur 2 (cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$) de la vitesse de la réaction $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$ (39) qui est due à la réaction de consommation de H par HCl ($\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$ (167)) qui entre en compétition avec la réaction de ramification $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ (1) et à pour effet de réduire dans le milieu réactionnel les espèces réactives, notamment, disponibles pour oxyder le méthane.

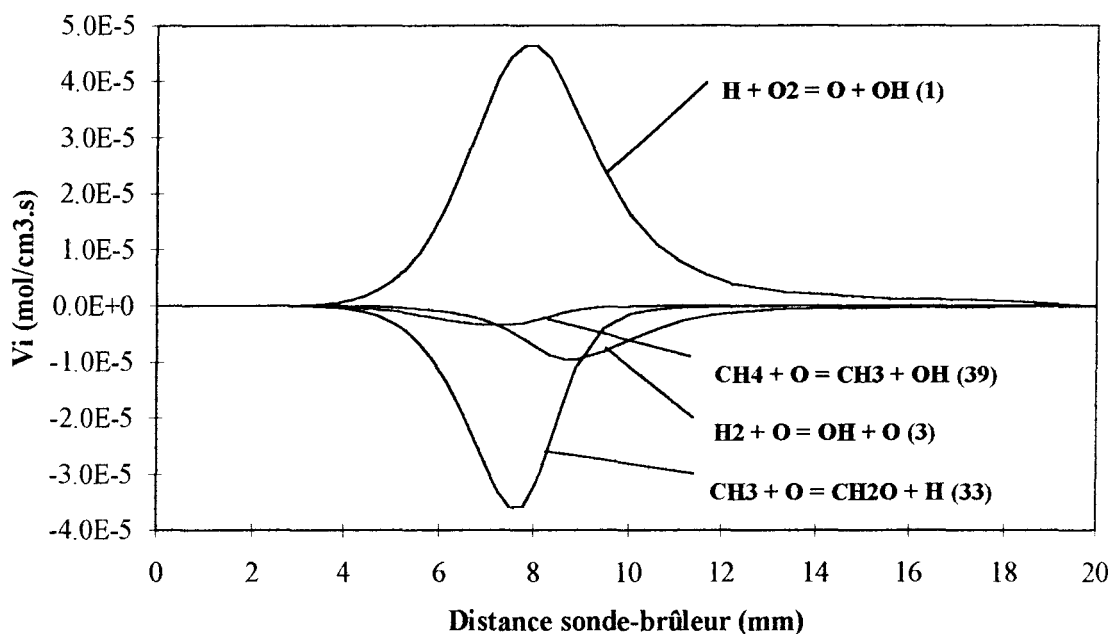
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.20.: Evolution des V_i relatives à O en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Formation de O

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(1) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	5.23×10^{-5}	4.48×10^{-5}	4.65×10^{-5}	4.64×10^{-5}

Consommation de O

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(3) $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$	1.25×10^{-5}	1.07×10^{-5}	1.04×10^{-5}	9.53×10^{-6}
(33) $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3.77×10^{-5}	3.29×10^{-5}	3.58×10^{-5}	3.59×10^{-5}
(39) $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	6.27×10^{-6}	4.10×10^{-6}	3.78×10^{-6}	3.47×10^{-6}

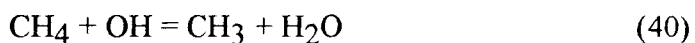
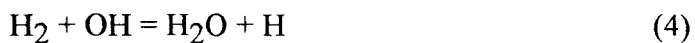
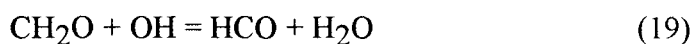
Tableau V.12.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de l'atome d'oxygène dans les différentes flammes.

3. Cas du radical hydroxyle OH (Figure V.21. et Tableau V.13.).

Dans la flamme de méthane, le radical hydroxyle est formé suivant les réactions



et consommé par les réactions



Lors de l'ajout de CH_3Cl , CH_2Cl_2 ou CHCl_3 , la réaction de consommation du radical hydroxyle par HCl vient s'ajouter au schéma cinétique précédent



Cette réaction est alors en compétition avec la réaction d'oxydation du méthane $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (40) qui diminue d'un facteur deux dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

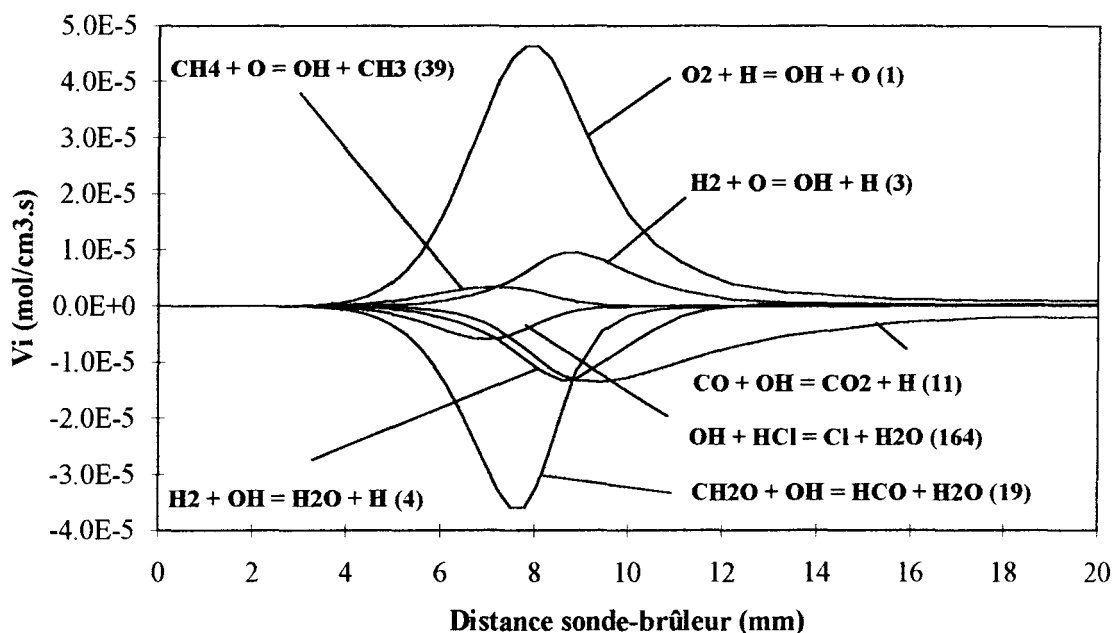
Flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 

Figure V.21.: Evolution des V_i relatives à OH en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Formation de OH

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(1) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	5.23×10^{-5}	4.48×10^{-5}	4.65×10^{-5}	4.64×10^{-5}
(3) $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$	1.25×10^{-5}	1.07×10^{-5}	1.04×10^{-5}	9.53×10^{-6}
(39) $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	6.27×10^{-6}	4.10×10^{-6}	3.78×10^{-6}	3.47×10^{-6}

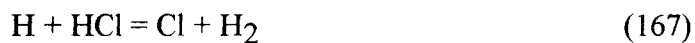
Consommation de OH

Réactions	CH_4	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$
(4) $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2.09×10^{-5}	1.64×10^{-5}	1.53×10^{-5}	1.33×10^{-5}
(11) $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	1.42×10^{-5}	1.28×10^{-5}	1.33×10^{-5}	1.36×10^{-5}
(19) $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.74×10^{-5}	3.28×10^{-5}	3.58×10^{-5}	3.59×10^{-6}
(40) $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.00×10^{-5}	6.69×10^{-6}	6.27×10^{-6}	5.87×10^{-6}
(164) $\text{OH} + \text{HCl} = \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	-	3.91×10^{-6}	6.06×10^{-6}	1.33×10^{-5}

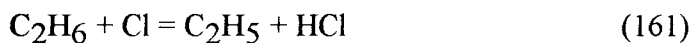
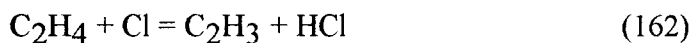
Tableau V.13.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation du radical hydroxyle OH dans les différentes flammes.

4. Cas de l'atome de chlore Cl (Figure V.22 et Tableau V.14.).

Le profil de l'atome de chlore s'explique par une compétition entre les réactions de formation



et de consommation



L'atome de chlore Cl est le produit de la consommation de H, O et OH par HCl. Aussitôt formé, l'atome de chlore Cl attaque CH₄ ou les composés hydrocarbonés intermédiaires en C₂, tels que C₂H₆ et C₂H₄, pour former à nouveau le chlorure d'hydrogène HCl. On a ainsi un équilibre entre Cl et HCl qui s'établit.

Flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂

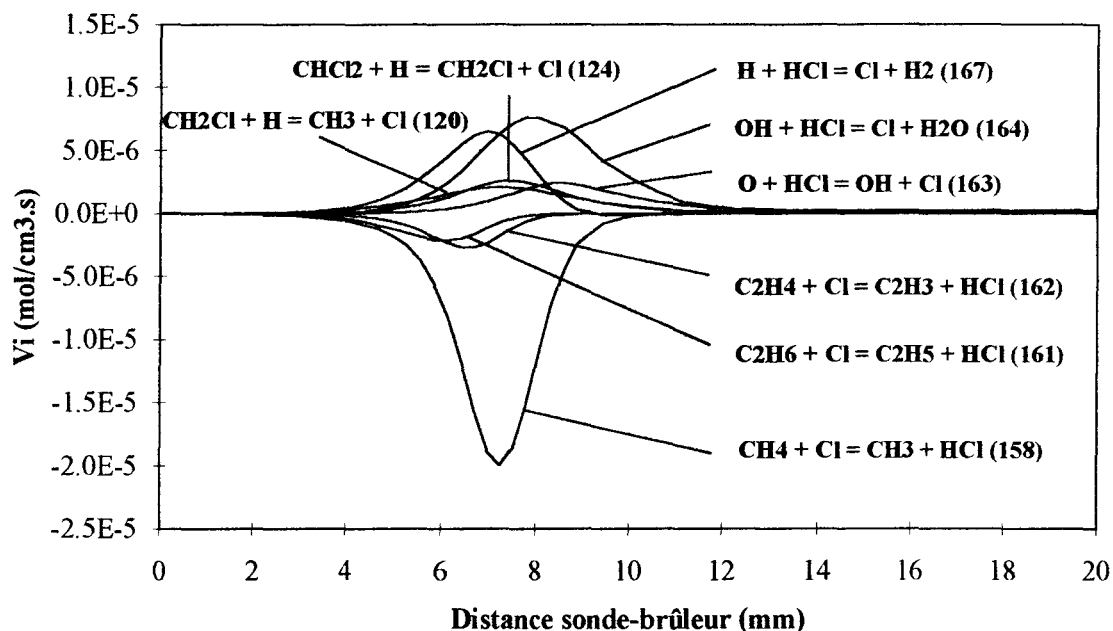


Figure V.22.: Evolution des V_i relatives à Cl en fonction de la distance sonde-brûleur dans la flamme CH₄/1%CHCl₃/O₂/N₂.

Formation de Cl

Réactions	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(120) CH ₂ Cl + H = CH ₃ + Cl	1.78×10^{-6}	2.62×10^{-6}	2.62×10^{-6}
(124) CHCl ₂ + H = CH ₂ Cl + Cl	1.50×10^{-8}	2.44×10^{-6}	2.10×10^{-6}
(163) O + HCl = OH + Cl	1.10×10^{-6}	1.78×10^{-6}	2.40×10^{-6}
(164) OH + HCl = H ₂ O + Cl	3.90×10^{-6}	6.06×10^{-6}	7.60×10^{-6}
(167) H + HCl = H ₂ + Cl	4.00×10^{-6}	5.38×10^{-6}	6.50×10^{-6}

Consommation de Cl

Réactions	CH ₄ /1%CH ₃ Cl	CH ₄ /1%CH ₂ Cl ₂	CH ₄ /1%CHCl ₃
(158) CH ₄ + Cl = CH ₃ + HCl	8.30×10^{-6}	1.55×10^{-5}	2.00×10^{-5}
(161) C ₂ H ₄ + Cl = C ₂ H ₃ + HCl	1.61×10^{-6}	2.04×10^{-6}	2.10×10^{-6}
(162) C ₂ H ₆ + Cl = C ₂ H ₅ + HCl	1.90×10^{-6}	2.68×10^{-6}	2.70×10^{-6}

Tableau V.14.: Vitesses globales maximales des réactions principales de formation et de consommation de l'atome de chlore Cl dans les différentes flammes.

CONCLUSION.

L'analyse des chemins réactionnels principaux du mécanisme a permis de dégager les schémas de combustion du méthane et des mélanges stoechiométriques $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{CH}_4/1\%\text{CHCl}_3$. Les schémas cinétiques correspondants sont présentés sur les figures V.23. à V.26.; les flèches mettent en évidence l'importance du chemin réactionnel considéré; les espèces détectées expérimentalement sont encadrées.

La première étape de la dégradation thermique du méthane conduit à la formation du radical méthyle CH_3 qui est ensuite oxydé suivant la voie en C1 pour former CH_2O , HCO , CO et CO_2 . La présence des composés chlorés dans la flamme crée une nouvelle voie d'oxydation $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ qui devient prépondérante.

La décomposition et l'oxydation de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 conduisent à la formation des radicaux CH_2Cl , CHCl_2 , CCl_3 (non mesurés avec nos techniques expérimentales). Leur recombinaison avec CH_3 conduit finalement à la production d'intermédiaires hydrocarbonés en C2 tels que C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 et C_2H_2 ce qui a pour effet de promouvoir la voie secondaire d'oxydation en C2 du méthane. Les radicaux organochlorés se recombinent également entre eux pour créer la voie d'oxydation des C2 chlorés qui conduit aux intermédiaires $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl et C_2HCl_3 . La voie d'oxydation des C1 chlorés conduit à la formation des intermédiaires CH_3Cl et CH_2Cl_2 (selon la flamme: $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ respectivement) principalement par addition d'hydrogène ou de chlore sur les radicaux CH_2Cl et CHCl_2 .

La voie secondaire d'oxydation des hydrocarbures en C3 qui conduit au propène C_3H_6 est renforcée par la réaction de recombinaison entre C_2H_5 et CH_2Cl lorsque le dérivé chloré est dégradé.

La voie d'oxydation en C4, mise en évidence expérimentalement, n'est pas prise en compte dans notre modèle cinétique.

Les chimies du chlorure d'hydrogène HCl et de l'atome de chlore sont étroitement liées. HCl est formé dans le front de flamme principalement selon la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ puis consommé par les radicaux H , O et OH pour conduire à l'atome de chlore; ces dernières réactions privent le milieu en espèces réactives, notamment H , et inhibent la combustion du méthane. Dans les gaz brûlés, on a un équilibre entre HCl et Cl qui s'établit.

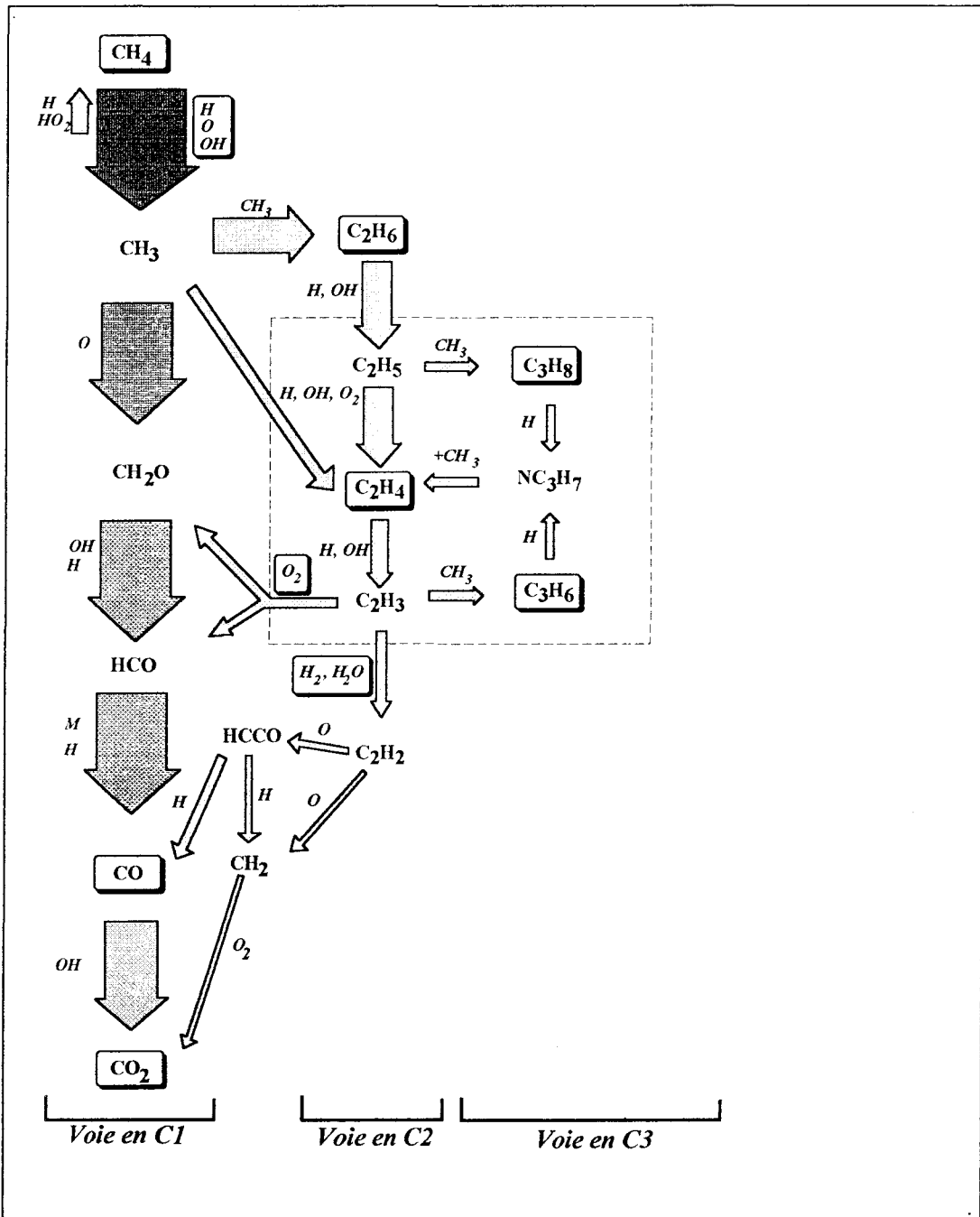


Figure V.23.: Schéma réactionnel de combustion du méthane ($\phi = 1,016$).

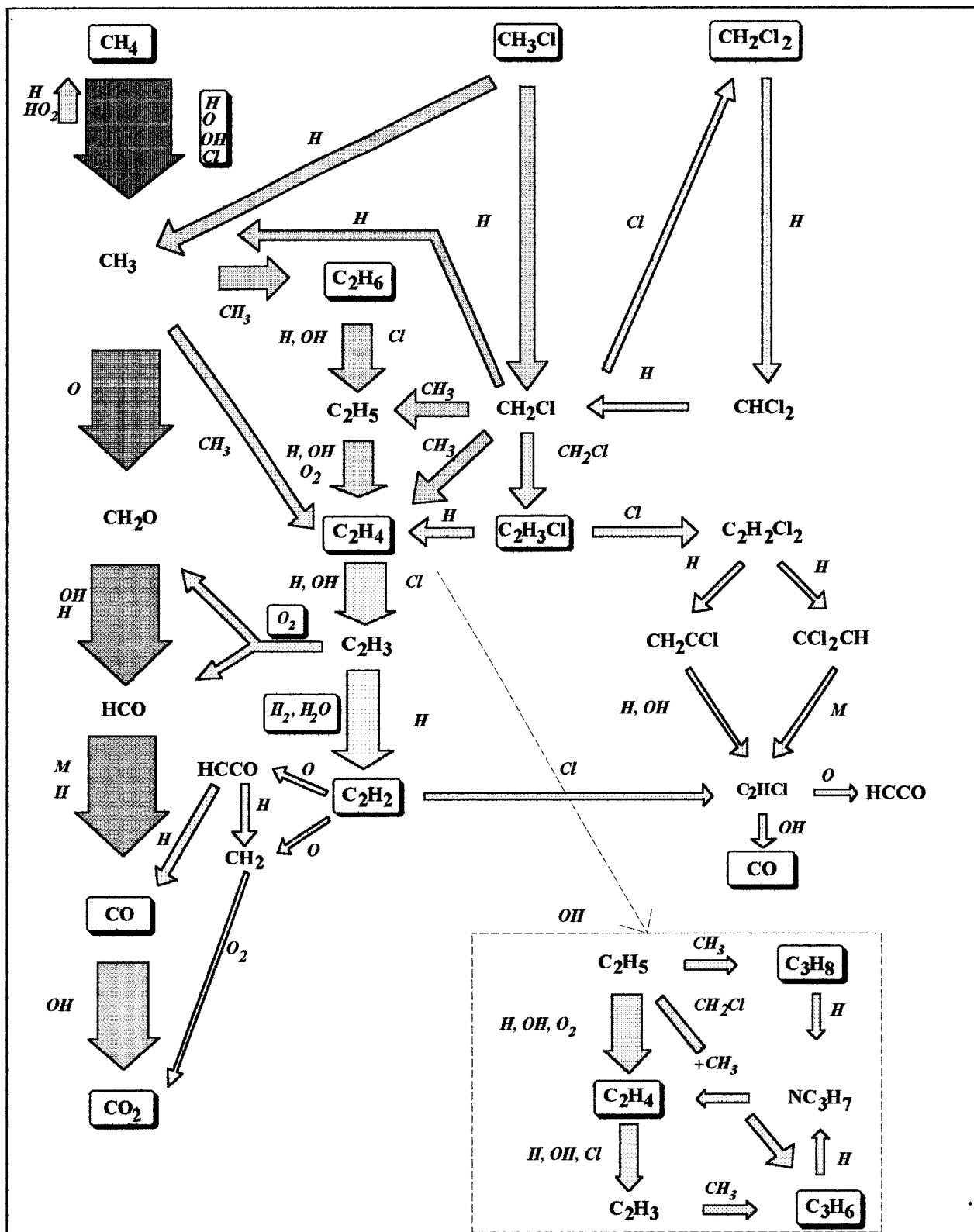


Figure V.24.: Schéma réactionnel de combustion du mélange $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 1,016$).

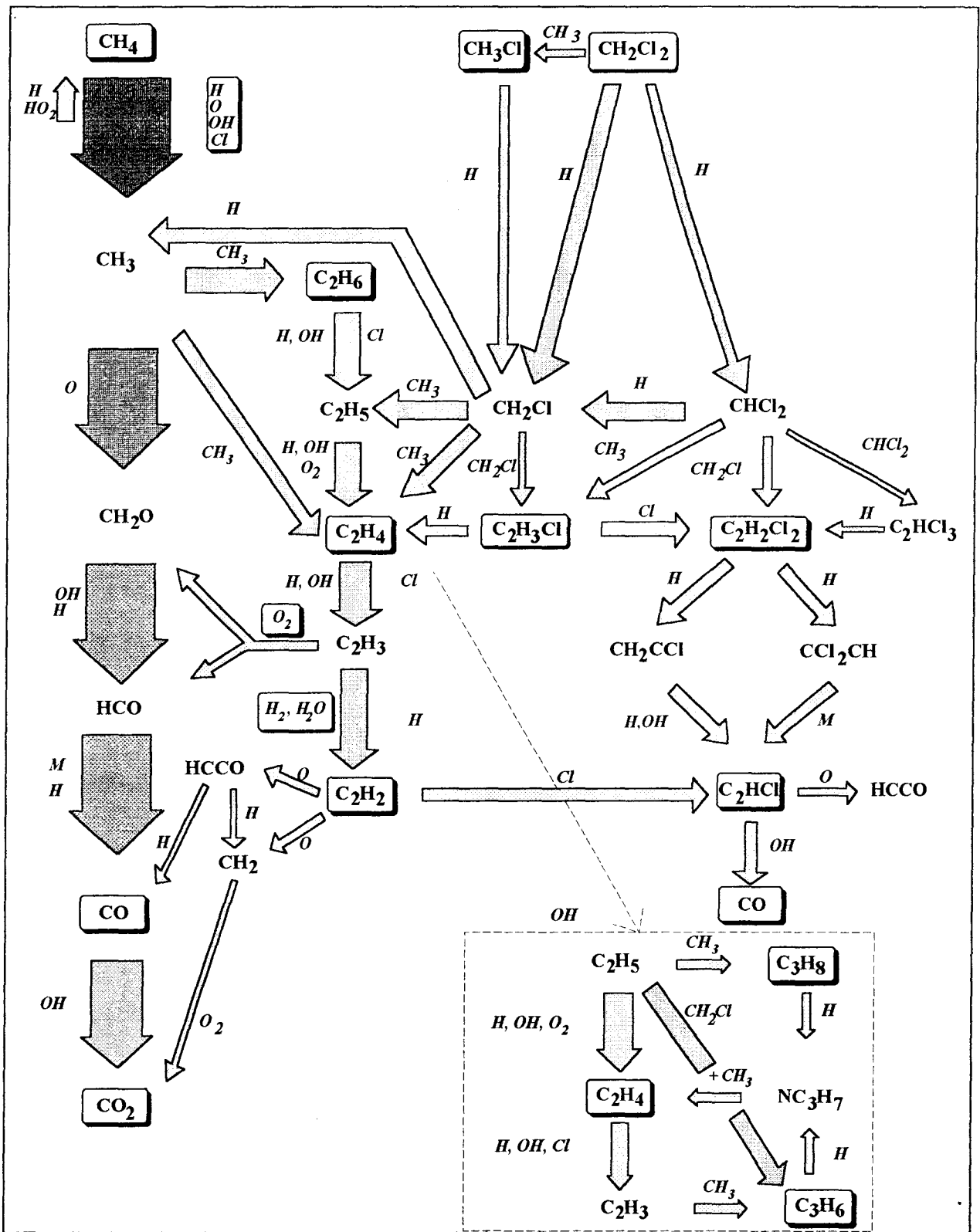


Figure V.25.: Schéma réactionnel de combustion du mélange $\text{CH}_4/1\%\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 1,016$).

CHAPITRE VI

Fluorescence Induite

par Laser

Mesure de O, OH, NO,

CH et CCl.